

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

кандидат геолого-минералогических наук, ст. н. с.

Коптев-Дворников Евгений Владимирович

Москва

2023

Введение.	3
Глава 1. Проблемы моделирования дифференциации магм.	9
Глава 2. Вывод термобарометров – композитометров для породообразующих минералов.	15
Определение композитометра и выбор вида уравнений, его описывающих.	15
Принципы формирования выборок экспериментальных данных	19
Способы вывода систем уравнений композитометров и оценки их достоверности.	25
Ликвидусный композитометр оливин – расплав.	30
Ликвидусный композитометр плагиоклаз – расплав.	39
Ликвидусный композитометр авгит – расплав.	48
Ликвидусный композитометр ортопироксен – расплав.	58
Ликвидусный композитометр пижонит – расплав.	66
Глава 3. Разработка алгоритма решения задачи равновесия расплав — твёрдые фазы для многокомпонентной системы с минералами — твёрдыми растворами.	77
Глава 4. Верификация программы КриМинал и набора композитометров на экспериментальных сериях	87
Глава 5. Моделирование равновесной и фракционной кристаллизации материнских магм дифференцированных интрузивов.	114
Описание объектов, использованных для верификации.	114
Результаты моделирования и их обсуждение.	117
Заключение	125
Литература:	126

Введение.

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; Vyckova и др., 2019]. **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.

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 (программа 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, с другой стороны 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 содержание 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. 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 в разрезах интрузивов хромитовой, титаномагнетитовой и малосульфидной минерализации [Арьяева, Коптев-Дворников, Бычков, 2016; Арьяева, Коптев-Дворников, Бычков, 2018; Коптев-Дворников, Арьяева, Бычков, 2012].

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 С++ 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 т.п.

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

Использованные в работе аббревиатуры названий минералов и миналов.

В работе используются предложенные Whitney и Evans [Whitney, Evans, 2010] аббревиатуры названий минералов и миналов.

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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Системы показательных уравнений (композитометры), разработанные для оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена, пижонита, вкуче 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).

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 их температур ликвидуса 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 16 журнальных статьях, 9 из которых в журналах рекомендованных АК МГУ (Вестник МГУ 2016, 2018, 2019; Вестник СПбГУ 2013; Геохимия 2012, 2019; Петрология 2012, 2019, 2022). Результаты исследований обсуждались и докладывались 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, 2011), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 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.

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.

Глава 1. Проблемы моделирования дифференциации магм.

За последнее столетие было выдвинуто огромное количество в разной степени обоснованных гипотез для объяснения происхождения наблюдаемого разнообразия изверженных горных пород [Боуэн, 1934; Дэли, 1936; Иншин, 1972; Тернер, Ферхуген, 1961]. С методологической точки зрения большинство этих гипотез являются концептуальными (понятийными) моделями [Крамбейн, Кауфман, Мак-Кемон, 1973]. В то время как следствия понятийных моделей неизбежно предположительны, а нередко и субъективны, анализ теоретических моделей, в основе которых лежат объективные законы, приводит к однозначным и строгим выводам. Само обилие гипотез говорит о невозможности решения вопроса в рамках понятийных моделей. Выходом из этой ситуации является создание количественных моделей.

Существует два способа количественного моделирования. Один из них, физический, предполагает в лабораторных условиях воспроизведение комплекса процессов и свойств понятийной модели. Необходимым условием для корректного приложения результатов такого моделирования к природным объектам является учёт требований теории подобия [Дьяконов, 1956; Ярошевский, Коптев-Дворников, 2000]. Для соблюдения принципа подобия необходимо в явном виде записать законы включённых в модель процессов [Френкель, 1995].

Другой способ – математическое моделирование, состоит в совместном решении системы уравнений, описывающих законы моделируемых процессов. Учитывая, что корректная интерпретация результатов физического моделирования требует явного математического выражения законов включённых в модель процессов, математическое моделирование имеет очевидные преимущества перед физическим в том случае, если имеется аппарат для решения систем соответствующих уравнений.

Необходимым требованием к количественному моделированию является возможность проверки результатов моделирования на природных объектах. В нашей группе традиционными объектами для верификации динамических моделей являются дифференцированные интрузивы, в особенности крупные расслоенные мафит-ультрамафитовые комплексы. Параметрами для верификации являются такие количественные характеристики, как пространственное положение и объёмы дифференциатов, характер границ между ними, закономерности распределения химических элементов и т.п. Отсюда следует, что результаты моделирования

должны быть привязаны к пространственным координатам, что в свою очередь влечёт необходимость включения в модель координаты времени. Следовательно, модельные построения должны носить характер динамических моделей.

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.

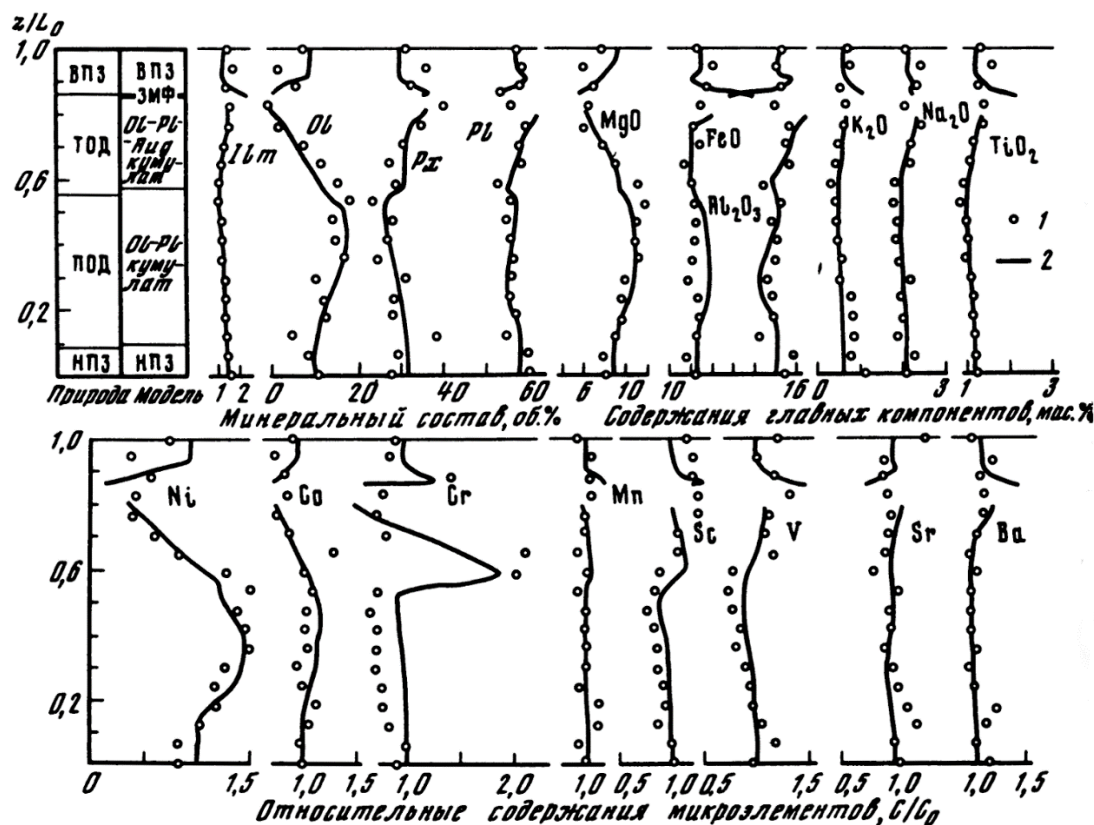


Рис. 1.1. Сопоставление наблюдаемых и модельных петролого-геохимических характеристик Кузьмовского силла (по [Френкель и др., 1988]). 1 – природный объект, 2 – модельный объект; ВПЗ – верхняя приконтактовая зона, НПЗ – нижняя приконтактовая зона, ПОД – пойкилоофитовые долериты, ТОД – такситоофитовые долериты, ЗМФ – зона максимального фракционирования

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 Вилуйского (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 [Болыховская, 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.

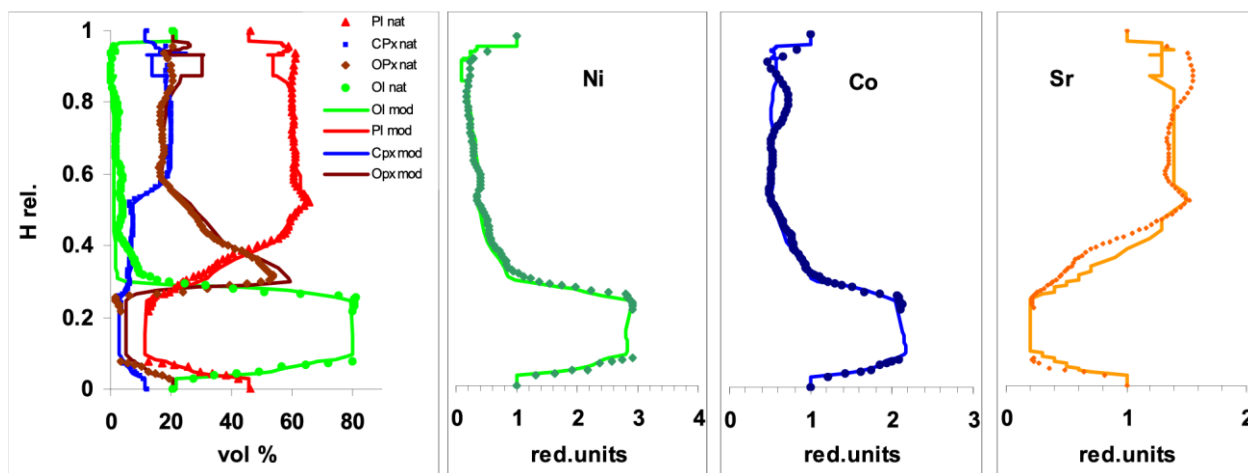


Рис. 1.2. Распределение содержаний минералов (в об.%) и Ni, Co и Sr в геологическом разрезе Киваккского интрузива (точки) и результат расчёта по конвекционно-кумуляционной модели (линии). *H rel.* – относительная высота в разрезе. *red. units* – приведённые единицы. (по [Bychkova и др., 2019])

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. В природных объектах исходное распределения содержаний часто осложнено относительно мелкомасштабными вариациями. Пример таких вариаций приведён на рисунке 1.3.

Таким образом, в следствии ограничений алгоритма программного комплекса КОМАГМАТ, сегодня нет программных средств, позволяющих моделировать формирование контрастной расслоенности.

Учитывая доказанность реалистичности конвекционно-кумуляционного механизма магматической эволюции, актуальной проблемой остаётся механизм формирования контрастной расслоенности (ритмичности) и сопряжённой с ней рудной минерализации. Эта проблема может быть решена на пути построения математических моделей более сложных вариантов динамики внутрикамерных процессов теплопереноса, что предполагает переход к использованию пространственно-временного сеточного разбиения. Отсюда следует

необходимость разработки нового алгоритма. Из опыта эксплуатации программного комплекса КОМАГМАТ ясно, что этот алгоритм целесообразно сформировать из двух блоков: термодинамического и динамического.

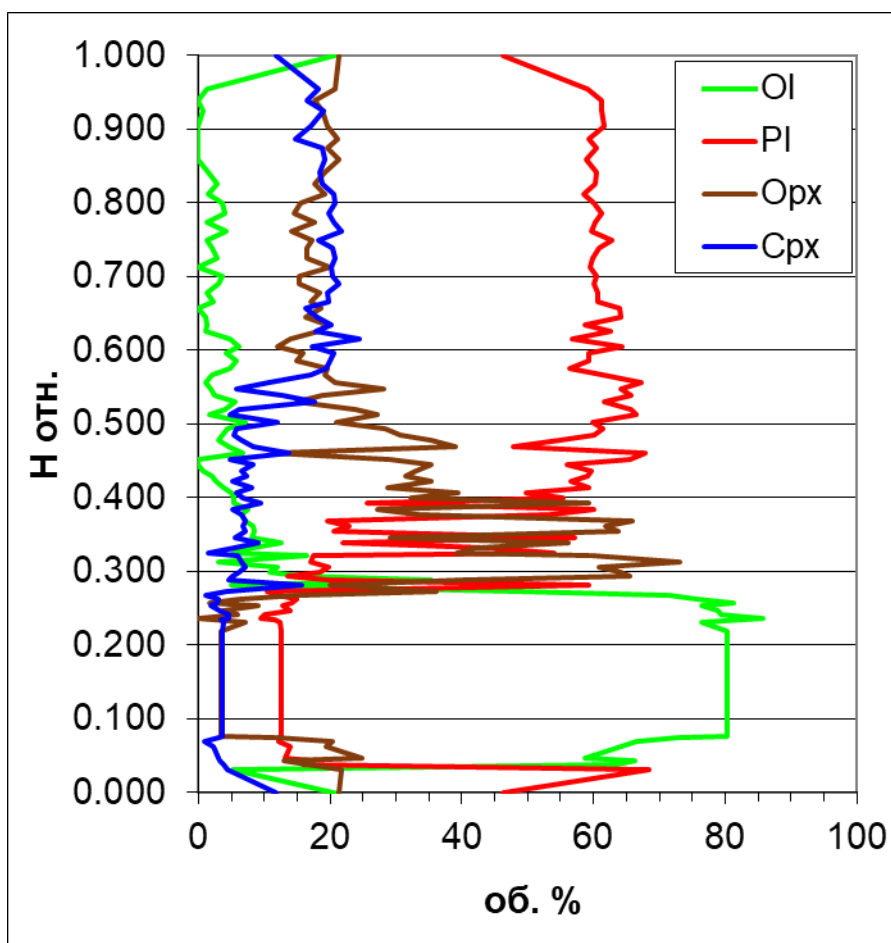


Рис. 1.3. Несглаженное распределение нормативных содержаний минералов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива. По данным [Коптев-Дворников и др., 2001].

В термодинамическом блоке решается задача поиска гетерофазного равновесия в зависимости от состава, давления, летучести кислорода и теплосодержания системы. Результаты этих расчётов (температура магмы, набор, количества и составы равновесных фаз) передаются в динамический блок, в котором рассчитываются диффузионные и конвективные потоки тепла и вещества.

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].

Опыт программирования показывает, что адаптация существующего кода к потребностям нового программного обеспечения зачастую оказывается сложнее и трудозатратнее, чем создание новой программы. Трудности адаптации существующих программ к разрабатываемому динамическому блоку заставили нас в качестве первой цели рассматривать разработку термодинамического блока, пригодного для решения задачи равновесия в широком диапазоне условий (составов систем, температур, давлений, летучести кислорода) и не накапливающего ошибку в процессе счёта. Кроме того, разрабатываемый алгоритм должен быть пригоден для построения различных моделей динамики магматических процессов.

Основой любого термодинамического блока является набор уравнений, описывающих равновесие между твёрдыми и жидкими фазами, сосуществующими в моделируемых системах. Для систем, представляющих петрологический интерес, такие наборы уравнений традиционно называются ликвидусными термобарометрами-композициметрами.

Таким образом разработка термодинамического блока сводится к формулировке алгоритма решения задачи равновесия и разработке набора ликвидусных термобарометров, которые мы предлагаем называть композициметрами.

Выводы по главе:

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 породообразующих минералов.

Определение композитометра и выбор вида уравнений, его описывающих.

Основой термодинамического блока новой численной модели динамики формирования интрузивов является набор термобарометров-композитометров для тех 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., 2013а; Ariskin, Barmina, 1999; Li, Ripley, 2009]).

История разработки основ термодинамического описания равновесий минерал-силикатный расплав достаточно полно изложена в монографии [Арискин, Бармина, 2000]. Первые уравнения, описывающие эти равновесия, получены в 70-х годах XX века П.Л. Рёдером, Е. Эмсли, М.Дж. Дрейком, Р.Л. Нильсеном и другими (см. [Арискин, Бармина, 2000] с. 30) путём статистической обработки закалочных экспериментов. Это простые уравнения регрессии вида:

$$\log K_i^j = A_i^j/T + B_i^j \quad (2.1)$$

или

$$\ln K_m^j = A_m^j/T + B_m^j \quad (2.1a)$$

где K_i^j – мольный коэффициент распределения i -го компонента расплава между j -минералом и силикатной жидкостью; K_m^j – константа равновесия реакции кристаллизации минерала m твёрдого раствора минерала j ; T – абсолютная температура; A_i^j , B_i^j , A_m^j и B_m^j – коэффициенты и константы, получаемые в результате статистической обработки, соответственно. Следовательно, равновесие минерал – расплав определяется системой из m таких уравнений. Эти уравнения получили название *геотермометров минерал – расплав*.

В то же время для гетерофазной реакции закон действующих масс принимает вид:

$$K_m^j = a_m^j / \prod_{i=1}^n (a_i^l)^{\nu_{i,m}}, \quad (2.2)$$

где a_m^j – активность минала m в минерале j ; $(a_i^l)^{v_{i,m}}$ – активность в расплаве компонента i в степени стехиометрического коэффициента $v_{i,m}$ в реакции образования минала m .

В программе КОМАГМАТ в качестве оценки активности a_m^j минала m в минерале j принята X_m^j – мольная доля минала m в минерале j ; активность a_i^l в расплаве компонента i вычисляется согласно двухрешёточной модели расплава Р.Л. Нильсена и соавторов [Nielsen, Drake, 1979; Nielsen, Dungan, 1983]. Этот подход в процессе применения для решения петролого-геохимических задач доказал свою эффективность и в наших вычислениях мы также использовали это приближение.

Для членов экспериментальной выборки, в которой величины мольных долей минала m в минерале j поставлены в соответствие с температурой и составом сосуществующих расплавов, по уравнению (2.2) рассчитываются значения K_m^j , подставляются в уравнение (2.1) и методом наименьших квадратов вычисляются параметры линейной регрессии A_m^j и B_m^j в уравнении (2.1). Именно таков общепринятый сегодня метод определения этих параметров.

После подстановки уравнения (2.2) в левую часть уравнения (2.1) получаем выражение для логарифма содержания минала в минерале в зависимости от температуры и состава расплава:

$$\ln X_m^j = A_m^j / T + B_m^j + \sum_{i=1}^n v_{i,m} \ln a_i^l. \quad (2.3)$$

Потенцирование этой величины даёт значение концентрации минала в твёрдой фазе. Принимая во внимание термодинамическую природу зависимости фазовых равновесий от давления, А.А. Арискин с соавторами [Арискин, Бармина, 1990; Арискин, Цехоня, Френкель, 1991] учли влияние давления на константу равновесия реакции кристаллизации в следующем соотношении:

$$\ln K_m^j = (A_m^j + \beta_m^j P) / T + B_m^j \quad (2.4)$$

где β_m^j – коэффициент, подобранный для каждого минала (см. [Арискин, Бармина, 2000], с. 111); P – давление, выраженное в килобарах. В настоящее время для обозначения систем этих уравнений для каждой фазы используется термин ликвидусные термобарометры, однако, поскольку фактически эти системы уравнений описывают зависимость состава минерала от

температуры, давления и состава расплава, правильнее их было бы называть *ликвидусными композитометрами*.

Уравнение для логарифма мольной доли минала приобретает вид:

$$\ln X_m^j = (A_m^j + \beta_m^j P) / T + B_m^j + \sum_{i=1}^n \nu_{i,m} \ln a_i^l. \quad (2.5)$$

Системы уравнений вида (2.5) составляют термодинамическую основу программного комплекса КОМАГМАТ, позволяющего рассчитывать составы твёрдых фаз, равновесных с расплавом.

Как уже упоминалось, композитометры в таком виде удовлетворительно воспроизводят состав твёрдых фаз, как правило, в ограниченном диапазоне составов расплавов, причём при обработке широких по составу выборок на графиках в координатах $\ln K - 1/T$ иногда возникают субпараллельные цепочки точек, что свидетельствует о зависимости константы равновесия в уравнениях (2.1)–(2.4) от состава расплава и летучести кислорода. После рассмотрения более 10 вариантов учёта состава системы при расчёте константы равновесия (в качестве критерия качества зависимости использовалось решение обратной задачи на калибровочной выборке) автором был выбран следующий вид уравнения зависимости константы равновесия минала m в составе фазы j с расплавом [Коптев-Дворников, Бычков, 2007]:

$$\ln K_m^j = \frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln \left(\frac{X_{Al}^l}{X_{Si}^l} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l, \quad (2.6)$$

где f_{O_2} – летучесть кислорода, бар; $W = \ln \left[(X_{Na}^l + X_K^l) X_{Al}^l / (X_{Si}^l)^2 \right]$; 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; D_m^j , E_m^j , F_m^j , $J_{m,i}^j$, – коэффициенты при соответствующих

переменных. Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих параметров:

$$A_m^j \sim \Delta H_m^j / R,$$

$$\beta_m^j \sim -\Delta V_m^j / R,$$

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

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 (2.6) следует выражение для логарифма мольной доли минала в минерале:

$$\ln X_m^j = (A_m^j + \beta_m^j P) / T + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln (X_{Al}^l / X_{Si}^l) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l + \sum_{i=1}^n \nu_{m,i} \ln a_i^l \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) получаем выражение для вычисления содержания минала m в минерале j :

$$X_m^j = \exp \left[\frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln \left(\frac{X_{Al}^l}{X_{Si}^l} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l + \sum_{i=1}^n \nu_{m,i} \ln a_i^l \right]. \quad (2.8)$$

Именно уравнения вида (2.8) использовались в этой работе при описании гетерофазных равновесий в силикатных системах.

Значения коэффициентов и константы в уравнениях (2.7 – 2.8) могут быть найдены путём статистической обработки (оптимизации) методами многомерной статистики выборки результатов (температуры, давления, летучести кислорода, составы сосуществующих фаз, включая стекло) закалочных экспериментов.

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

$$X_m = aX_m'^2 + bX_m' + c, \quad (2.9)$$

где X'_m — содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (2.8), a , b и c — коэффициенты в уравнении тренда зависимости между экспериментальными и расчётными содержаниями минала. Пример применения уравнения (2.9) показан на рисунке 2.1

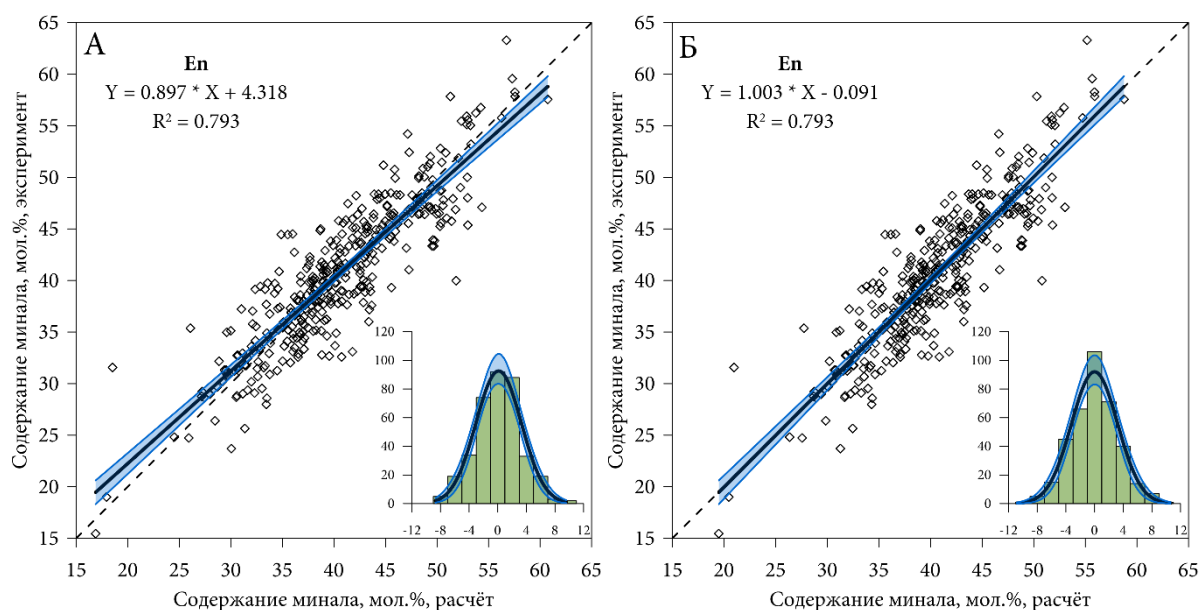


Рис. 2.1. Пример использования уравнения (2.9) для улучшения корреляции между расчётными и экспериментальными содержаниями энстатитового минала в авгите. А – после оптимизации уравнения (2.8); Б – после применения уравнения (2.9). (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Таким образом, для разработки системы уравнений ликвидусного композитометра для каждого минерала необходимо решить следующие задачи:

1. Создать выборки равновесных экспериментальных данных;
2. Обработать методами многомерной статистики полученные выборки для получения значений коэффициентов и констант в композитометрах;
3. Верифицировать воспроизведение экспериментальных температур ликвидуса в разрабатываемой программе.

Принципы формирования выборок экспериментальных данных

В настоящее время прослеживаются два подхода к формированию выборок в магматической геохимии. Первый заключается в сборе максимального числа экспериментальных точек из доступных публикаций и баз данных (см., например [Коптев-Дворников, Бычков, 2019b; Putirka, 2008]). Последователи этого подхода исходят из идеи, что закономерные результаты в большой выборке будут воспроизводиться, а погрешности в работах разных авторов будут носить случайный характер и от них можно будет избавиться статистическими методами. Второй

подразумевает ограничение используемых данных только теми работами, которые не вызывают сомнений в их высоком качестве на основе известных петрологических критериев (коэффициенты обмена, продолжительность опытов и др.) у автора исследования (см., например [Арискин, Бармина, 2000; Almeev и др., 2012]).

Первый подход позволяет, с одной стороны, добиться большой статистической надёжности полученных уравнений, характеризующейся узкими доверительными интервалами на заданном уровне значимости. С другой стороны, если в большой выборке значительное количество результатов будет содержать систематические погрешности измерений тех или иных параметров, это может привести к искажению модельных пропорций кристаллизации и соответствующих траекторий фракционирования магмы.

Второй подход предъявляет высокие требования к квалификации и эрудиции исследователя, поскольку основывается на субъективных оценках качества тех или иных работ.

Автор задался целью объединить сильные стороны обоих подходов. Для этого была сформирована выборка экспериментов повышенной надёжности, содержащая результаты доступных автору закалочных опытов, прошедших многоступенчатый отбор по объективным критериям. То есть, с одной стороны, эта выборка содержит максимальное число проверенных экспериментов, с другой стороны, исключён субъективизм при формировании выборки.

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 был измерен состав расплава, температура, давление и контролировалась летучесть кислорода. В связи с тем, что для расчёта активности компонентов в силикатном расплаве используется модель силикатной жидкости Р.Л. Нильсена и соавторов [Nielsen, Drake, 1979; Nielsen, Dungan, 1983], составы расплавов в выборке проверяли на положительное значение $X_{\text{AlO}_{1,5}}^I - X_{\text{NaO}_{0,5}}^I - X_{\text{KO}_{0,5}}^I$, где X_i^I — мольная доля i -го компонента в расплаве. Мы решили начать наши работы по описанию термодинамики равновесий минерал – расплав в безводных условиях. Несмотря на номинально безводные условия проведения, в некоторых экспериментах были обнаружены водосодержащие минералы, такие как слюда и амфибол (см., например [Shi, 1993]).

Эти эксперименты были удалены. Поскольку нас интересует равновесие минерал-расплав в магмах нормальной щёлочности, из выборки были удалены эксперименты, содержащие щелочные минералы: нефелин, лейцит, мелилит, содалит и др. 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. Следует обратить внимание на то, что в ходе пересчёта состава минерала минимизируется сумма квадратов отклонений измеренных содержаний компонентов от рассчитанных исходя из подбираемых концентраций миналов. В общем случае сумма квадратов отклонений отличается от нуля. Наличие остаточного отклонения означает, что пропорции химических элементов в анализе не точно соответствуют стехиометрическим пропорциям в минерале и, соответственно, к несовпадению измеренного и рассчитанного содержания оксидов. Именно это остаточное отклонение и использовалось как мера невязки. Для невязок рассчитывалось стандартное отклонение и удалялись из выборки эксперименты, для которых невязка превышала 3σ . Для всех интересующих нас силикатных минералов эта процедура повторялась до тех пор, пока невязки не перестали превышать 3σ . Остаточные 3σ невязок составили:

Оливин – 0,993

Плагиоклаз – 6,804

Авгит – 2,406

Ортопироксен – 1,869

Пижонит – 0,913.

Относительная большая дисперсия результатов для плагиоклазов свидетельствует о наличии проблем с микронзондовыми анализами этой фазы, чему есть свидетельства в литературе [Fiedrich и др., 2018].

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, которые были выбраны из соображений учёта не только главных, но и второстепенных компонентов. Мы им не придаём кристаллохимического смысла.

Оливин:

- Форстерит (Fo) $MgSi_{0.5}O_2$
- Фаялит (Fa) $FeSi_{0.5}O_2$
- Тефроит (Тер) $MnSi_{0.5}O_2$
- 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

- Энстатит (En) $MgSiO_3$
- Ферросилит (Fs) $FeSiO_3$
- Волластонит (Wo) $CaSiO_3$
- Алал (AlAl) $AlAlO_3$

- Налси (NaAlSi) $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_3$
- Магти (MgTi) MgTiO_3
- Манганпироксен (MnPx) MnSiO_3
- Хромпироксен (CrPx) CrSiO_3

Ортопироксен

- Энстатит (En) MgSiO_3
- Ферросилит (Fs) FeSiO_3
- Волластонит (Wo) CaSiO_3
- Алал (AlAl) AlAlO_3
- Налси (NaAlSi) $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_3$
- Магти (MgTi) MgTiO_3
- Манганпироксен (MnPx) MnSiO_3
- Хромпироксен (CrPx) CrSiO_3

Пижонит

- Энстатит (En) MgSiO_3
- Ферросилит (Fs) FeSiO_3
- Волластонит (Wo) CaSiO_3
- Алал (AlAl) AlAlO_3
- Налси (NaAlSi) $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_3$
- Магти (MgTi) MgTiO_3
- Манганпироксен (MnPx) MnSiO_3
- Хромпироксен (CrPx) CrSiO_3

Такой набор минералов позволяет описать равновесие минерал – расплав не только для главных компонентов, но и для второстепенных. Это важно, поскольку в оливине постоянно обнаруживаются значительные концентрации Ca, Mn и Cr; в плагиоклазе – Mg и Fe; в пироксенах – Al, Na, Ti и Cr.

После пересчёта на минералы появилась возможность проверить соответствие минералов заявленным в базе данных «ИНФОРЭКС» минеральным видам. Для оливина и плагиоклаза такая проверка происходит автоматически при оценке невязок химического состава, так как минералы

других минеральных видов невозможно с небольшими невязками пересчитать на миналы оливина и плагиоклаза. Пироксены же пересчитываются на один и тот же набор миналов и поэтому вполне возможно, что неправильно идентифицированный экспериментатором, но качественно проанализированный пироксен будет пересчитан на миналы с небольшой невязкой. В статье «Номенклатура пироксенов» [Morimoto, 1988] предлагается пироксены с содержанием волластонитового минала менее 5 мол. % считать представителями энстатит-ферросилитового ряда, а поскольку в магматическом процессе эти пироксены кристаллизуются в ромбической сингонии, мы будем их относить к ортопироксенам. Пироксены с содержанием волластонитового минала от 5 до 20 мол. % предлагается считать пижонитом, а с содержаниями более 20 % – авгитом. Исходя из этих рекомендаций мы из выборки для ортопироксенов отбрасывали анализы с содержанием волластонита более 5%, из выборки для пижонитов с содержанием волластонитового минала менее 5% и более 20%, а из выборки для авгитов с содержанием волластонитового минала менее 20%. 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 и соответствия минерала определённому минеральному виду необходимо убедиться в достижении равновесия между минералом и сосуществующим расплавом. Рёдер и Эмсли [Roeder, Emslie, 1970] провели серию экспериментов для определения взаимосвязи состава кристаллизующегося оливина с составом расплава. Они показали, что коэффициент обмена $K_{D(Fe-Mg)}^{ol-liq} = \left[(X_{Fe}^{ol} X_{Mg}^{liq}) / (X_{Mg}^{ol} X_{Fe}^{liq}) \right]$ мало меняется в зависимости от T и состава расплава и приняли его постоянным со значением $0,3 \pm 0,03$. Топлис [Toplis, 2005] показал, что ситуация сложнее и предложил уравнение, описывающее зависимость $K_{D(Fe-Mg)}^{ol-liq}$ от температуры, давления, состава расплава и оливина. Это уравнение хорошо себя зарекомендовало, однако, оно весьма громоздкое, поэтому мы отсылаем заинтересованного читателя к первоисточнику. 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).

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 $A = -1310 \pm 57$ $B = 1,19 \pm 0,08$, 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 плохие эксперименты 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**.

Способы вывода систем уравнений композитометров и оценки их достоверности.

В уравнении (2.7) логарифм мольной доли минала является линейной функцией относительно всех переменных. 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 (2.7) мы оптимизируем логарифмы концентраций миналов, выраженные в виде мольных долей, то есть наибольшими абсолютными значениями обладают минимальные величины. Это вызвано тем, что мольные доли, по определению, меньше единицы, и поэтому чем меньше содержание, тем больше абсолютная величина его (содержания) логарифма. 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. Наглядным подтверждением вышесказанного является результат оптимизации коэффициентов в уравнении, описывающем содержание минала NaAlSi (подробнее смотри в разделе «Ликвидусный композитометр авгит – расплав») в авгите (рисунки 2.2 – 2.4).

На рисунке 2.2 линия тренда, практически совпадает с линией равных значений и точки во всём диапазоне логарифмов концентраций сгруппированы вокруг неё. Однако, если посмотреть на рисунок 2.3, где те же данные представлены в координатах концентраций (что, собственно, нас и интересует), видно не только ухудшение параметров корреляции, но и увеличение разброса точек в области более высоких концентраций. Поэтому мы решили использовать показательное уравнение вида (2.8) и напрямую оптимизировать разницу между экспериментальными и расчётными значениями.

Вид уравнения (2.8) исключает использование аппарата многомерной линейной регрессии, поэтому мы применили надстройку «Поиск решения» в MS Excel, выбрав в качестве метода решения опцию «Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ».

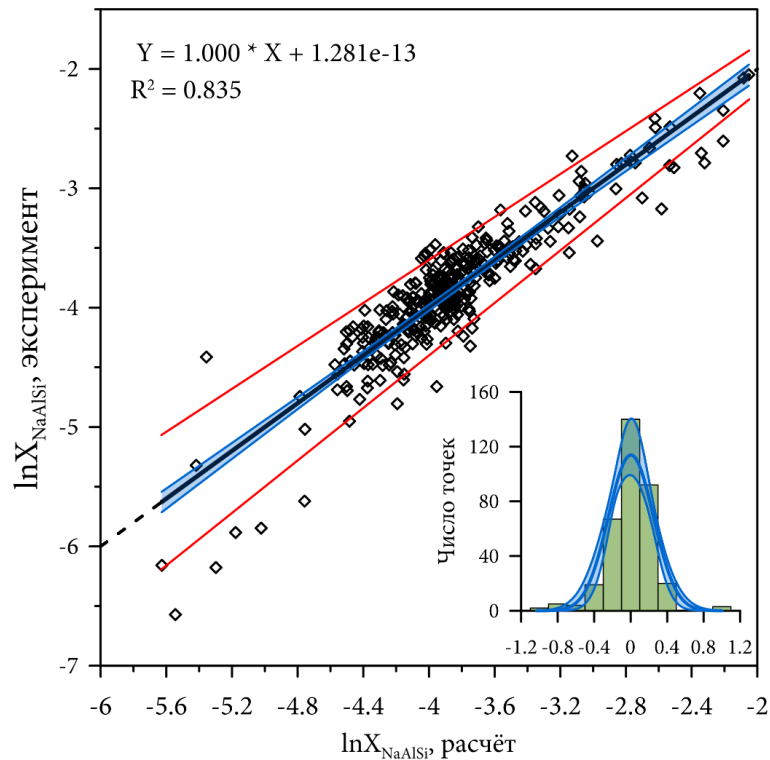


Рис. 2.2. Корреляции между экспериментальными и рассчитанными по оптимизированному уравнению вида (2.7) **натуральными логарифмами** содержаний NaAlSi в авгите. Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений (совпадают). Красные линии — границы ± 10 отн. % от **натуральных логарифмов** содержания NaAlSi . На гистограмме сплошная кривая — линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачная голубая область — доверительный интервал аппроксимации на 95%-ном уровне надёжности.

Результат такой обработки показан на рисунке 2.4. Сравнивая характер расчётного воспроизведения экспериментальных данных очевидно, что параметры уравнения регрессии во втором случае гораздо лучше, причём резко сократился разброс точек в области более высоких концентраций. Это связано с тем, что при таком подходе больший относительный вес приобретают данные с большими концентрациями и в результате сокращается их относительная ошибка. Такое распределение погрешностей предпочтительно для будущего моделирования, поскольку меньшая ошибка в предсказании больших содержаний миналов приведёт к меньшей погрешности в расчёте состава равновесного расплава.

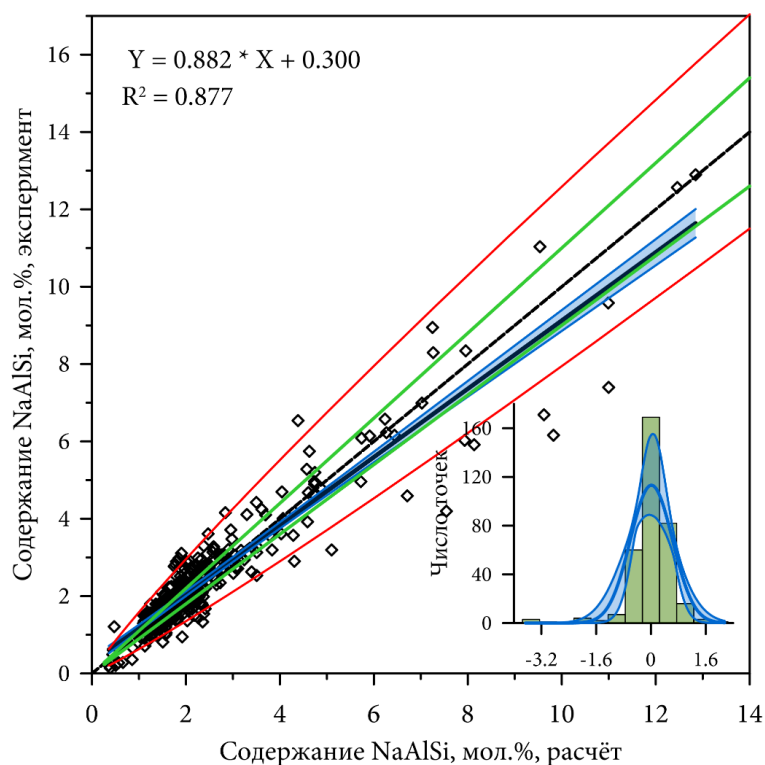


Рис. 2.3. Корреляции между экспериментальными и рассчитанными по оптимизированному уравнению вида (2.7) мольными содержаниями NaAlSi в авгите, полученными потенцированием значений, приведёнными на рис. 2.2. Условные обозначения см. рис. 2.2. Зелёные линии — границы ± 10 отн. % от мольных содержаний NaAlSi.

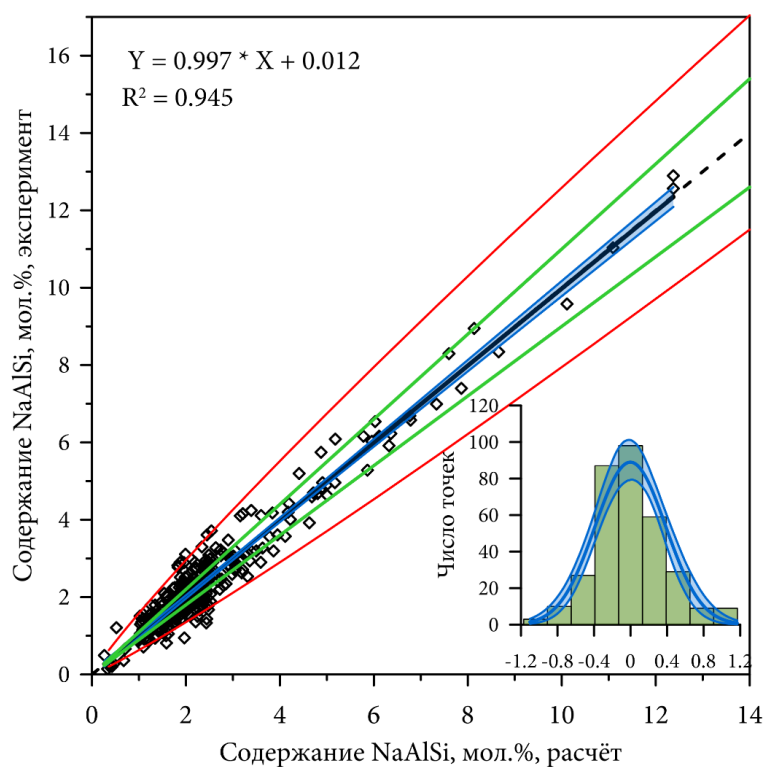


Рис. 2.4. Результат оптимизации (на той же выборке, которая показана на рис 2.2-2.3) показательного уравнения (2.8) в координатах мольных содержаний NaAlSi в авгите. Условные обозначения см. рис. 2.2-2.3.

Наш опыт оптимизации экспериментальных данных уравнениями вида (2.8) демонстрирует, что в большинстве случаев распределение остатков близко к нормальному, например ([Коптев-Дворников, Арьяева, Бычков, 2012; Коптев-Дворников, Бычков, 2019b] и др.). Это подтверждается как формой гистограмм (рис. 2.4), так и критерием согласия. Нормальность распределения остатков позволяет использовать для оценки качества термобарометров хорошо разработанный для этого случая аппарат статистики.

Как правило, для оценки качества оптимизации используется стандартное отклонение остатков (смотри, например [Herzberg, O'Hara, 2002] и многие другие). Однако этот подход не вполне корректен, поскольку стандартное отклонение характеризует среднее отклонение экспериментальной величины от предсказанного уравнением и ничего не говорит об отклонении предсказанной величины от неизвестного истинного значения.

Более верным подходом к оценке качества аппроксимации экспериментальных данных является использование доверительных интервалов. Преимущество доверительных интервалов – их нацеленность, в отличие от стандартного отклонения, не на оценку качества единичного измерения, а на определение (при заданной вероятности) границ отклонения расчетной величины от истинного значения. Полезные свойства доверительных интервалов заключаются в возможности их определения для зависимостей (в случае нормального распределения остатков) и возможности их сужения путем увеличения числа измерений. Наглядным примером этих преимуществ служит рисунок 2.4. За счёт большого размера выборки ширина доверительного коридора существенно уже $\pm\sigma$ во всём диапазоне экспериментальных значений.

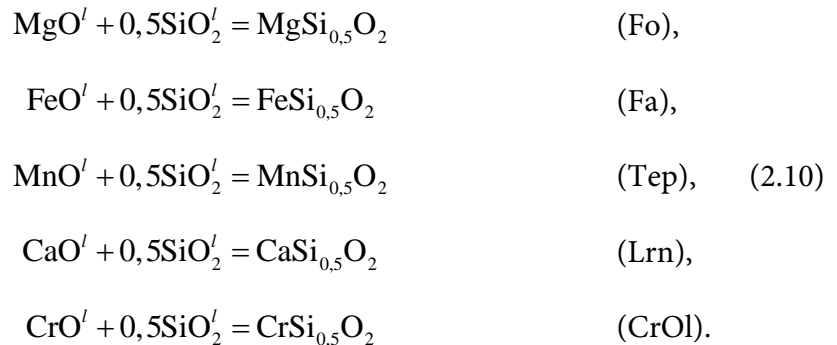
Полученные путём статистической обработки экспериментальных данных параметры уравнений вида (2.8) предназначены для расчёта состава минералов в равновесии с силикатными расплавами известного состава. Это можно сделать с помощью разработанной автором диссертации программы КриМинал [Бычков, Коптев-Дворников, 2005; Bychkov, Koptev-Dvornikov, 2014] и использовать результаты расчётов для оценки качества оптимизации. Изложение структуры и принципов построения алгоритма программы КриМинал приведено в главе 3.

Таким образом предлагается последовательность действий, которая должна сократить риски влияния аналитических и экспериментальных погрешностей и позволить сформировать выборку экспериментальных данных повышенной надёжности. Опираясь на наш опыт, целесообразно перейти от оптимизации логарифмов концентраций к оптимизации реальных значений и использовать доверительные интервалы в качестве оценки достоверности полученной аппроксимации.

Ликвидусный композитометр оливин – расплав.

Традиционно состав оливинов пересчитывают на два минала – форстеритовый $MgSi_{0,5}O_2$ (Fo) и фаялитовый $FeSi_{0,5}O_2$ (Fa). Однако как в природных образцах, так и в экспериментальных оливинах, микронзондовый анализ обнаруживает присутствие MnO , CaO и Cr_2O_3 в количестве до нескольких процентов. В связи с этим составы оливинов пересчитывались на 5 миналов – форстеритовый $MgSi_{0,5}O_2$ (Fo), фаялитовый $FeSi_{0,5}O_2$ (Fa), тефроитовый $MnSi_{0,5}O_2$ (Tep), ларнитовый $CaSi_{0,5}O_2$ (Lrn), а также хромоливиновый $CrSi_{0,5}O_2$ (CrOl).

Образование вышеперечисленных миналов из расплава происходит в результате следующих гетерофазных реакций:



Из вида уравнения (2.8) и реакций (2.10) следуют выражения для расчета содержаний оливиновых миналов.

$$\begin{aligned}
 X_{Fo} &= \exp \left[\frac{A_{Fo} + \beta_{Fo}P}{T} + B_{Fo} + D_{Fo} \lg f_{O_2} + E_{Fo} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{Fo,i} X_i^l + \ln a_{MgO}^l + 0,5 \ln a_{SiO_2}^l \right], \\
 X_{Fa} &= \exp \left[\frac{A_{Fa} + \beta_{Fa}P}{T} + B_{Fa} + D_{Fa} \lg f_{O_2} + E_{Fa} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{Fa,i} X_i^l + \ln a_{FeO}^l + 0,5 \ln a_{SiO_2}^l \right], \\
 X_{Tep} &= \exp \left[\frac{A_{Tep} + \beta_{Tep}P}{T} + B_{Tep} + D_{Tep} \lg f_{O_2} + E_{Tep} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{Tep,i} X_i^l + \ln a_{MnO}^l + 0,5 \ln a_{SiO_2}^l \right],
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

$$X_{Lm} = \exp \left[\frac{A_{Lm} + \beta_{Lm} P}{T} + B_{Lm} + D_{Lm} \lg f_{O_2} + E_{Lm} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{Lm,i} X_i^l + \ln a'_{CaO} + 0,5 \ln a'_{SiO_2} \right],$$

$$X_{CrOl} = \exp \left[\frac{A_{CrOl} + \beta_{CrOl} P}{T} + B_{CrOl} + D_{CrOl} \lg f_{O_2} + E_{CrOl} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{CrOl,i} X_i^l + \ln a'_{CrO} + 0,5 \ln a'_{SiO_2} \right].$$

Как отмечено выше, после прохождения этапов предварительного отбора, в выборке оказалось 673 эксперимента, в продуктах которых сосуществовали оливин и силикатный расплав. После оптимизации и удаления экспериментов, нарушающих нормальность распределения остатков, их число сократилось до 663. Список источников экспериментальных данных приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Список экспериментов в выборке для вывода системы уравнений композитометра оливин–расплав.

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
1	14, 15, 51, 52	[Stolper, 1977]
5	4-6	[Donaldson и др., 1975]
9	4, 5, 7, 8, 10, 14, 15, 18	[Huebner, Lipin, Wiggins, 1976]
13	1, 2	[Grove, Beaty, 1980]
15	7-11	[Weill, McKay, 1975]
16	3, 8, 12, 20, 21	[Biggar, 1986]
17	1, 2	[Irving, Merrill, Singleton, 1978]
20	1-8, 10-13, 19-28, 33-38, 40, 41, 48, 50, 53, 56-59, 61	[Longhi, Pan, 1988]
22	3-8	[Akella, Williams, Mullins, 1976]
26	6, 8, 17	[Walker, Shibata, DeLong, 1979]
27	3, 5, 8, 9, 13-15, 17, 20, 22-24, 26-30, 32, 33, 40, 41	[Grove, Gerlach, Sando, 1982]
28	1-3, 5, 9-11, 15, 17, 18, 24-26, 29, 31, 32, 34-36, 40, 44-47, 50	[Grove, Bryan, 1983]
29	3, 4, 6, 8, 21	[Mahood, Baker, 1986]
30	2-8, 12-23	[Tormey, Grove, Bryan, 1987]
31	9-13, 48, 49, 52, 55, 56, 58, 61, 65, 67, 68, 71, 72, 80, 88, 90-92, 97	[Sack, Walker, Carmichael, 1987]
33	1	[Thompson, 1975]
41	5-10, 12-14, 24, 28, 34, 42	[Bender, Hodges, Bence, 1978]
43	1, 2	[Thompson, 1974]
54	3, 7	[Baker, Egglar, 1987]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
65	2-4, 6, 10	[Луканин и др., 1980]
67	1-11, 13-15, 21-29, 33-39, 47	[Grove, Juster, 1989]
69	1-3, 5-7, 9-12	[Kinzler, Grove, 1985]
70	2-10, 13-17, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 29, 30, 34-36	[Ussler, Glazner, 1989]
71	16-22, 28	[Juster, Grove, Perfit, 1989]
75	5, 6, 9, 11-13, 22-26	[Bartels, Grove, 1991]
76	1, 8, 9, 14-16, 29-33	[Murck, Campbell, 1986]
77	1, 2, 4-6, 9, 10	[Longhi, Pan, 1989]
80	6, 7, 9, 11-13, 19, 21, 23	[Thy, 1991]
81	3, 4, 6-9, 11, 13-19, 27-29, 31, 34, 35, 44	[Thy, Lofgren, Imsland, 1991]
82	44	[Fram, Longhi, 1992]
86	2-4	[Draper, Johnston, 1992]
87	2, 5, 9, 16	[Meen, 1990]
92	3-11	[Grove, Kinzler, Bryan, 1990]
98	4	[Gaetani, Grove, Bryan, 1994]
166	1, 2, 5-12, 15, 17-20	[Jurewicz, Mittlefehldt, Jones, 1995]
169	2, 4-6, 9, 10	[Kennedy, Grove, Johnson, 1990]
176	14, 17, 19, 21-23, 26, 27, 29-33	[Toplis, Libourel, Carroll, 1994]
177	12-15, 19, 20, 25, 26, 28	[Vander Auwera, Longhi, 1994]
178	2-5, 8-11, 18-20	[Baker, Grove, Price, 1994]
193	5-7, 9-11, 13, 18, 20-22, 24-28, 30-38	[Toplis, Carroll, 1995]
194	2, 3, 9-15, 17-22	[Thy, 1995a]
197	11-13	[Thy, 1995b]
236	1-6, 8-10, 12-15, 17-19, 21-24, 28, 30-32	[Yang, Kinzler, Grove, 1996]
247	6	[Kinzler, 1997]
255	1-8, 35-37	[Dunn, Sen, 1994]
280	2-14, 18-23, 28	[Thy, Leshner, Fram, 1998]
294	4-7, 9-12	[Parman и др., 1997]
305	2-6, 16-18, 23-26, 29-31, 33-36, 38, 40	[Sano и др., 2001]
314	34, 35	[Гирнис, Рябчиков, Богатиков, 1987]
333	5-7, 11-13, 16, 17, 21	[Kohut, Nielsen, 2003]
347	44, 45	[Nekvasil и др., 2004]
379	1-14, 16-34	[Whitaker и др., 2006]
397	1, 2, 4, 6, 8	[Médard, Grove, 2008]
427	1-4	[Grove и др., 2003]
435	2-6, 8, 10-13, 15, 18-22, 24, 29, 32	[Sano, Yamashita, 2004]
445	2, 4, 24	[Charlier, Grove, 2012]
446	9	[Almeev и др., 2012]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
454	3-7	[Charlier, Grove, Zuber, 2013]
701***	2, 4-12, 14, 17-21, 23, 25-27, 30-32, 36, 37, 40, 43-45, 48, 53-56, 59, 62, 64, 65, 67, 69, 72, 74-76, 78, 83-85, 90, 93, 94, 99, 101, 103, 104	[Leuthold, Blundy, Brooker, 2015]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле *bibl.txt* базы данных ИНФОРЭКС. ** Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЭКС. *** Работа добавлена автором диссертации.

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

Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (масс.%): SiO₂ от 41 до 69, TiO₂ от 0 до 12, Al₂O₃ от 3 до 20, FeO* от 1 до 34 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 1,6, MgO от 0,5 до 21, CaO от 2 до 16, Na₂O от 0 до 7,5, K₂O от 0 до 6, P₂O₅ от 0 до 2,7, Cr₂O₃ от 0 до 1,3.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой от 1006 до 1416°C, давлением от 1 бара до 19 кбар, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -14,4 до -5,6 (от QFM-7 до QFM+1,8).

Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 2.5.

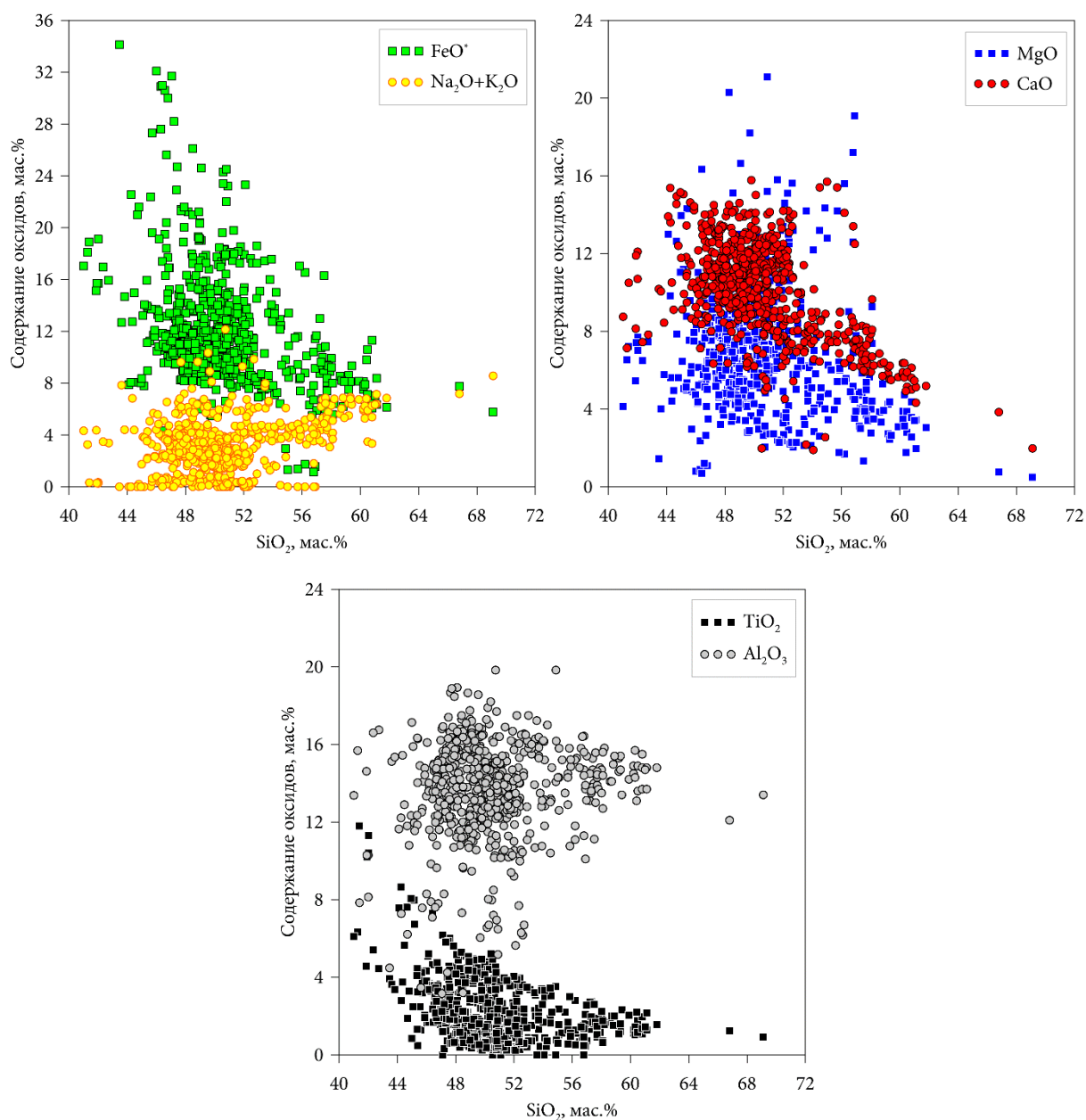


Рис. 2.5 Содержание оксидов в экспериментальных стёклах, равновесных с оливином (663 эксперимента в выборке)

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Найденные значения коэффициентов и константы для уравнений (2.11) и поправочных коэффициентов a , b и c в уравнении вида (2.9) для оливина.

Коэффициент	Fo	Fa	Ter	Lrn	CrOl
A	6221,04	5922,27	5498,21	3791,70	6111,99
β	14,4634	22,8603	16,9181	14,4141	131,997
B	-1,45208	-3,89361	-18,9935	-19,2486	-13,9467
D	0,023719	-0,000690	-0,003219	-0,035763	0,052253

Коэффициент	Fo	Fa	Ter	Lrn	CrOl
E	-0,085257	0,038587	0,034437	-0,101371	0,524128
J_{Si}	-2,40390	0	14,6167	11,0904	12,2708
J_{Ti}	-0,994802	-0,928447	13,4796	9,22007	1,97994
J_{Al}	0,977829	0,324444	15,6682	10,3052	5,24380
$J_{Fe^{3+}}$	-4,57217	1,31700	16,9867	14,8523	-5,44394
$J_{Fe^{2+}}$	-1,15935	0	16,8296	16,3106	10,2582
J_{Mg}	-1,97285	-0,477013	14,3148	13,6580	10,1146
J_{Ca}	-0,369318	-0,191408	15,5460	15,2237	13,0242
J_{Na}	-1,65629	-0,744877	14,5651	17,0069	9,20631
J_K	-0,100474	0,019778	21,5440	23,3178	-15,9545
J_{Cr}	0	0	0	0	25,5586
Поправочные коэффициенты					
a	-0,290310	0	0	0	0
b	1,34719	1,00363	0,932019	1	0,947354
c	-0,091110	-0,001005	0,000294	0	0,000148

Корреляция экспериментальных составов оливинов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (2.11) с коэффициентами из табл. 2.2 показана на рис. 2.6.

Как параметры всех уравнений регрессии, так и несмещённость всех гистограмм подтверждают хорошее качество предсказания состава оливинов в виде миналов.

Однако, цель разработки ликвидусных термобарометров-комполитометров состоит не в предсказании составов твердых фаз в виде мольных долей миналов, а в предсказании их составов в виде весовых процентов оксидов, поскольку при моделировании фракционирования минералов именно в виде оксидов будет осуществляться извлечение (или добавление) компонентов из (в) расплава. Состав экспериментальных оливинов представлен в весовых процентах, поэтому сопоставление рассчитанных составов целесообразно выполнять в этих же единицах. Поскольку оптимизация выполнялась для содержаний миналов, а не оксидов, то проверка качества предсказаний содержаний оксидов может рассматриваться как один из элементов верификации качества комполитометров.

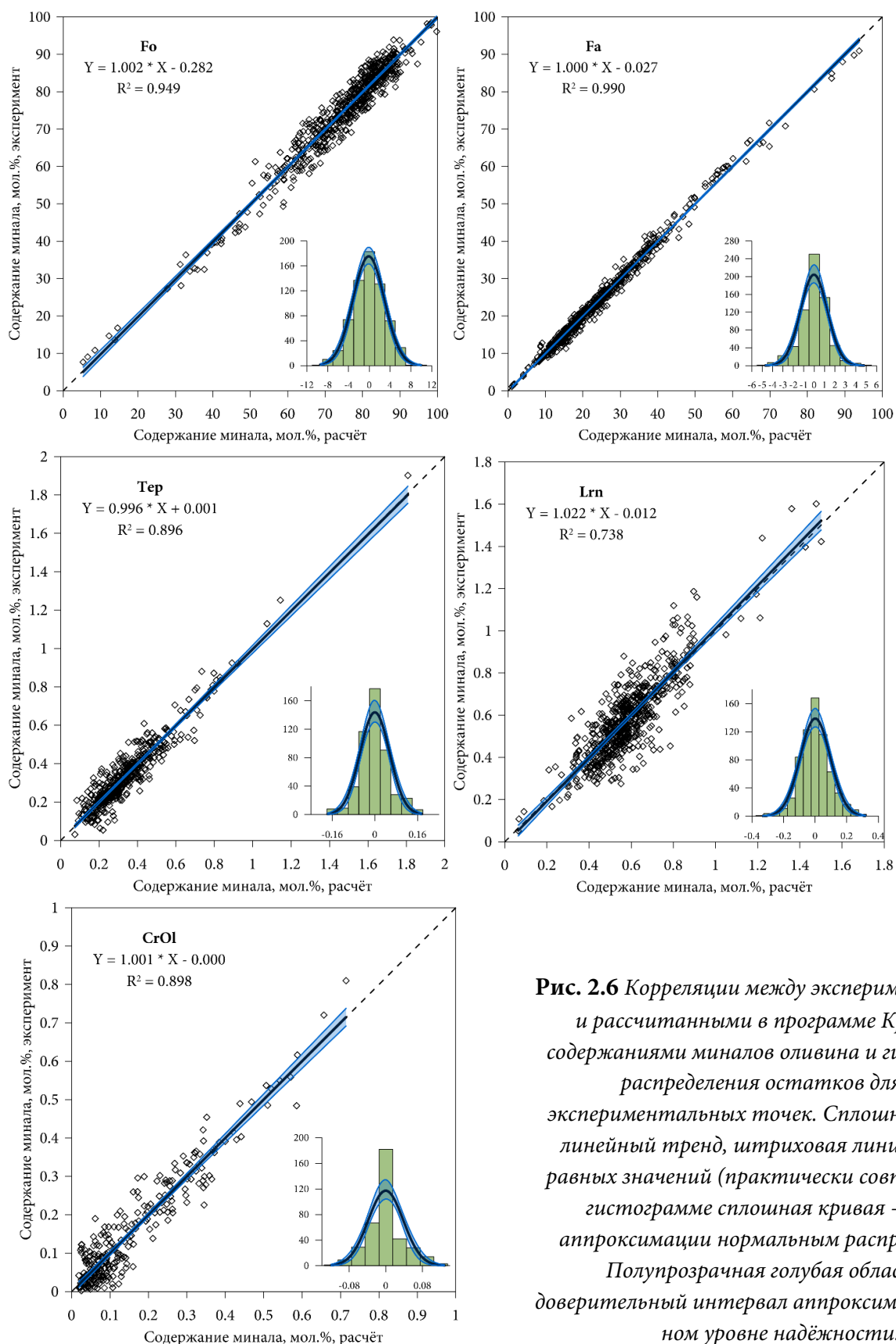


Рис. 2.6 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями миналов оливина и гистограммы распределения остатков для 663 экспериментальных точек. Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений (практически совпадают). На гистограмме сплошная кривая — линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачная голубая область — доверительный интервал аппроксимации на 95%-ном уровне надёжности.

Содержания расчетных миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунке 2.7.

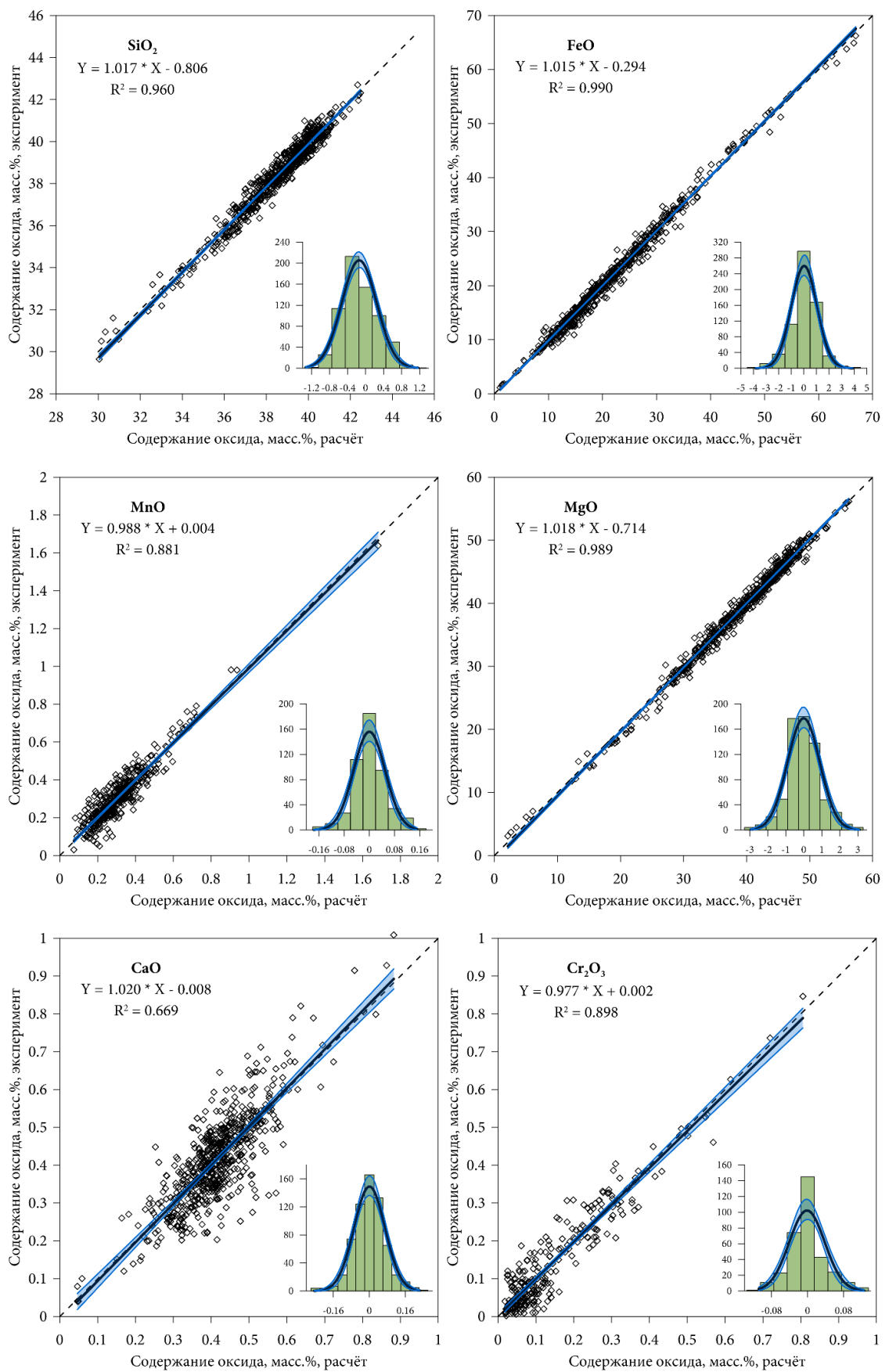


Рис. 2.7 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в оливинах и гистограммы распределения остатков для 663 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Параметры уравнений регрессии на графиках рисунка 2.7 свидетельствуют об отсутствии существенной систематической ошибки. Это подтверждается и близостью гистограмм к нормальному распределению. Для всех оксидов, за исключением CaO, случайная ошибка мала, о чём говорит величина коэффициента детерминации R^2 , близкая или превосходящая 0,9. Линия равных значений для всех оксидов либо попадает внутрь доверительных коридоров, либо лежит в непосредственной близости от их границ. Это касается и CaO, то есть несмотря на рыхлость распределения экспериментальных точек, точность предсказания его концентраций оказывается очень высокой (узкий доверительный коридор) из-за большого объёма выборки.

Средние значения остатков содержания для SiO_2 $-0,14 \pm 0,03$ масс.%, для MgO $-0,012 \pm 0,07$ масс.%, для FeO $-0,023 \pm 0,08$ масс.%, а для MnO , CaO и Cr_2O_3 они много меньше 0,01 масс.% при ненулевых размерах доверительных интервалов. Это говорит о том, что из всех отклонений от 0 значимо только занижение концентрации SiO_2 в оливине. Но значение занижения, равное 0,14 масс.%, много меньше аналитической погрешности измерения этой величины.

Поскольку температура не является оптимизируемым параметром, то достоверность её предсказания нужно рассматривать как следующий этап верификации композитометра. Температуры ликвидуса оливина рассчитаны в программе КриМинал с использованием опции «поиск температуры ликвидуса». Суть этой процедуры состоит в том, что при заданном (в данном случае экспериментальном) составе расплава, давлении и летучести кислорода итерационным методом находится такая температура, при которой сумма мольных долей миналов в минерале равна единице. Именно эта температура принимается за расчетную температуру ликвидуса соответствующего минерала. Следует подчеркнуть, что этот этап верификации характеризует не качество каждого из уравнений в системе уравнений композитометра, а результат их взаимодействия. Сопоставление экспериментальных и расчётных температур ликвидуса оливина приведено на рисунке 2.8.

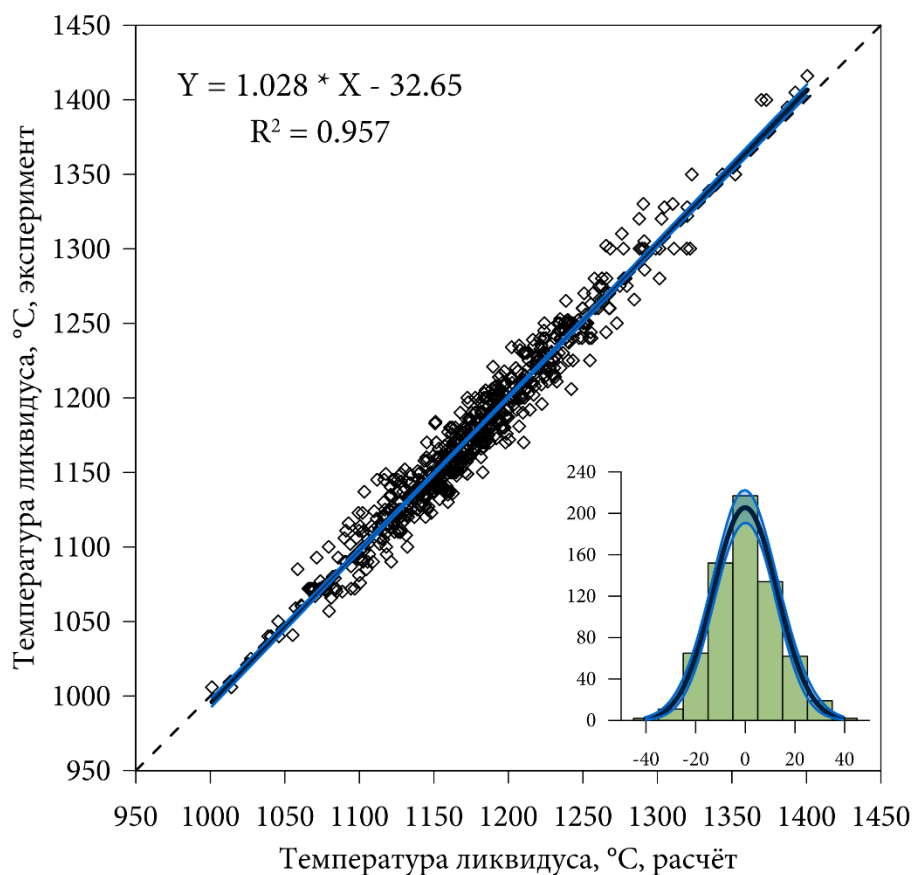


Рис. 2.8 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса оливина и гистограммы распределения остатков для 663 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений на графике 2.8 практически во всём интервале температур лежит в пределах доверительного коридора, что говорит о том, что во всём температурном диапазоне разница между предсказанными и экспериментальными значениями статистически не значимо отличается от нуля.

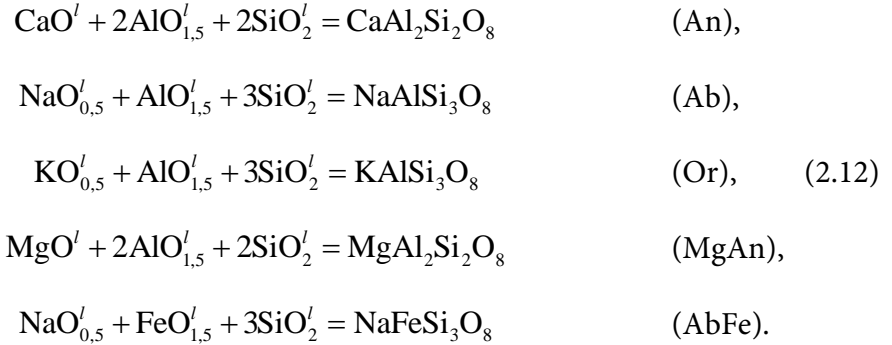
Средний остаток температуры равен $-0,1 \pm 0,98^\circ\text{C}$, что тоже подтверждает несмещённость оценок с помощью предлагаемого композитометра.

Ликвидусный композитометр плагиоклаз – расплав.

Как в природных образцах, так и в экспериментальных плагиоклазах из нашей выборки стандартный микрондовый анализ постоянно обнаруживает, помимо главных оксидов, присутствие FeO , MgO и K_2O в количествах, достигающих первых процентов. Расчёт стехиометрического состава плагиоклаза сходится в случае включения в каркасообразующий мотив Si , Al и Fe , следовательно, железо в плагиоклазах находится преимущественно в трёхвалентной форме. Составы плагиоклазов пересчитаны на 5 миналов – анортитовый

CaAl₂Si₂O₈ (An), альбитовый NaAlSi₃O₈ (Ab), ортоклазовый KAlSi₃O₈ (Or), магноанортитовый MgAl₂Si₂O₈ (MgAn) и альбитферри NaFeSi₃O₈ (AbFe).

Образование перечисленных миалов из расплава происходит в результате следующих гетерофазных реакций:



Из вида уравнения (2.8) и реакций (2.12) следуют выражения для расчета содержаний плагиоклазовых миалов.

$$\begin{aligned}
 X_{An} &= \exp \left[\frac{A_{An} + \beta_{An}P}{T} + B_{An} + D_{An} \lg f_{\text{O}_2} + F_{An}W + \sum_{i=1}^n J_{An,i} X_i^l + \ln a_{\text{CaO}}^l + 2 \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l + 2 \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{Ab} &= \exp \left[\frac{A_{Ab} + \beta_{Ab}P}{T} + B_{Ab} + D_{Ab} \lg f_{\text{O}_2} + F_{Ab}W + \sum_{i=1}^n J_{Ab,i} X_i^l + \ln a_{\text{NaO}_{0,5}}^l + \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l + 3 \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{Or} &= \exp \left[\frac{A_{Or} + \beta_{Or}P}{T} + B_{Or} + D_{Or} \lg f_{\text{O}_2} + F_{Or}W + \sum_{i=1}^n J_{Or,i} X_i^l + \ln a_{\text{KO}_{0,5}}^l + \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l + 3 \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{MgAn} &= \exp \left[\frac{A_{MgAn} + \beta_{MgAn}P}{T} + B_{MgAn} + D_{MgAn} \lg f_{\text{O}_2} + F_{MgAn}W + \sum_{i=1}^n J_{MgAn,i} X_i^l + \ln a_{\text{MgO}}^l + 2 \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l + 2 \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{AbFe} &= \exp \left[\frac{A_{AbFe} + \beta_{AbFe}P}{T} + B_{AbFe} + D_{AbFe} \lg f_{\text{O}_2} + F_{AbFe}W + \sum_{i=1}^n J_{AbFe,i} X_i^l + \ln a_{\text{NaO}_{0,5}}^l + \ln a_{\text{FeO}_{1,5}}^l + 3 \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right],
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Как отмечено выше, после прохождения этапов предварительного отбора, в выборке оказалось 490 экспериментов, в продуктах которых сосуществовали плагиоклаз и силикатный расплав. После оптимизации и удаления экспериментов, нарушающих нормальность распределения остатков, их число сократилось до 479. Список источников экспериментальных данных приведён в таблице 2.3.

**Список экспериментов в выборке для вывода системы уравнений композитометра
плагиоклаз–расплав.**

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
25	1-3, 5-14, 16-24, 26-35, 37-43	[Drake, 1976]
26	1, 6, 8, 11, 12, 16, 17	[Walker, Shibata, DeLong, 1979]
27	3, 5, 8, 9, 13-15, 17, 18, 20, 22-24, 26-30, 32, 35, 37, 39	[Grove, Gerlach, Sando, 1982]
28	5, 9, 11, 34, 43, 45	[Grove, Bryan, 1983]
29	3, 4, 6, 8, 21	[Mahood, Baker, 1986]
30	3-8, 12-21, 23	[Tormey, Grove, Bryan, 1987]
31	13, 48, 49, 55-59, 63, 67, 68, 70, 71, 80, 86, 88, 90-93	[Sack, Walker, Carmichael, 1987]
41	9, 12-14, 28	[Bender, Hodges, Bence, 1978]
54	4-9	[Baker, Eggler, 1987]
56	8, 18-20	[Johnston, 1986]
65	6, 8, 10	[Луканин и др., 1980]
67	1-3, 5-15, 19-23, 26-36, 38, 39	[Grove, Juster, 1989]
69	1, 6	[Kinzler, Grove, 1985]
70	7-10, 17, 19, 20, 25, 26, 36	[Ussler, Glazner, 1989]
71	5-7, 16, 18-21, 28, 30, 31	[Juster, Grove, Perfit, 1989]
75	22, 23, 26	[Bartels, Grove, 1991]
79	1	[Sekine, 1986]
80	12, 13, 19, 21	[Thy, 1991]
81	13-19, 26-29, 31, 34, 35	[Thy, Lofgren, Imsland, 1991]
82	11, 44	[Fram, Longhi, 1992]
86	4	[Draper, Johnston, 1992]
87	2, 5	[Meen, 1990]
88	2-5, 11, 12, 20-23, 30, 31, 33	[Meen, 1987]
92	3-11	[Grove, Kinzler, Bryan, 1990]
102	1-6	Nielsen R. L. 1992, в базе данных INFOREX
169	5, 6, 9, 10	[Kennedy, Grove, Johnson, 1990]
176	6, 7, 9, 10, 12-16, 19-24	[Toplis, Libourel, Carroll, 1994]
177	2-7, 11-14, 17-20, 24-26, 28, 30, 31, 3741, 42	[Vander Auwera, Longhi, 1994]
178	8, 11, 18-20	[Baker, Grove, Price, 1994]
193	4-7, 9, 14, 17, 18, 20-24, 27, 28, 31-38	[Toplis, Carroll, 1995]
194	18, 19	[Thy, 1995a]
197	4-13	[Thy, 1995b]
236	1, 2, 4-6, 8-10, 12-15, 18, 22, 24, 30, 31	[Yang, Kinzler, Grove, 1996]
255	5-8, 13-15, 17-23, 35-37, 40-42	[Dunn, Sen, 1994]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
257	2	[Moore, Carmichael, 1998]
280	5-14, 18-23, 28	[Thy, Leshner, Fram, 1998]
288	2-7, 10	[Longhi и др., 1999]
333	2, 5, 6, 11, 12, 16, 17	[Kohut, Nielsen, 2003]
334	1	[Morse, Brady, Sporleder, 2004]
347	45	[Nekvasil и др., 2004]
379	4-7, 10-14, 18-22, 25-29, 32-34	[Whitaker и др., 2007]
384	2, 5, 6, 26	[Brugger, Johnston, Cashman, 2003]
398	1, 2, 4	[Mercer, Johnston, 2005]
416	1, 2	[Botcharnikov и др., 2008]
427	5	[Grove и др., 2003]
435	10, 18, 21, 24	[Sano, Yamashita, 2004]
439	14, 15	[Parman и др., 2011]
445	2, 4, 5, 24	[Charlier, Grove, 2012]
446	3	[Almeev и др., 2012]
701***	1, 2, 6-11, 21, 23, 25-27, 30-32, 36, 45, 53, 54, 56, 59, 64, 65, 69, 72, 74, 76, 83, 85, 88, 93, 94, 96, 99, 101, 103, 104	[Leuthold, Blundy, Brooker, 2015]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЭКС. ** Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЭКС. *** Работа добавлена автором диссертации.

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

Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (масс.%): SiO₂ от 41 до 77, TiO₂ от 0 до 6, Al₂O₃ от 10 до 21, FeO* от 0 до 23 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 0,4, MgO от 0 до 12, CaO от 0,9 до 16, Na₂O от 0,3 до 7,5, K₂O от 0 до 6, P₂O₅ от 0 до 2,7, Cr₂O₃ от 0 до 0,3.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой от 1000 до 1325°С, давлением от 1 бара до 23 кбар, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -13,5 до -0,68 (от QFM-6,1 до QFM+6,72).

Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 2.9.

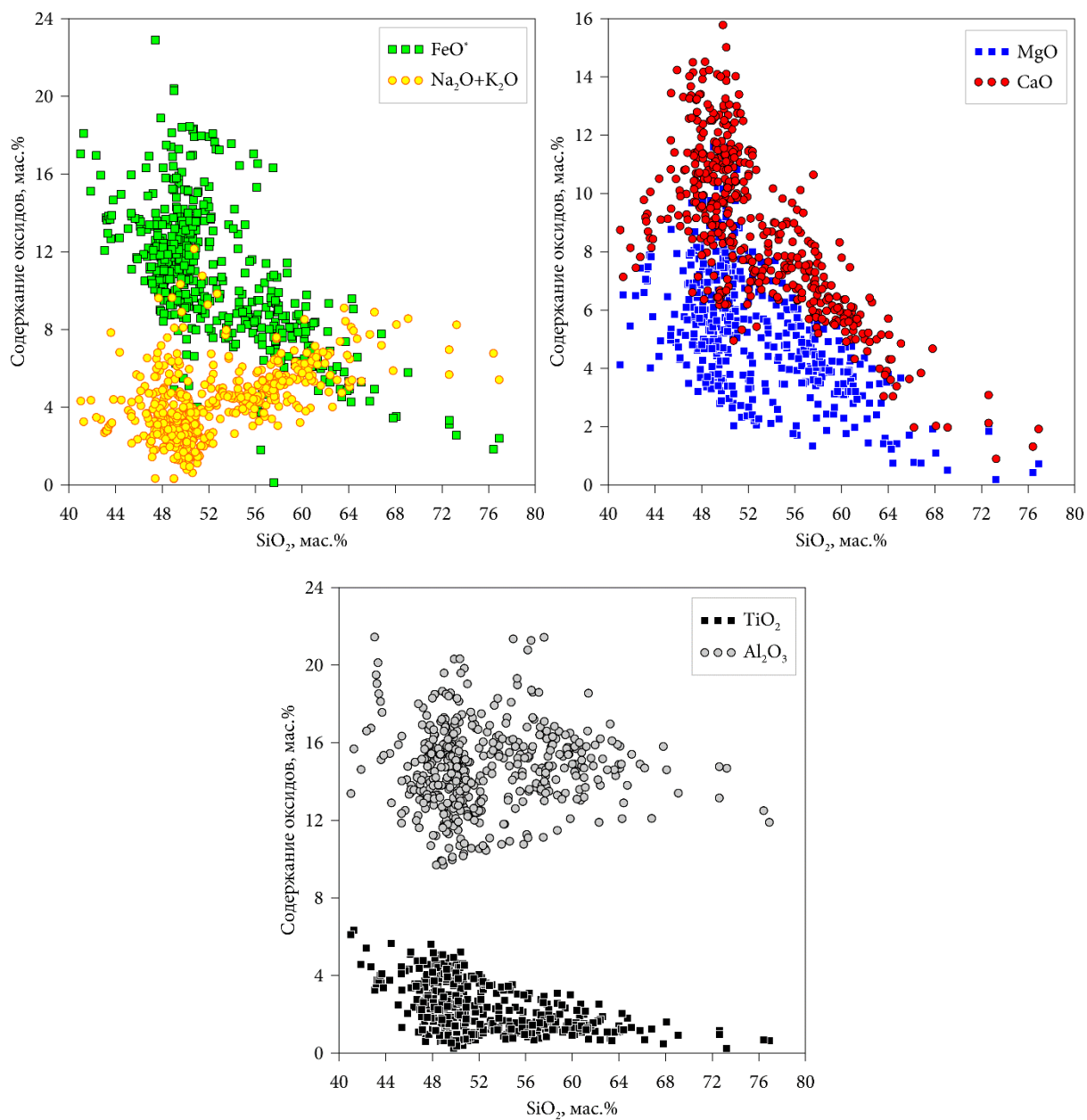


Рис. 2.9 Содержание оксидов в экспериментальных стёклах, равновесных с плагиоклазом (479 экспериментов в выборке)

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4.

Найденные значения коэффициентов и константы для уравнений (2.13) и поправочных коэффициентов b и c в уравнении вида (2.9) для плагиоклаза.

Коэффициент	An	Ab	Or	MgAn	AbFe
A	3991,11	5783,35	2175,68	5545,53	883,329
β	-3,89958	49,9794	84,0474	-12,2922	-13,7084
B	-2,91208	-5,90712	-2,08263	-10,7623	-0,300375
D	0,022209	0,008359	-0,022835	0,079983	-0,163230
F	-0,017107	-0,119692	0,117768	-0,026624	-0,011241
J_{Si}	4,97962	3,38810	0	9,70360	-3,09732
J_{Ti}	4,88234	0,155832	-0,557349	13,7333	4,81485
J_{Al}	2,47855	7,58349	1,80852	4,12297	5,62690
$J_{Fe^{3+}}$	6,18335	0,881002	5,42666	-0,308717	0
$J_{Fe^{2+}}$	7,97251	6,49209	5,66807	10,5031	-3,57071
J_{Mg}	8,33664	7,17257	7,52597	0	-1,82053
J_{Ca}	0	-3,86661	-5,13894	17,3435	2,24677
J_{Na}	-0,208636	0	2,81008	-3,81002	-2,30727
J_K	3,79845	1,53876	0	1,44331	-13,3774
Поправочные коэффициенты					
b	0,976366	1	1	0,971254	0,912155
c	0,015496	0	0	0,001728	0,003162

Корреляция экспериментальных составов плагиоклазов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (2.13) с коэффициентами из табл. 2.4 показана на рис. 2.10.

Как параметры всех уравнений регрессии, так и несмещённость всех гистограмм подтверждают хорошее качество предсказания состава плагиоклазов в виде миналов несмотря на менее компактные, по сравнению с оливином, облака точек.

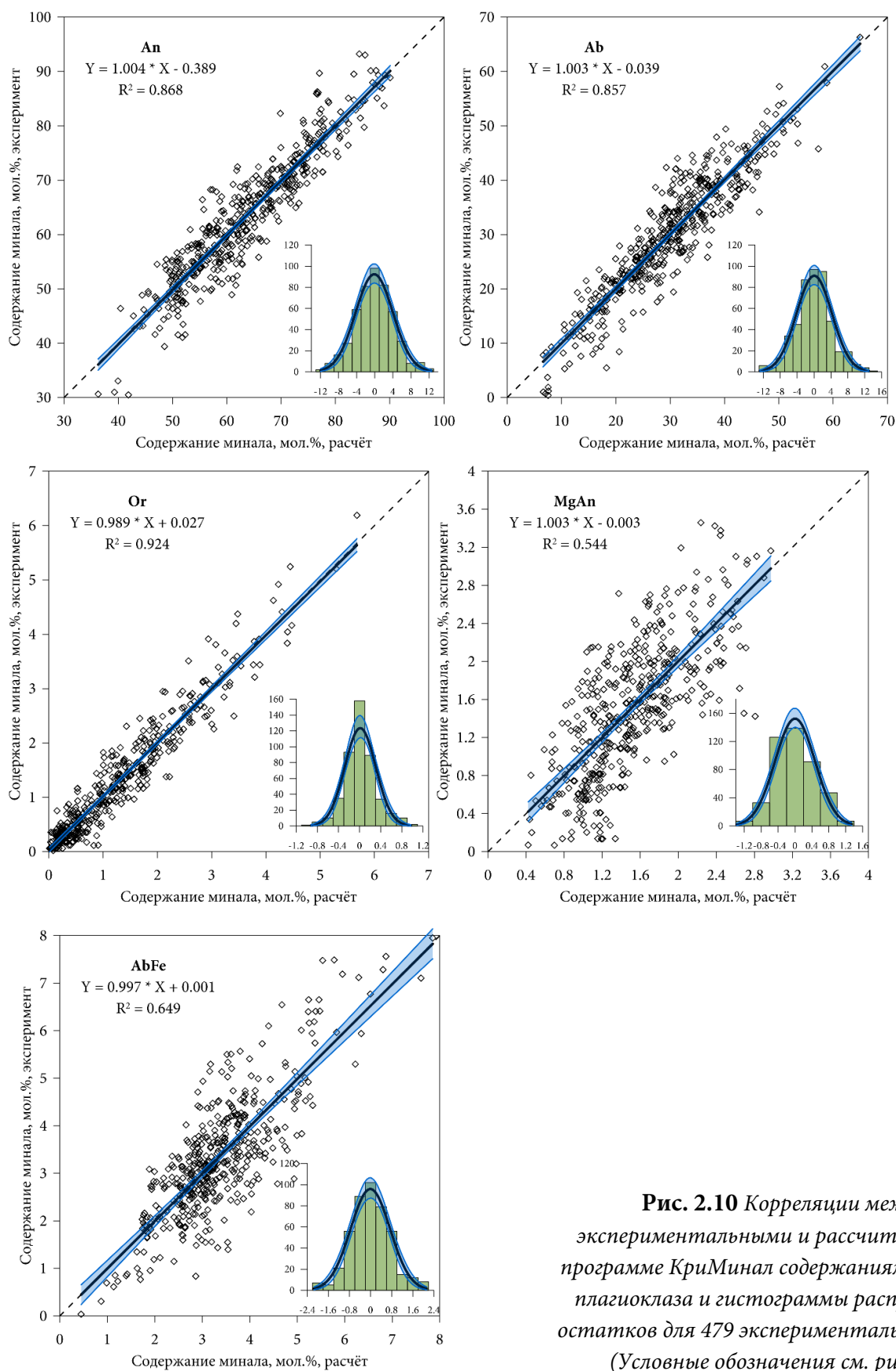
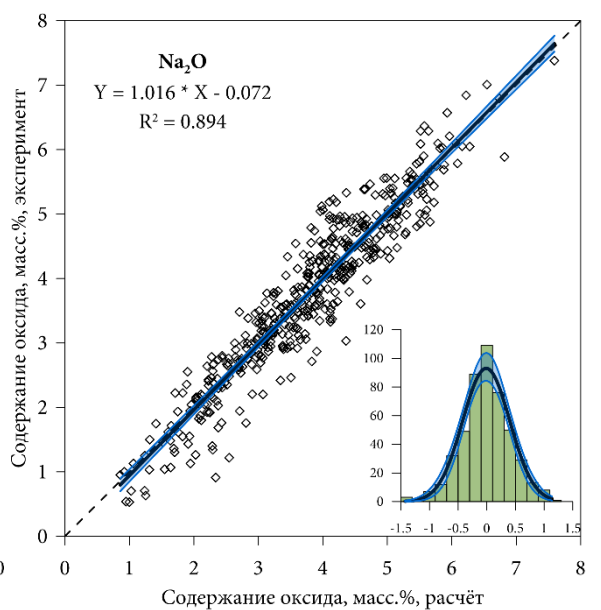
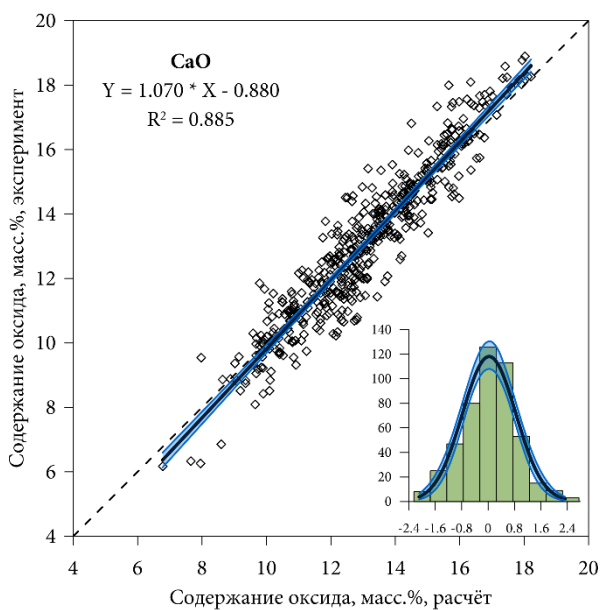
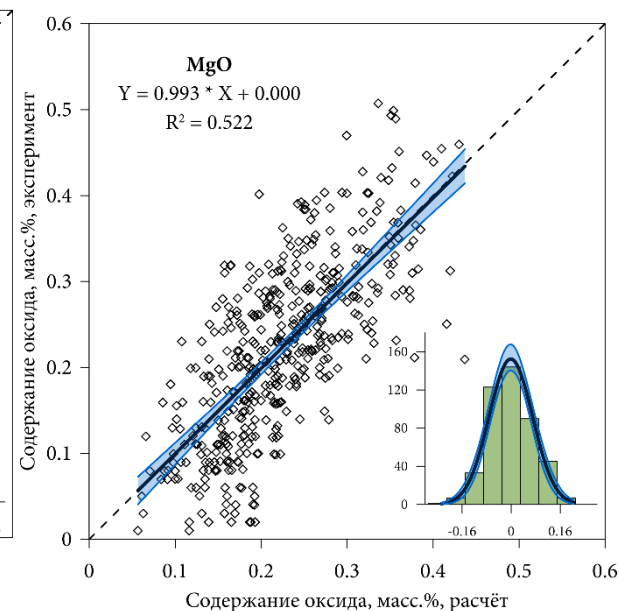
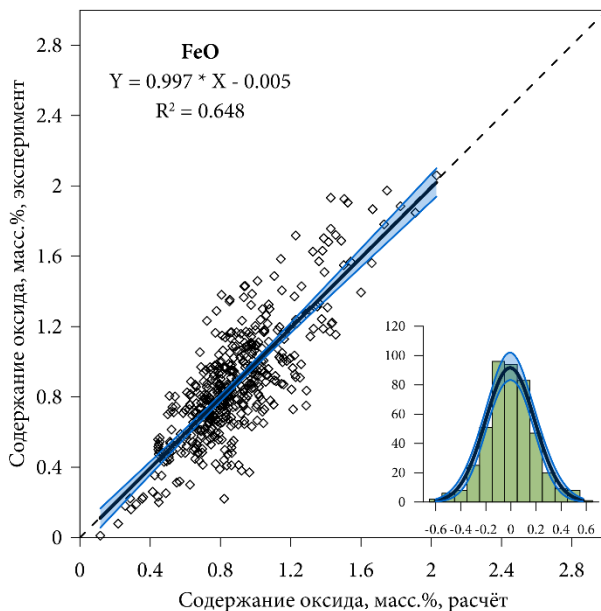
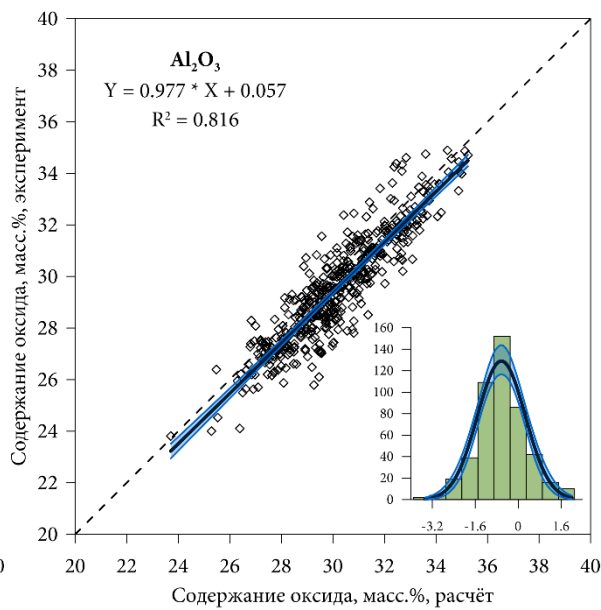
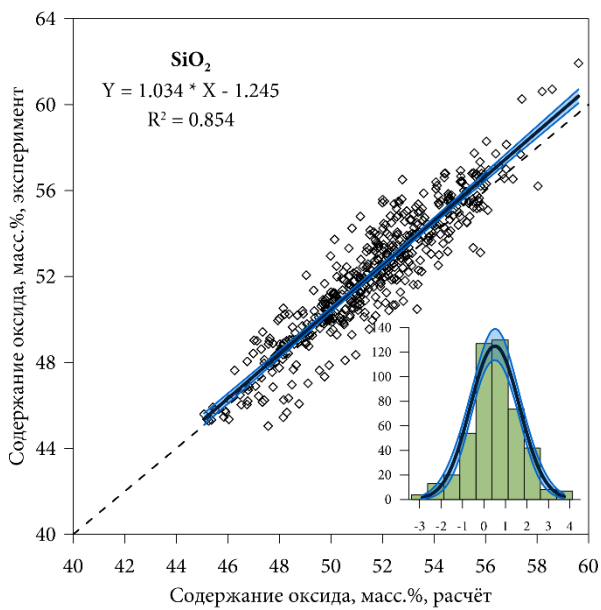


Рис. 2.10 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями миалов плагиоклаза и гистограммы распределения остатков для 479 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6).

Содержания расчетных миалов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунке 2.11.



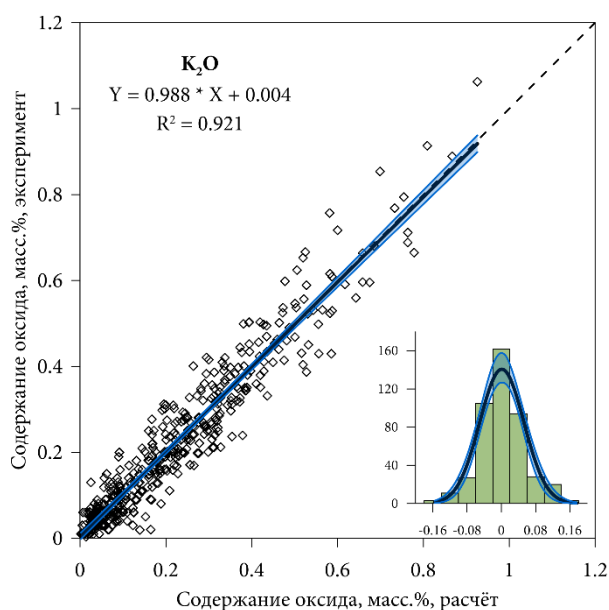


Рис. 2.11 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в плагиоклазах и гистограммы распределения остатков для 479 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

В целом распределение данных на графиках рисунка 2.11 характеризуется большей дисперсией, чем на соответствующих графиках для оливина (рисунок 2.7). Параметры уравнений регрессии для Na₂O, K₂O, FeO и MgO свидетельствуют об отсутствии существенной систематической ошибки. Это подтверждается и близостью гистограмм к несмещённому нормальному распределению, поскольку средние значения остатков содержания для этих элементов незначимо отличаются от нуля.

Для SiO₂ и Al₂O₃ наблюдается тесная корреляция рассчитанных и экспериментальных содержаний, однако угловые коэффициенты отличаются от единицы в разные стороны, что приводит к значимому систематическому занижению расчётных концентраций SiO₂ и завышению Al₂O₃ по сравнению с экспериментальными. Эти отклонения в среднем составляют $0,5 \pm 0,1$ масс.% и $-0,63 \pm 0,08$ масс.% соответственно, что сопоставимо с аналитической погрешностью.

Для CaO ситуация сложнее. Несмотря на то, что среднее значение остатков незначимо отличается от нуля ($0,03 \pm 0,07$ масс.%), заметное отклонение углового коэффициента от единицы приводит к небольшому, но значимому ($\sim 0,5$ масс.%) завышению расчётного содержания CaO в области кислых плагиоклазов и к соизмеримому занижению в области основных составов.

Температуры ликвидуса плагиоклаза рассчитаны в программе КриМинал с использованием опции «поиск температуры ликвидуса». Сопоставление экспериментальных и расчётных температур ликвидуса плагиоклаза приведено на рисунке 2.12.

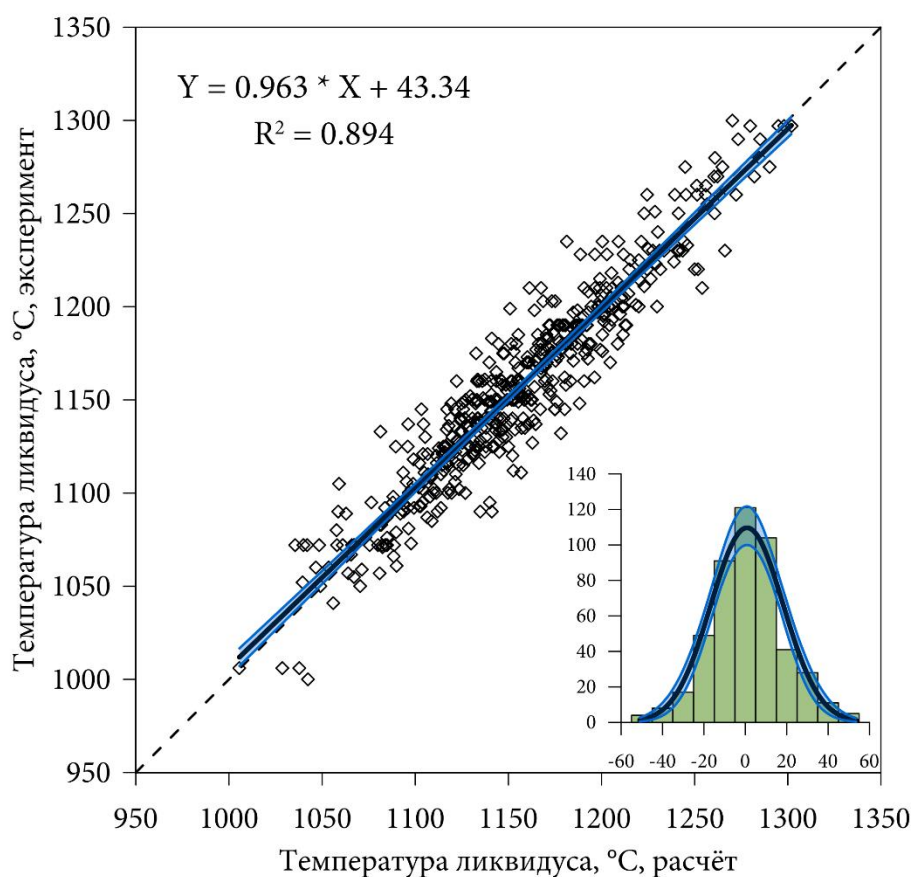


Рис. 2.12 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса плагиоклаза и гистограммы распределения остатков для 479 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений на графике 2.12 практически во всём интервале температур лежит в пределах доверительного коридора, что говорит о том, что во всём температурном диапазоне разница между предсказанными и экспериментальными значениями статистически не значимо отличается от нуля.

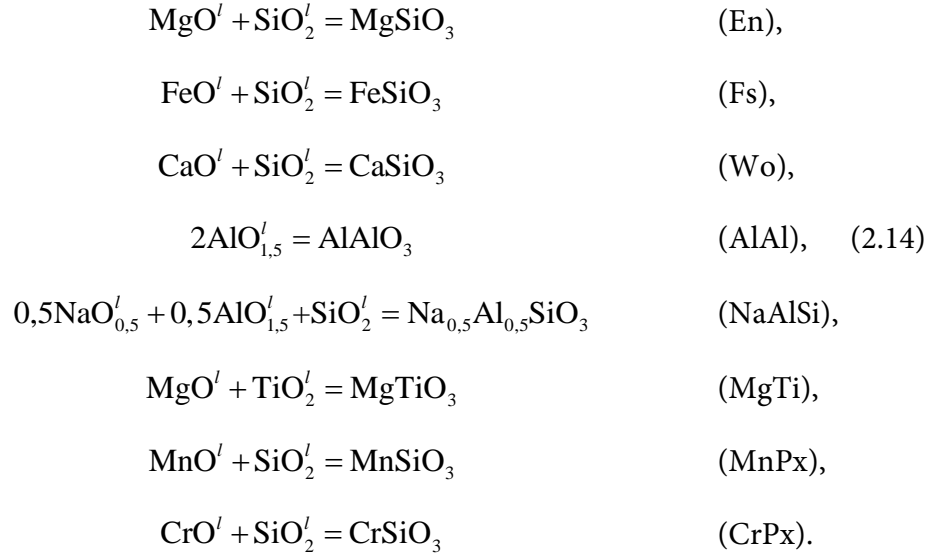
Средний остаток температуры равен $0,8 \pm 1,5^\circ\text{C}$, что тоже подтверждает несмещённость оценок с помощью предлагаемого композитометра.

Ликвидусный композитометр авгит – расплав.

Традиционно состав авгитов пересчитывают на три минала – энстатитовый MgSiO_3 (En), ферросилитовый FeSiO_3 (Fs) и волластонитовый CaSiO_3 (Wo). Однако как в природных образцах, так и в экспериментальных авгитах, микрозондовый анализ обнаруживает присутствие TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , Na_2O и Cr_2O_3 в количестве до нескольких процентов. В связи с этим составы авгитов пересчитывались на 8 миналов – энстатит MgSiO_3 (En), ферросилит FeSiO_3 (Fs), волластонит

CaSiO₃ (Wo), алал AlAlO₃ (AlAl), налси Na_{0,5}Al_{0,5}SiO₃ (NaAlSi), магти MgTiO₃ (MgTi), манганпироксен MnSiO₃ (MnPx), хромпироксен CrSiO₃ (CrPx).

Образование вышеперечисленных мишалов из расплава происходит в результате следующих гетерофазных реакций:



Из вида уравнения (2.8) и реакций (2.14) следуют выражения для расчета содержаний авгитовых мишалов.

$$\begin{aligned}
 X_{\text{En}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{En}} + \beta_{\text{En}} P}{T} + B_{\text{En}} + D_{\text{En}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{En},i} X_i^l + \ln a_{\text{MgO}}^l + \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{\text{Fs}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{Fs}} + \beta_{\text{Fs}} P}{T} + B_{\text{Fs}} + D_{\text{Fs}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{Fs},i} X_i^l + \ln a_{\text{FeO}}^l + \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{\text{Wo}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{Wo}} + \beta_{\text{Wo}} P}{T} + B_{\text{Wo}} + D_{\text{Wo}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{Wo},i} X_i^l + \ln a_{\text{CaO}}^l + \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{\text{AlAl}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{AlAl}} + \beta_{\text{AlAl}} P}{T} + B_{\text{AlAl}} + D_{\text{AlAl}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{AlAl},i} X_i^l + 2 \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l \right], \quad (2.15) \\
 X_{\text{NaAlSi}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{NaAlSi}} + \beta_{\text{NaAlSi}} P}{T} + B_{\text{NaAlSi}} + D_{\text{NaAlSi}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{NaAlSi},i} X_i^l + 0,5 \ln a_{\text{NaO}_{0,5}}^l + 0,5 \ln a_{\text{AlO}_{1,5}}^l + \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right], \\
 X_{\text{MgTi}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{MgTi}} + \beta_{\text{MgTi}} P}{T} + B_{\text{MgTi}} + D_{\text{MgTi}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{MgTi},i} X_i^l + \ln a_{\text{MgO}}^l + \ln a_{\text{TiO}_2}^l \right], \\
 X_{\text{MnPx}} &= \exp \left[\frac{A_{\text{MnPx}} + \beta_{\text{MnPx}} P}{T} + B_{\text{MnPx}} + D_{\text{MnPx}} \lg f_{\text{O}_2} + \sum_{i=1}^n J_{\text{MnPx},i} X_i^l + \ln a_{\text{MnO}}^l + \ln a_{\text{SiO}_2}^l \right],
 \end{aligned}$$

$$X_{CrPx} = \exp \left[\frac{A_{CrPx} + \beta_{CrPx} P}{T} + B_{CrPx} + D_{CrPx} \lg f_{O_2} + \sum_{i=1}^n J_{CrPx,i} X_i^l + \ln a_{CrO}^l + \ln a_{SiO_2}^l \right].$$

Как отмечено выше, после прохождения этапов предварительного отбора, в выборке оказался 371 эксперимент, в продуктах которых сосуществовали авгит и силикатный расплав. При оптимизации эксперименты, нарушающие нормальность распределения остатков, не были обнаружены. Список источников экспериментальных данных приведён в таблице 2.5.

Таблица 2.5.

Список экспериментов в выборке для вывода системы уравнений композитометра авгит–расплав.

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
5	6	[Donaldson и др., 1975]
8	2, 7	[Akella, Boyd, 1973]
9	3, 4, 7, 14	[Huebner, Lipin, Wiggins, 1976]
13	6, 8	[Grove, Beaty, 1980]
20	5, 11, 13, 24, 28, 40, 41, 53, 59	[Longhi, Pan, 1988]
26	6, 8, 16, 17	[Walker, Shibata, DeLong, 1979]
27	8, 9	[Grove, Gerlach, Sando, 1982]
28	11, 24-26, 34-36, 40, 47, 50	[Grove, Bryan, 1983]
29	4, 6, 8, 21	[Mahood, Baker, 1986]
30	6-8, 22, 23	[Tormey, Grove, Bryan, 1987]
31	13, 55, 56, 59, 67, 68, 72, 88, 90-93, 98	[Sack, Walker, Carmichael, 1987]
33	1, 6-8	[Thompson, 1975]
41	42, 48, 52, 53	[Bender, Hodges, Bence, 1978]
54	3-9	[Baker, Eggler, 1987]
56	5, 8, 9, 13, 14, 22	[Johnston, 1986]
65	6	[Луканин и др., 1980]
67	4-11, 22-25, 31, 32, 41-43, 46, 47	[Grove, Juster, 1989]
69	1	[Kinzler, Grove, 1985]
70	20	[Ussler, Glazner, 1989]
71	5-13, 16-19, 21, 22, 30, 31	[Juster, Grove, Perfit, 1989]
77	6, 9-11	[Longhi, Pan, 1989]
80	29, 23	[Thy, 1991]
81	14-19, 29, 31, 34, 35	[Thy, Lofgren, Imsland, 1991]
82	11	[Fram, Longhi, 1992]
87	5	[Meen, 1990]
92	8-11	[Grove, Kinzler, Bryan, 1990]
96	1-10	[Thy, Lofgren, 1992]
98	4-6	[Gaetani, Grove, Bryan, 1994]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
131	4	[Longhi, Wooden, Coppinger, 1983]
169	4-6, 9, 10	[Kennedy, Grove, Johnson, 1990]
176	2, 6-17, 19-33	[Toplis, Libourel, Carroll, 1994]
177	42, 45, 46	[Vander Auwera, Longhi, 1994]
178	9-11	[Baker, Grove, Price, 1994]
193	4, 7, 9-11, 13-17, 20-27, 30-38	[Toplis, Carroll, 1995]
194	19-22	[Thy, 1995a]
236	4-6, 8-10, 13-15, 17-19, 21-24, 31, 32	[Yang, Kinzler, Grove, 1996]
247	6	[Kinzler, 1997]
269	20	[Springer, Seck, 1997]
274	116-118, 122	[Takahashi, Nakajima, Wright, 1998]
280	9-14, 21-23, 28	[Thy, Leshner, Fram, 1998]
282	6, 7, 9, 10, 12	[McCoy, Lofgren, 1999]
288	2-4, 6, 7, 10, 11	[Longhi и др., 1999]
294	7, 9-12	[Parman и др., 1997]
305	2, 4-6, 8, 10, 16-18, 24-26, 30, 31, 33, 34, 38, 40	[Sano и др., 2001]
332	13	[Minitti, Rutherford, 2000]
337	3, 4, 11-15	[Keshav и др., 2004]
379	3-7, 11-14, 19-22, 27-29, 34, 35	[Whitaker и др., 2007]
427	5-8	[Grove и др., 2003]
435	6, 8, 12, 13, 20, 21, 29, 32, 33	[Sano, Yamashita, 2004]
445	4, 5, 24	[Charlier, Grove, 2012]
454	7	[Charlier, Grove, Zuber, 2013]
701**	2, 7-12, 23, 25-27, 30-32, 43-45, 48, 55, 56, 59, 65, 78, 88, 93, 94, 96, 99, 103, 104	[Leuthold, Blundy, Brooker, 2015]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЭКС. ** Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЭКС. *** Работа добавлена автором диссертации.

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

Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (масс.%): SiO₂ от 39 до 69, TiO₂ от 0 до 10, Al₂O₃ от 4 до 20, FeO* от 1 до 34 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 1,6, MgO от 0,5 до 16, CaO от 2 до 16, Na₂O от 0 до 7,5, K₂O от 0 до 6, P₂O₅ от 0 до 3,4, Cr₂O₃ от 0 до 0,5.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой от 1006 до 1478°C, давлением от 1 бара до 30 кбар, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -14,2 до -4,3 (от QFM-6,8 до QFM+3,1).

Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 2.13.

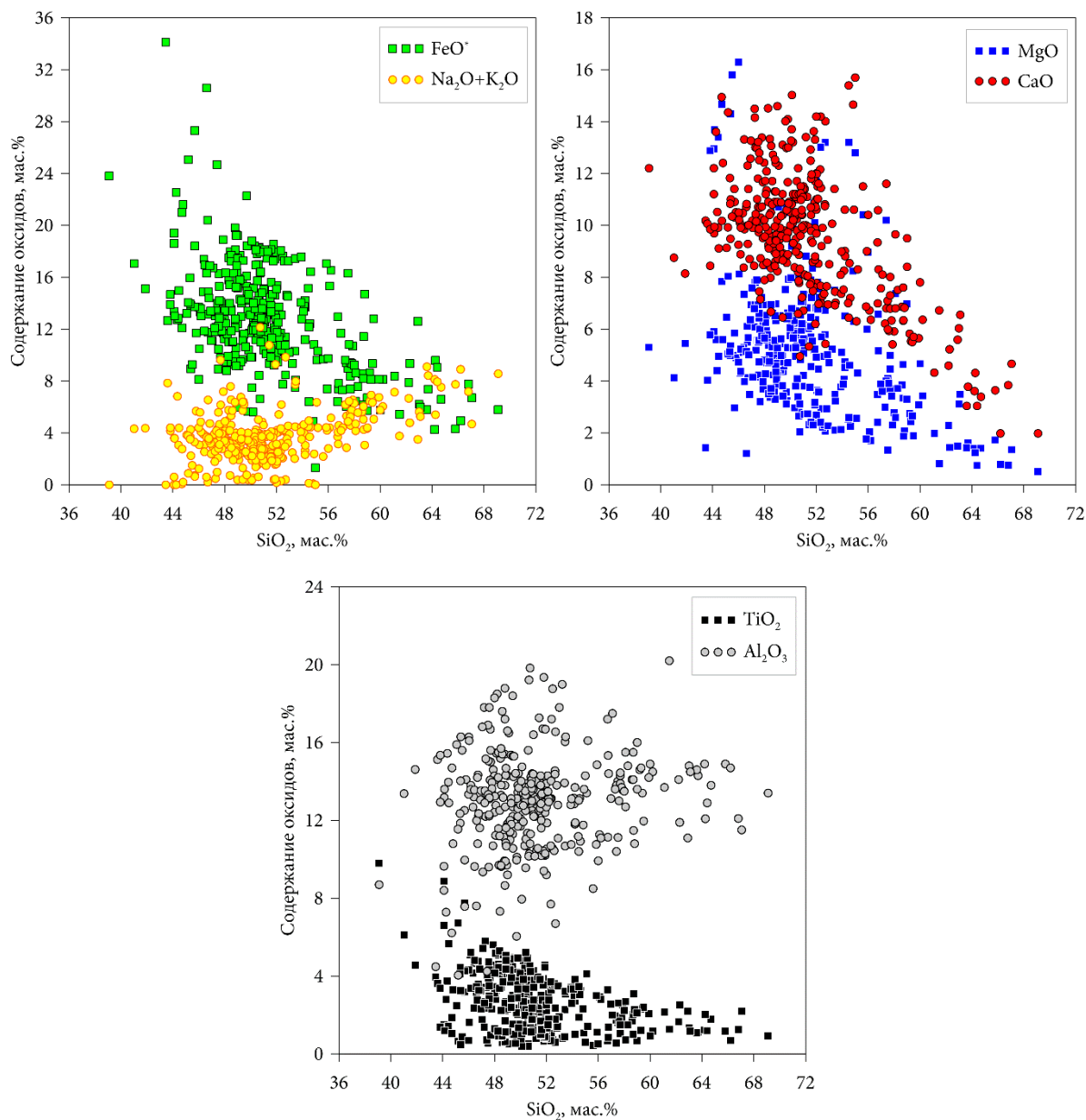


Рис. 2.13 Содержание оксидов в экспериментальных стёклах, равновесных с авгитом (371 эксперимент в выборке)

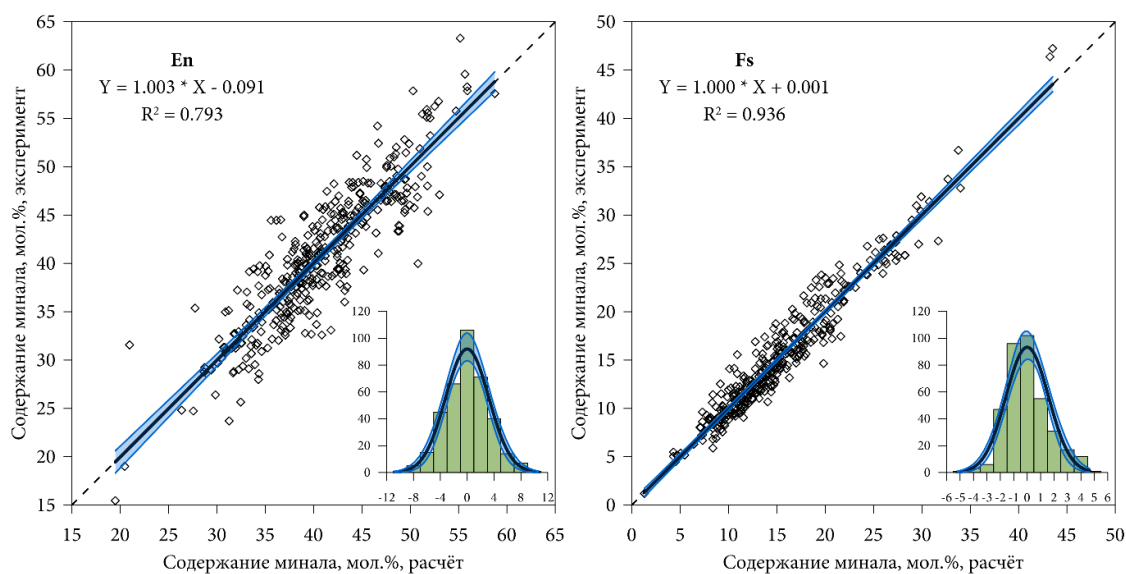
Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6.

Найденные значения коэффициентов и константы для уравнений (2.15) и поправочных коэффициентов b и c в уравнении вида (2.9) для авгита.

Коэффициент	En	Fs	Wo	AlAl	NaAlSi	MgTi	MnPx	CrPx
A	7515.68	5275.40	4189.87	0	3548.20	10188.77	8257.53	0
β	33.7020	38.0032	8.73562	59.4493	120.2594	81.3322	4.90318	-175.3124
B	-5.62156	-3.55370	-7.08704	0.549197	-5.49510	-21.2108	-26.9275	-22.1224
D	0.020667	0.025533	0.029272	0.017538	0.124047	-0.075606	-0.009855	0.238797
J_{Si}	2.12365	0	4.06792	-7.01847	0.255304	10.49393	20.6597	20.0282
J_{Ti}	-0.499500	-2.07469	6.37326	10.95006	10.99535	2.64594	17.58485	23.9614
J_{Al}	1.880029	2.36109	5.46677	0	0	17.26673	27.2479	40.0458
$J_{Fe^{3+}}$	-3.83793	3.19093	1.160714	13.14168	-9.53718	22.9515	30.7670	22.2054
$J_{Fe^{2+}}$	2.56572	0.722521	5.42885	4.19793	5.25543	15.46505	24.5334	29.8311
J_{Mg}	0	-0.361795	5.48109	0.288648	1.655262	2.48973	28.9644	22.1668
J_{Ca}	-0.315239	-4.59847	5.71520	9.13983	4.08904	30.7501	6.22148	36.8486
J_{Na}	-1.488349	-4.44628	6.97431	13.24710	15.62559	13.88647	15.79914	27.7871
J_K	-0.495945	-5.01875	9.11510	14.12613	12.61553	27.4727	11.56915	16.53445
Поправочные коэффициенты								
b	0.894650	0.976207	0.939643	0.977066	0.989090	0.983273	0.809738	0.754985
c	0.043984	0.004242	0.021980	0.001197	0.000439	0.000328	0.000724	0.002343

Корреляция экспериментальных составов авгитов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (2.15) с коэффициентами из табл. 2.6 показана на рис. 2.14.



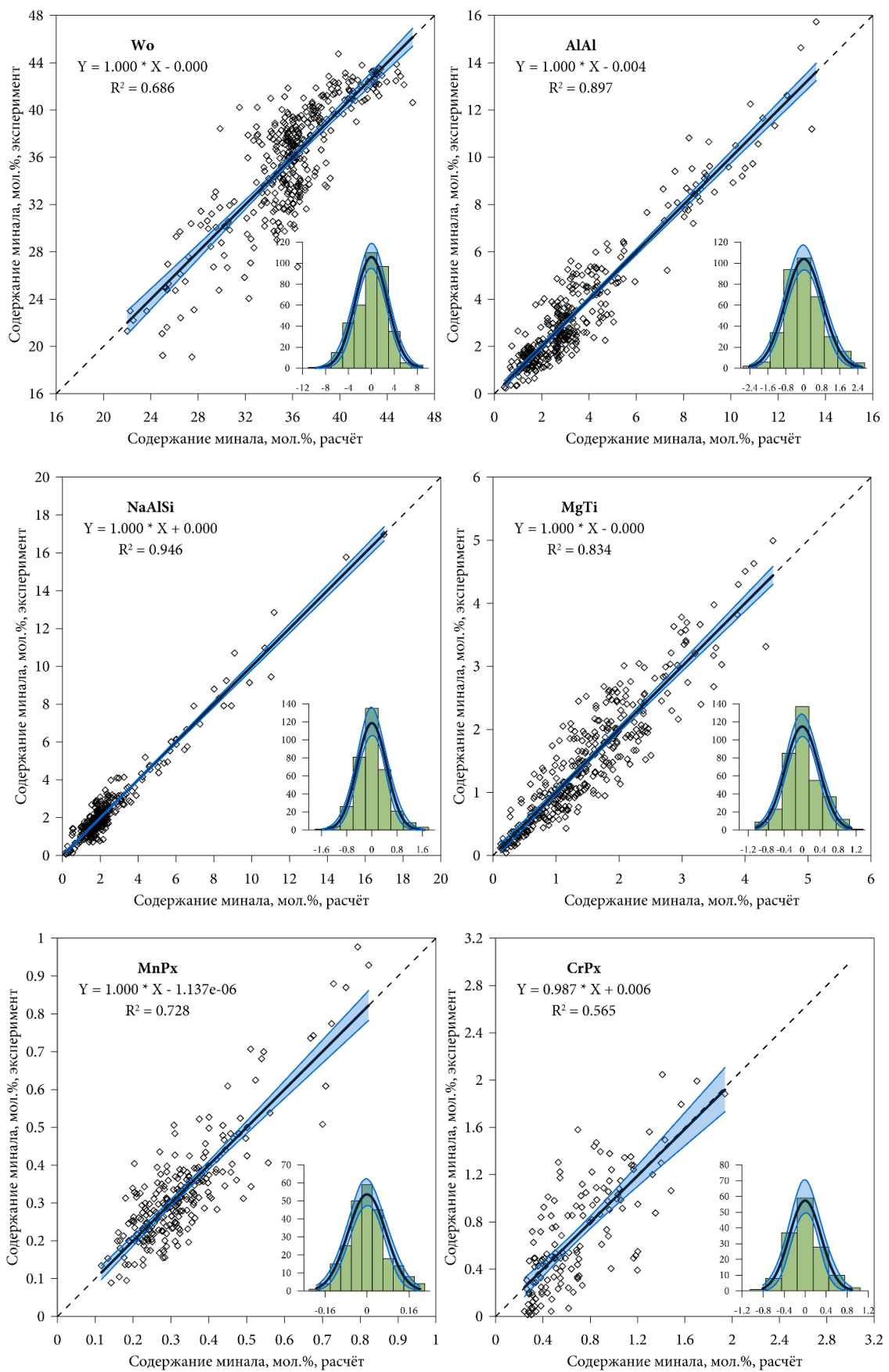
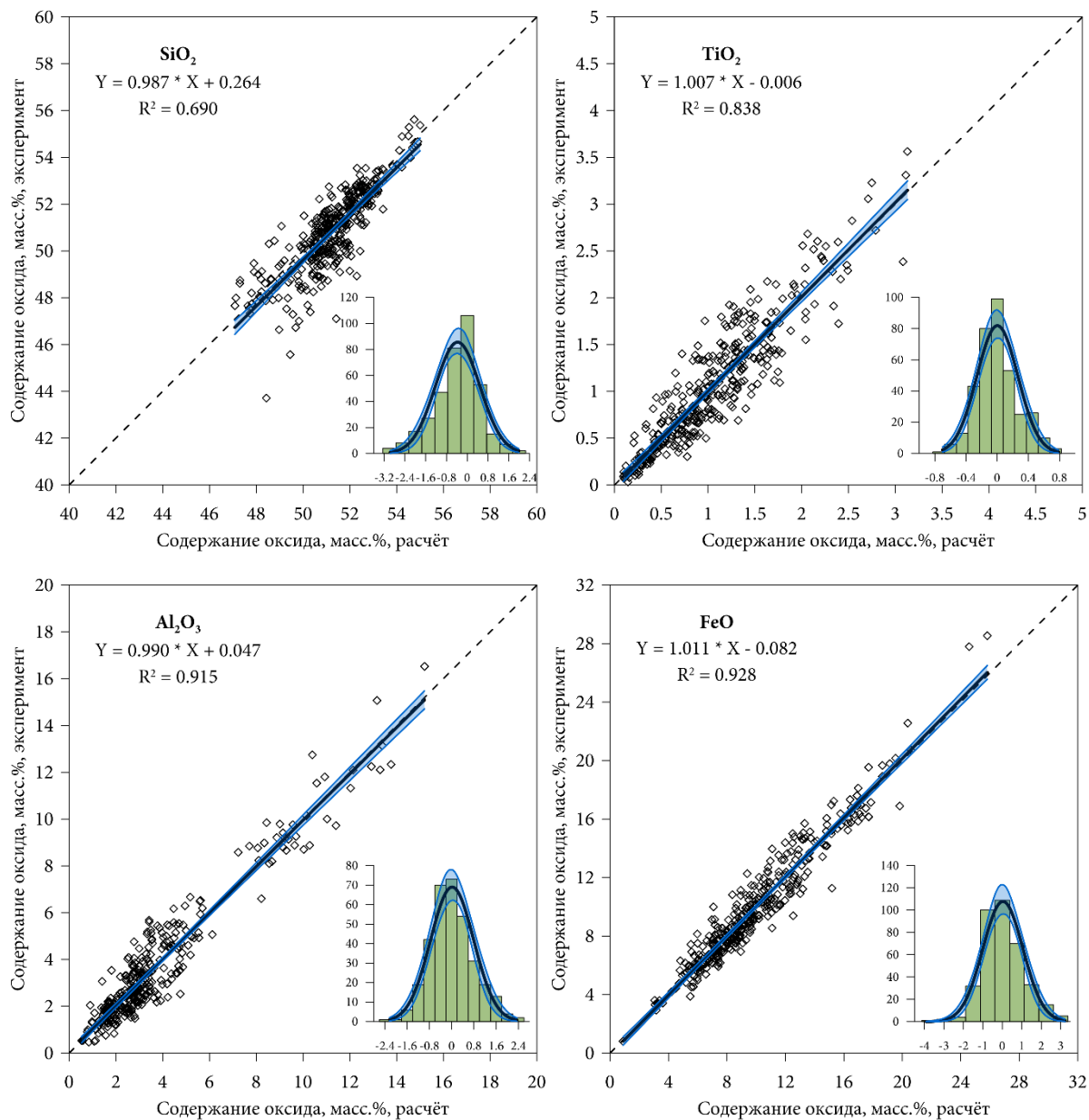


Рис. 2.14 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями миналов авгита и гистограммы распределения остатков для 371 экспериментальной точки. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Как параметры всех уравнений регрессии, так и несмещённость всех гистограмм подтверждают хорошее качество предсказания состава авгитов в виде миналов.

Содержания расчетных миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунке 2.15.



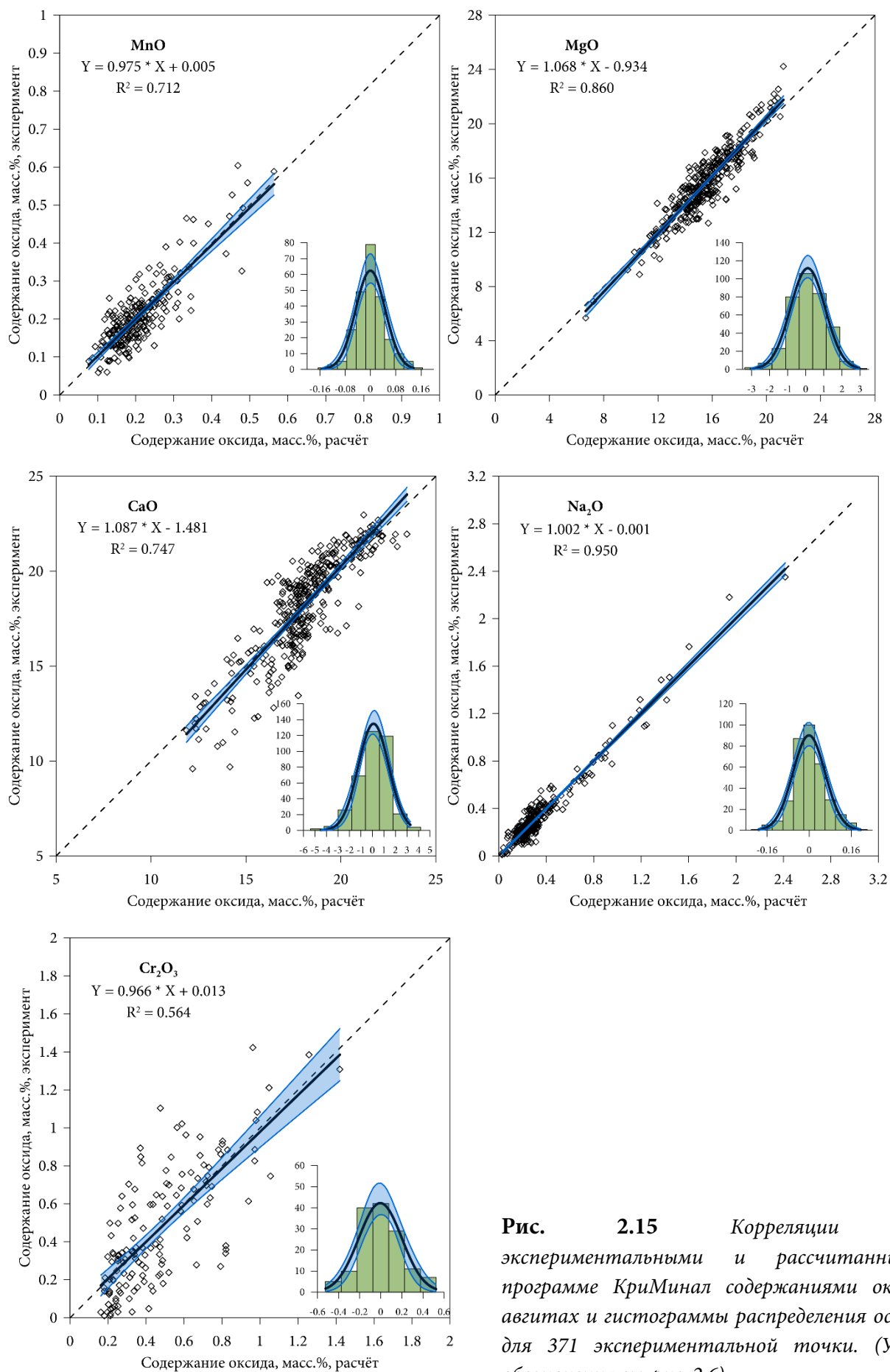


Рис. 2.15 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в авгитах и гистограммы распределения остатков для 371 экспериментальной точки. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Параметры уравнений регрессии на графиках рисунка 2.15 свидетельствуют об отсутствии существенной систематической ошибки. Линия равных значений для всех оксидов либо попадает внутрь доверительных коридоров, либо лежит в непосредственной близости от их границ. Это подтверждается и близостью гистограмм к нормальному распределению. Несмотря на относительную рыхлость распределения экспериментальных точек, точность предсказания концентраций оказывается очень высокой (узкий доверительный коридор) из-за большого объёма выборки.

Средние значения остатков содержания для SiO_2 $-0,4 \pm 0,1$ масс.%, для MgO $-0,1 \pm 0,1$ масс.%, а для TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , CaO , Na_2O и Cr_2O_3 они много меньше размеров доверительных интервалов. Это говорит о том, что из всех отклонений от 0 значимо только завышение расчётной концентрации SiO_2 в авгите. Но значение завышения, равное 0,4 масс.%, сопоставимо с аналитической погрешностью измерения этой величины.

Сопоставление экспериментальных и расчётных температур ликвидуса авгита приведено на рисунке 2.16.

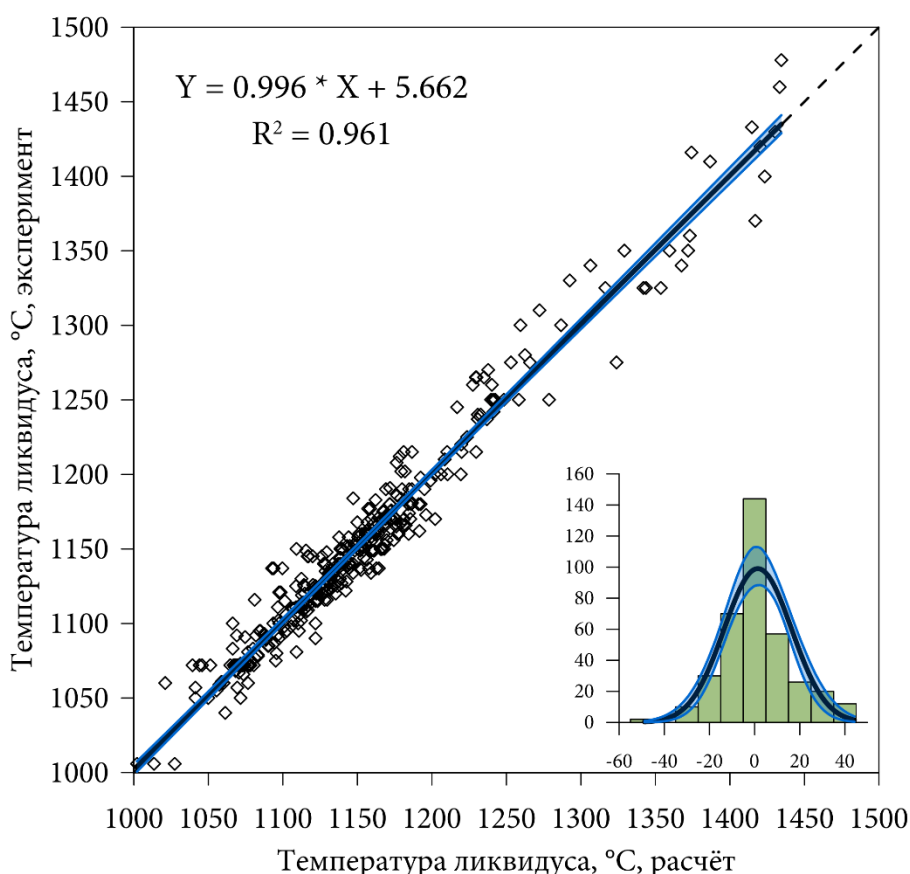


Рис. 2.16 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса авгита и гистограммы распределения остатков для 371 экспериментальной точки. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений на графике 2.16 во всём интервале температур лежит в пределах доверительного коридора, что говорит о том, что во всём температурном диапазоне разница между предсказанными и экспериментальными значениями отличается от нуля статистически не значимо.

Средний остаток температуры равен $1,4 \pm 1,5^\circ\text{C}$, что тоже подтверждает несмещённость оценок с помощью предлагаемого композитометра.

Ликвидусный композитометр ортопироксен – расплав.

Составы ортопироксенов пересчитывались на те же 8 миналов, что и составы авгитов – энстатит MgSiO_3 (En), ферросилит FeSiO_3 (Fs), волластонит CaSiO_3 (Wo), алал AlAlO_3 (AlAl), налси $\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{SiO}_3$ (NaAlSi), магти MgTiO_3 (MgTi), манганпироксен MnSiO_3 (MnPx), хромпироксен CrSiO_3 (CrPx). Следовательно и реакции образования миналов отвечают уравнениям (2.14), а система уравнений ортопироксенового композитометра соответствует (2.15).

Как отмечено выше, после прохождения этапов предварительного отбора, в выборке оказались 155 экспериментов, в продуктах которых сосуществовали ортопироксен и силикатный расплав. После оптимизации и удаления экспериментов, нарушающих нормальность распределения остатков, их число сократилось до 154. Список источников экспериментальных данных приведён в таблице 2.7.

Таблица 2.7.

Список экспериментов в выборке для вывода системы уравнений композитометра ортопироксен–расплав.

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
9	12, 18	[Huebner, Lipin, Wiggins, 1976]
15	7-11	[Weill, McKay, 1975]
16	4-7	[Biggar, 1986]
20	1-3, 7, 8, 1014, 19-22, 25	[Longhi, Pan, 1988]
27	15, 39-42	[Grove, Gerlach, Sando, 1982]
54	4-6, 8, 9	[Baker, Egglar, 1987]
56	8	[Johnston, 1986]
67	12, 21, 28, 29, 31, 33-39, 41, 46, 47	[Grove, Juster, 1989]
71	28, 30, 31	[Juster, Grove, Perfit, 1989]
73	1-3, 5, 6, 10, 11, 13-30, 32-43, 45-48	[Barnes, 1986]
77	2	[Longhi, Pan, 1989]
98	4-6	[Gaetani, Grove, Bryan, 1994]
126	9	[Umino, Kushiro, 1989]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
131	2-4	[Longhi, Wooden, Coppinger, 1983]
166	1, 2, 5-12, 17, 18, 20	[Jurewicz, Mittlefehldt, Jones, 1995]
177	5, 6, 30, 31, 37, 41, 42	[Vander Auwera, Longhi, 1994]
178	11	[Baker, Grove, Price, 1994]
247	6	[Kinzler, 1997]
255	17, 22, 23	[Dunn, Sen, 1994]
263	3	[Blatter, Carmichael, 1998]
288	5-7, 10, 11	[Longhi и др., 1999]
314	35, 64, 65	[Гирнис, Рябчиков, Богатиков, 1987]
416	1, 2	[Botcharnikov и др., 2008]
427	3-8	[Grove и др., 2003]
454	5-7, 12, 13	[Charlier, Grove, Zuber, 2013]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных 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.

Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (масс.%): SiO₂ от 45 до 68, TiO₂ от 0 до 6, Al₂O₃ от 1,5 до 18, FeO* от 1 до 28 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 0,6, MgO от 0,8 до 21, CaO от 2 до 16, Na₂O от 0 до 4,5, K₂O от 0 до 5, P₂O₅ от 0 до 1,4, Cr₂O₃ от 0 до 1.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой от 1052 до 1416°C, давлением от 1 бара до 23 кбар, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -13,3 до -4,8 (от QFM-5,9 до QFM+2,6).

Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 2.17.

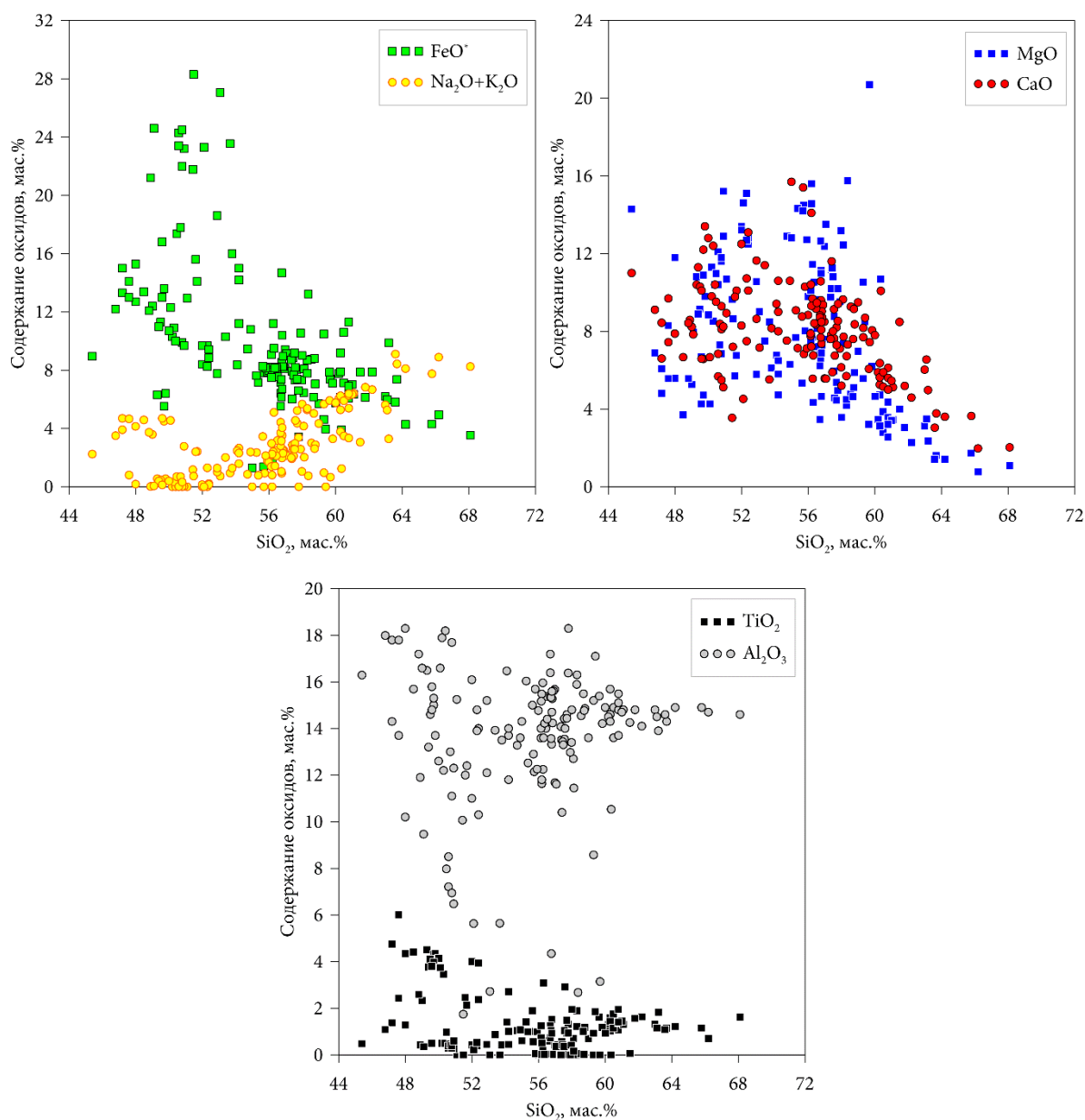


Рис. 2.17 Содержание оксидов в экспериментальных стёклах, равновесных с ортопироксеном (154 эксперимента в выборке)

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.8.

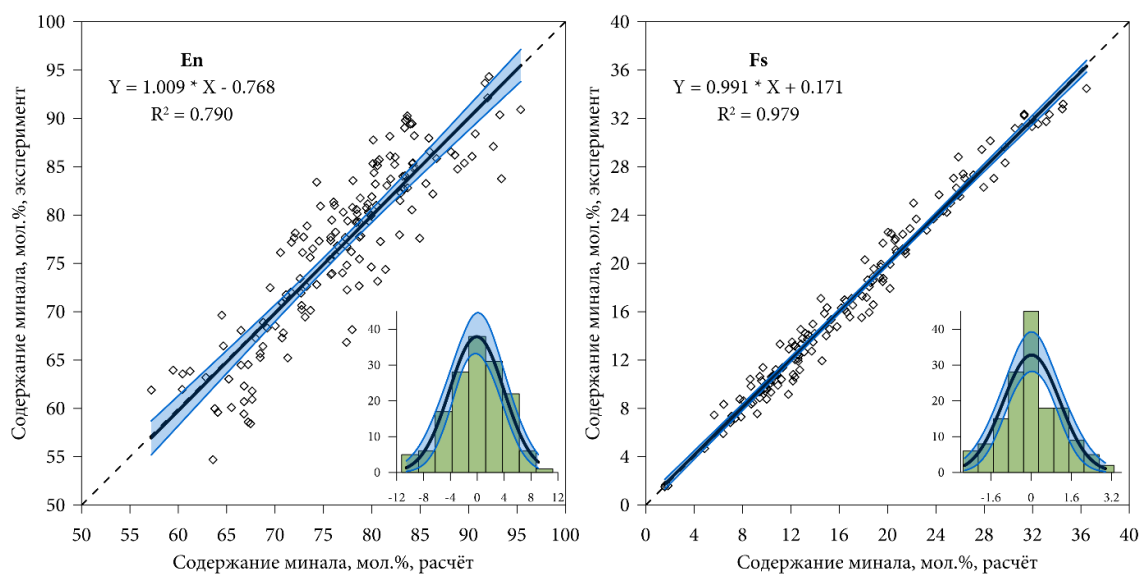
Таблица 2.8.

Найденные значения коэффициентов и константы для уравнений (2.15) и поправочных коэффициентов b и c в уравнении вида (2.9) для ортопироксена.

Коэффици- циент	En	Fs	Wo	AlAl	NaAlSi	MgTi	MnPx	CrPx
A	8128.03	5802.95	6642.23	0	1088.183	13272.20	7296.71	11773.07
β	41.3081	48.3843	83.0248	56.4300	-4.96806	43.6159	26.0052	-14828
B	-4.90673	-4.21847	-19.22873	0.483395	-21.8259	-17.16088	-35.3037	-86.8706
D	0.008942	0.011622	0.032354	0.032435	0.830976	-0.055975	-0.032210	0.325875

Коэффициент	En	Fs	Wo	AlAl	NaAlSi	MgTi	MnPx	CrPx
J_{Si}	0.781316	0.509953	13.52453	-9.80621	19.03937	2.40381	30.8221	79.8504
J_{Ti}	-2.71465	-2.69560	8.84810	11.58978	105.2390	1.16626	35.7674	76.5813
J_{Al}	1.425210	0.255515	11.72120	11.61755	34.9269	17.39452	31.2356	89.2471
$J_{Fe^{3+}}$	-0.896582	1.481990	6.8266352	12.43614	-258.381	13.48080	25.7807	-34.8347
$J_{Fe^{2+}}$	0.634360	0	15.37076	5.40782	46.5048	11.50068	29.6447	89.6630
J_{Mg}	0	-0.444176	6.97223	1.76618	24.6976	8.60895	29.9955	83.5898
J_{Ca}	0.186975	1.18004	21.1767	2.95838	40.4393	8.09356	26.2556	95.0029
J_{Na}	-1.18915	-1.17844	9.30653	3.05491	0	3.91060	28.5418	87.0327
J_K	1.54854	0.171177	15.69178	20.8695	104.2338	12.68808	20.5379	78.6899
Поправочные коэффициенты								
b	0.817472	1	0.984881	0.986259	0.912895	0.986555	0.893542	0.906511
c	0.142686	0	0.000545	0.000523	0.000586	0.000093	0.000540	0.000881

Корреляция экспериментальных составов ортопироксенов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (2.15) с коэффициентами из табл. 2.8 показана на рис. 2.18.



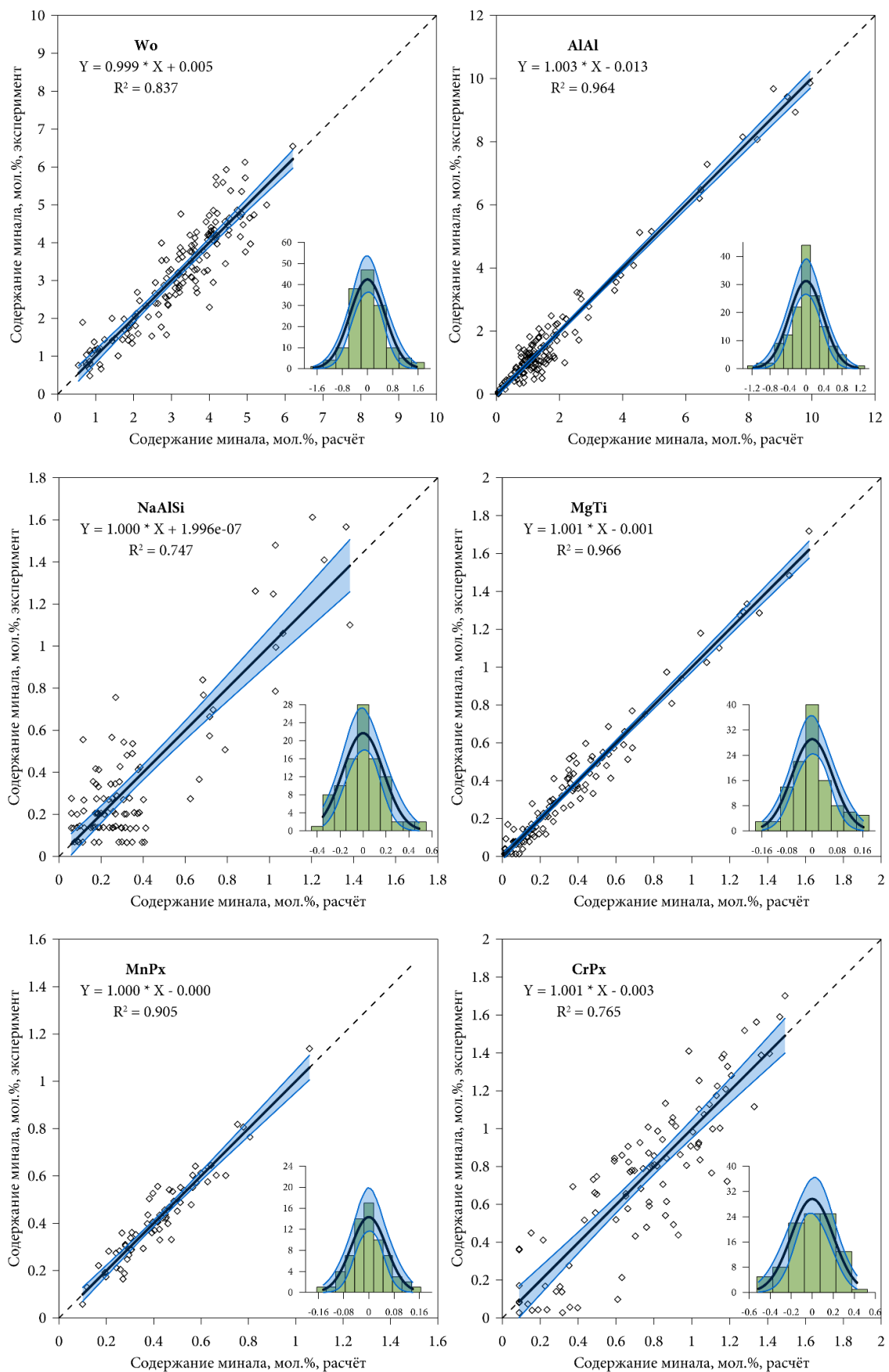
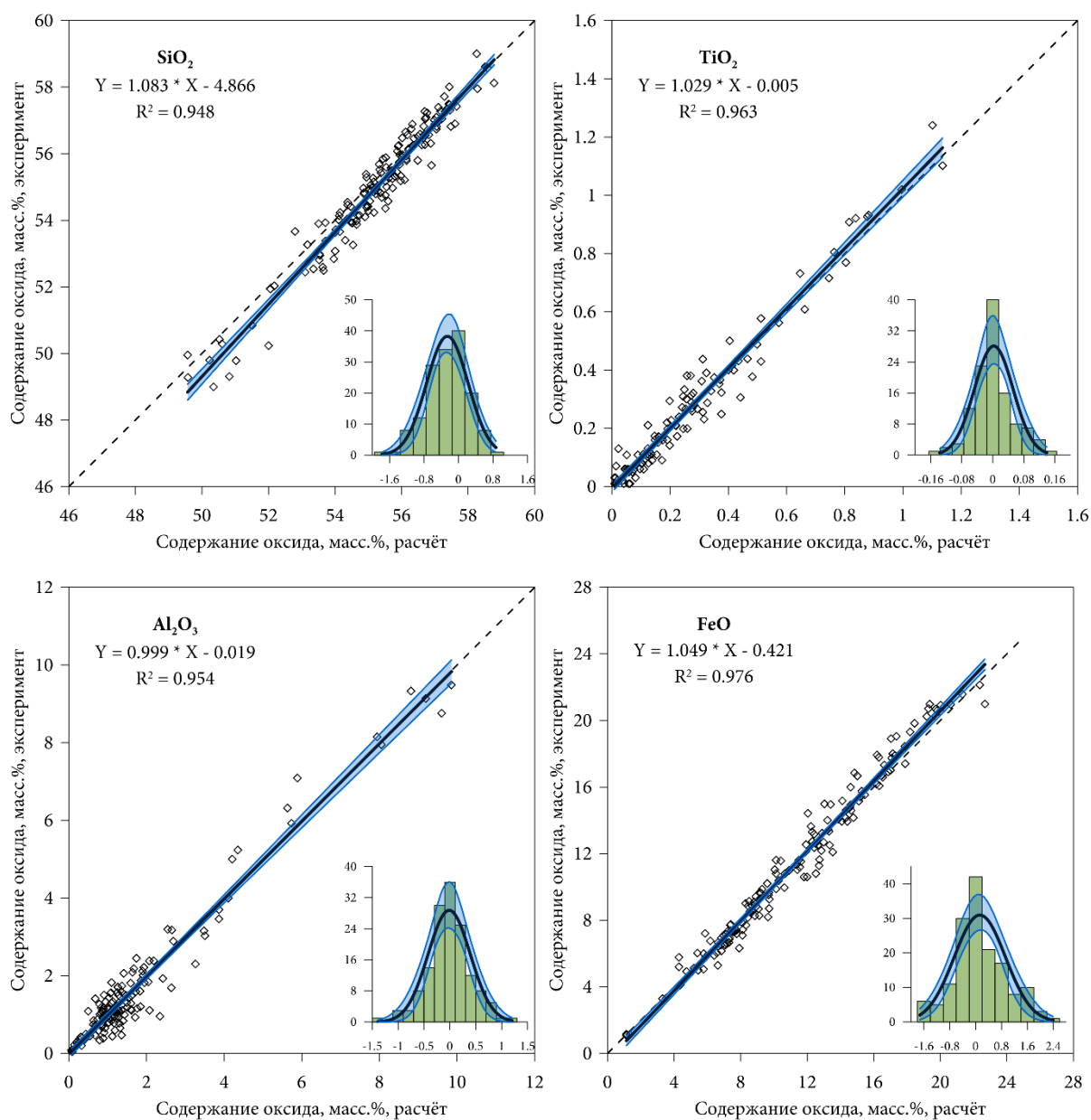


Рис. 2.18 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями мидалов ортопироксена и гистограммы распределения остатков для 154 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Как параметры всех уравнений регрессии, так и несмещённость всех гистограмм подтверждают хорошее качество предсказания состава ортопироксенов в виде миналов.

Содержания расчетных миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунке 2.19.

Параметры уравнений регрессии на графиках рисунка 2.19 свидетельствуют об отсутствии существенной систематической ошибки.



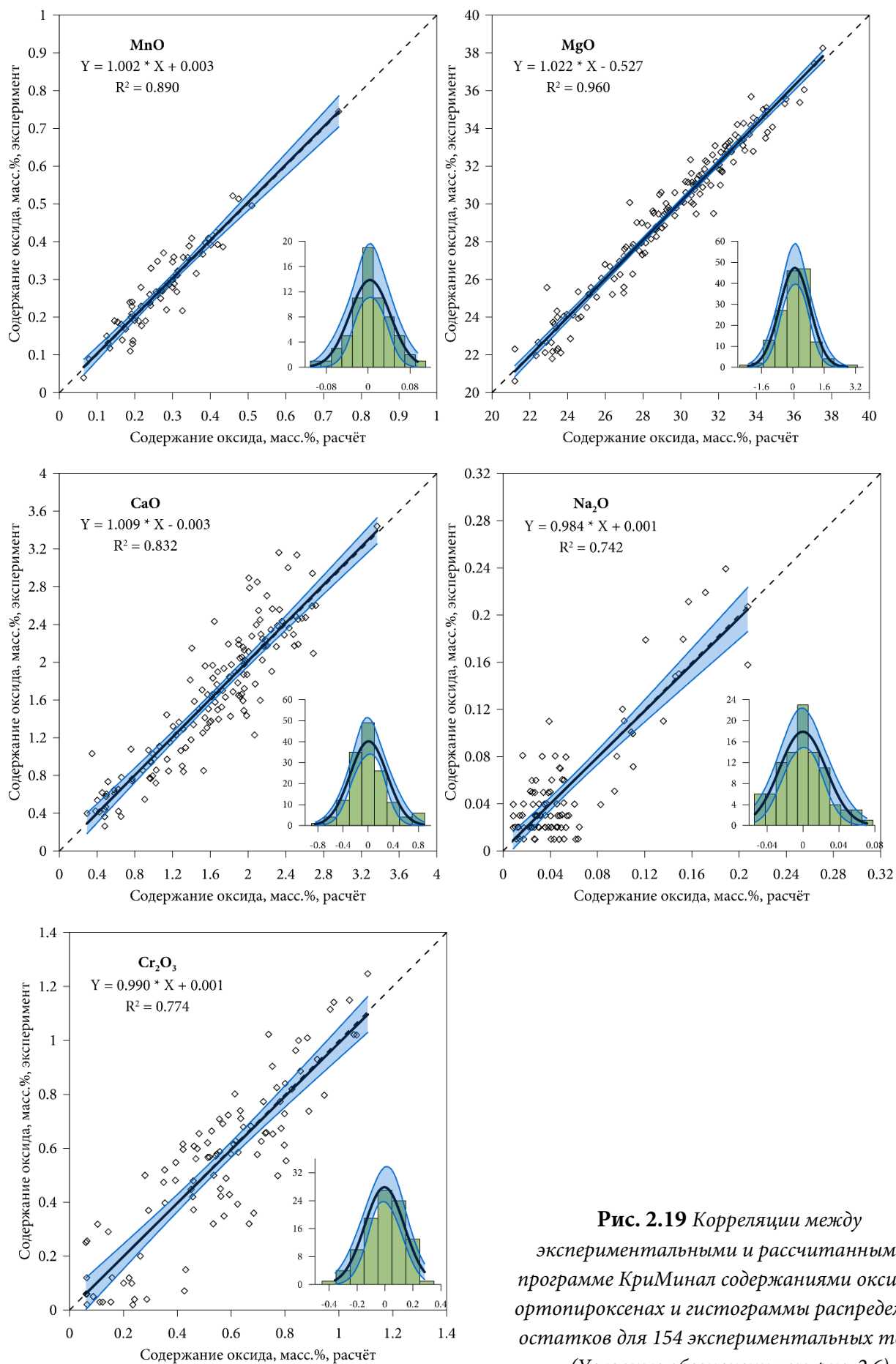


Рис. 2.19 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в ортопироксенах и гистограммы распределения остатков для 154 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений для всех оксидов либо попадает внутрь доверительных коридоров, либо лежит в непосредственной близости от их границ (максимальное отклонение наблюдается для низких содержаний SiO_2 и не превосходит 0,5 масс.%). Это подтверждается и близостью гистограмм к нормальному распределению. Точность предсказания концентраций оказывается очень высокой (узкий доверительный коридор) из-за достаточно большого объёма выборки.

Средние значения остатков содержания для SiO_2 $-0,26 \pm 0,08$ масс.%, для FeO $-0,13 \pm 0,13$ масс.%, для MgO $-0,11 \pm 0,12$ масс.%, а для TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O и Cr_2O_3 они много меньше размеров доверительных интервалов. Это говорит о том, что из всех отклонений от 0 значимо только завышение расчётной концентрации SiO_2 в ортопироксене. Но значение завышения, равное 0,26 масс.%, сопоставимо с аналитической погрешностью измерения этой величины.

Сопоставление экспериментальных и расчётных температур ликвидуса ортопироксена приведено на рисунке 2.20.

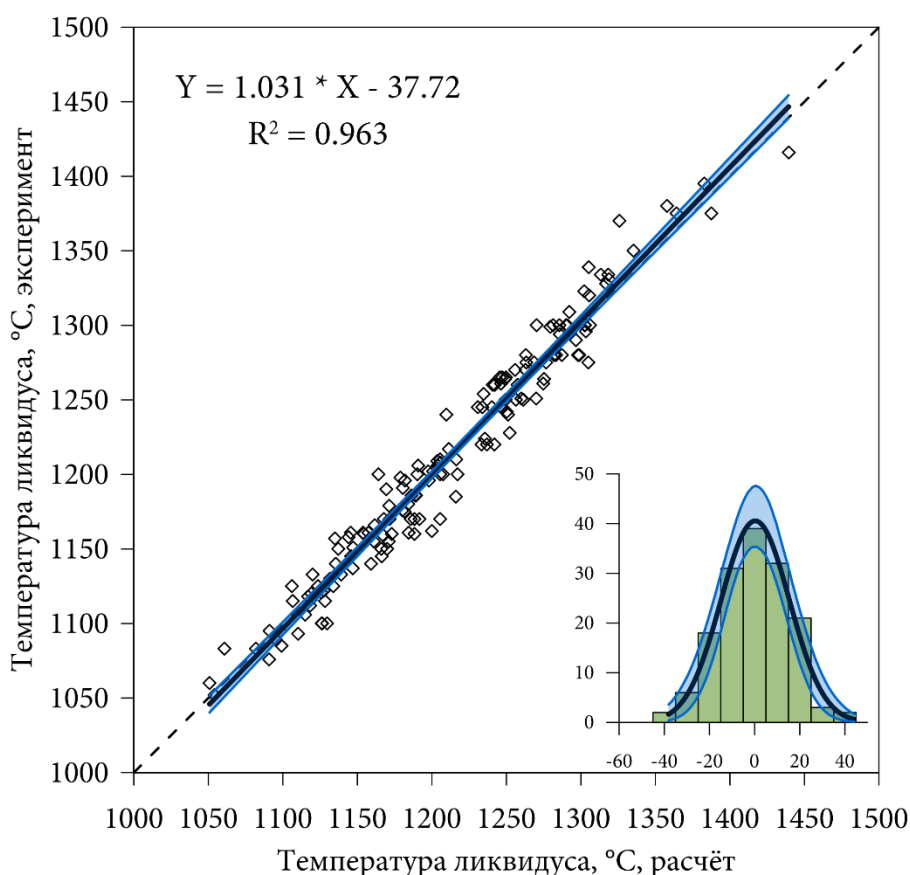


Рис. 2.20 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса ортопироксена и гистограммы распределения остатков для 154 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений на графике 2.20 во всём интервале температур лежит в пределах доверительного коридора, что говорит о том, что во всём температурном диапазоне разница между предсказанными и экспериментальными значениями отличается от нуля статистически не значимо.

Средний остаток температуры равен $0,3 \pm 2,4^\circ\text{C}$, что тоже подтверждает несмещённость оценок с помощью предлагаемого композитометра.

Ликвидусный композитометр пижонит – расплав.

Составы пижонитов пересчитывались на те же 8 миналов, что и составы других пироксенов – энстатит MgSiO_3 (En), ферросилит FeSiO_3 (Fs), волластонит CaSiO_3 (Wo), алал AlAlO_3 (AlAl), налси $\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{SiO}_3$ (NaAlSi), магти MgTiO_3 (MgTi), манганпироксен MnSiO_3 (MnPx), хромпироксен CrSiO_3 (CrPx). Следовательно и реакции образования миналов отвечают уравнениям (2.14), а система уравнений пижонитового композитометра соответствует (2.15).

Как отмечено выше, после прохождения этапов предварительного отбора, в выборке оказались 144 эксперимента, в продуктах которых сосуществовали пижонит и силикатный расплав. После оптимизации и удаления экспериментов, нарушающих нормальность распределения остатков, их число сократилось до 137. Список источников экспериментальных данных приведён в таблице 2.9.

Таблица 2.9.

Список экспериментов в выборке для вывода системы уравнений композитометра пижонит–расплав.

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
1	14, 15, 51, 52	[Stolper, 1977]
9	1, 2, 10	[Huebner, Lipin, Wiggins, 1976]
11	2	[Hess, Rutherford, Campbell, 1978]
13	4-6, 8	[Grove, Beaty, 1980]
20	4, 15-18, 23, 26-31, 33-38, 42, 43, 47, 50, 51, 54, 55	[Longhi, Pan, 1988]
27	8, 9, 17-19, 22-24, 30, 32, 33, 43	[Grove, Gerlach, Sando, 1982]
28	9-11, 24, 47, 50	[Grove, Bryan, 1983]
31	88	[Sack, Walker, Carmichael, 1987]
67	3-10, 12, 22-25, 30-32, 41-44	[Grove, Juster, 1989]
69	6, 7, 9	[Kinzler, Grove, 1985]

Номер публикации N*	Номер опыта в публикации n**	Ссылка
71	5-13, 16-22, 30	[Juster, Grove, Perfit, 1989]
75	5, 6, 9, 11-13, 22-26	[Bartels, Grove, 1991]
77	4, 5	[Longhi, Pan, 1989]
176	11, 25, 28, 33	[Toplis, Libourel, Carroll, 1994]
177	14, 15, 28, 42	[Vander Auwera, Longhi, 1994]
194	21, 22	[Thy, 1995a]
282	2-7, 9, 10, 12	[McCoy, Lofgren, 1999]
288	3	[Longhi и др., 1999]
294	6, 7, 9-12	[Parman и др., 1997]
305	10, 33, 34	[Sano и др., 2001]
314	65, 68, 69	[Гирнис, Рябчиков, Богатиков, 1987]
435	33	[Sano, Yamashita, 2004]
445	5	[Charlier, Grove, 2012]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных 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.

Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (масс.%): SiO₂ от 43 до 68, TiO₂ от 0 до 11, Al₂O₃ от 3 до 16, FeO* от 3 до 27 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 0,6, MgO от 0,7 до 14, CaO от 2 до 14, Na₂O от 0 до 4,5, K₂O от 0 до 4,3, P₂O₅ от 0 до 3,4, Cr₂O₃ от 0 до 0,4.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой от 1006 до 1305°С, давлением от 1 бара до 10 кбар, летучестью кислорода $\lg f_{O_2}$ от -14,4 до -6,3 (от QFM-7 до QFM+1,1).

Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 2.21.

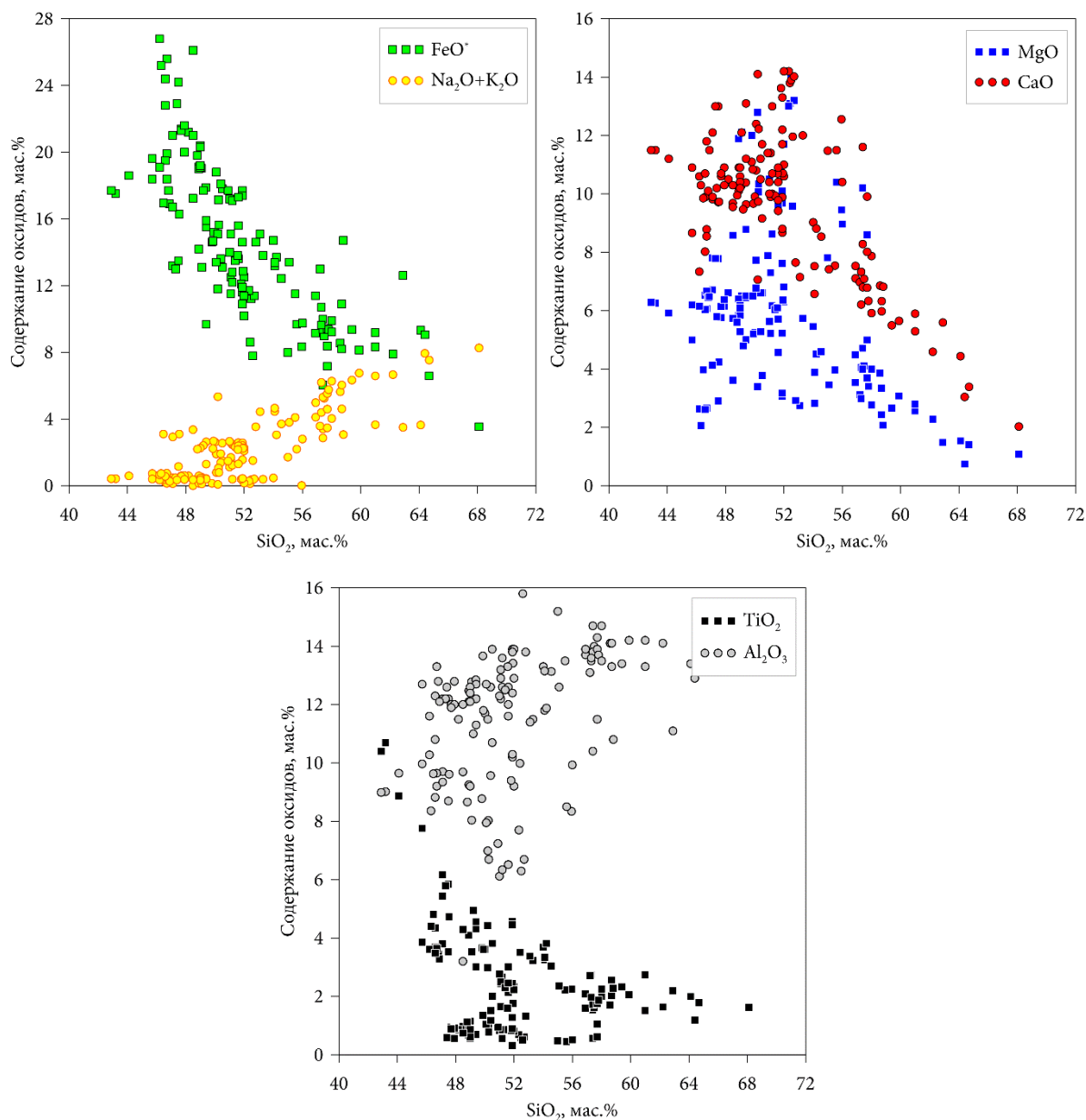


Рис. 2.21 Содержание оксидов в экспериментальных стёклах, равновесных с пижонитом (137 экспериментов в выборке)

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.10.

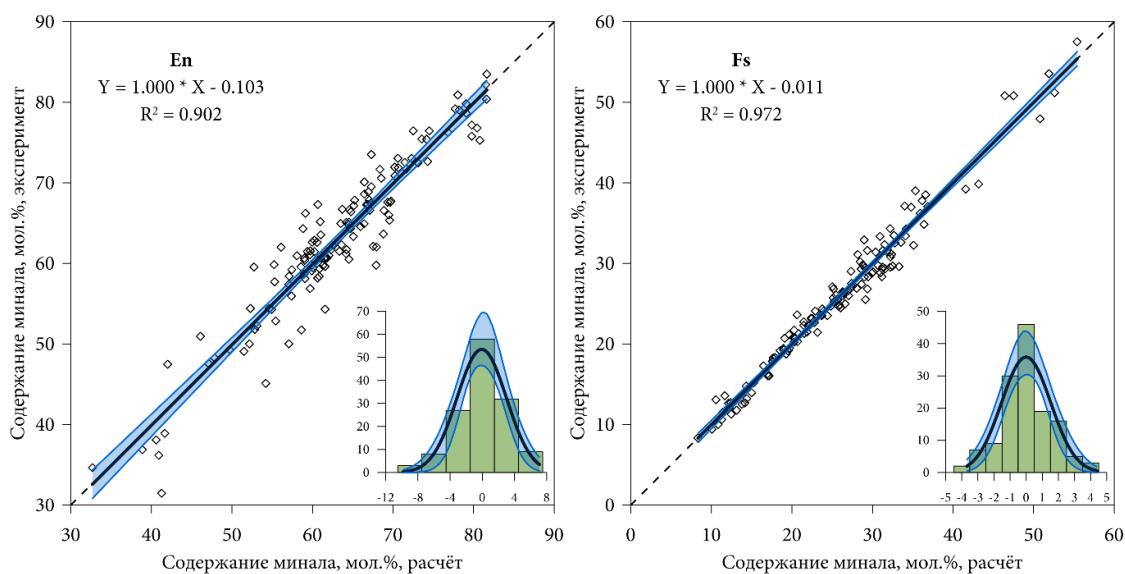
Таблица 2.10.

Найденные значения коэффициентов и константы для уравнений (2.15) и поправочных коэффициентов b и c в уравнении вида (2.9) для пижонита.

Коэффици- циент	En	Fs	Wo	AlAl	NaAlSi	MgTi	MnPx	CrPx
A	8024.90	5201.88	5519.29	4159.52	0	9620.28	6528.87	1823.643
β	36.0296	27.1572	121.0440	130.1972	128.5206	115.2536	17.75742	237.181
B	-6.67862	-3.81167	-13.29735	-4.33425	-0.911403	-14.44043	-28.2185	-3.92865
D	-0.003203	0.009848	0.092078	-0.000351	1.2858902	0.013478	0.016914	0.214092

Коэффициент	En	Fs	Wo	AlAl	NaAlSi	MgTi	MnPx	CrPx
J_{Si}	2.46995	0.322440	8.94650	-9.03958	12.583953	8.27741	24.8167	7.07124
J_{Ti}	1.636912	0.819693	9.31390	5.39862	36.9781	8.00876	26.5661	2.18684
J_{Al}	2.83680	1.691923	4.43144	4.04604	3.01908	6.44070	24.5411	7.91717
$J_{Fe^{3+}}$	3.24808	1.1045658	2.56987	9.20511	-252.1063	-8.03537	24.3554	-9.97892
$J_{Fe^{2+}}$	2.20552	0	9.28316	10.07437	42.2114	11.45583	24.8839	5.30475
J_{Mg}	2.31747	0.160624	2.85080	5.49573	-15.38003	0	23.2699	-6.08972
J_{Ca}	0.859649	-1.034951	22.5783	10.44509	12.89451	8.48216	21.3359	12.92694
J_{Na}	0.604730	-1.312413	11.47061	17.92448	0	-0.735895	23.3280	2.94684
J_K	2.68245	-1.194135	24.4691	34.4098	17.52200	3.16522	15.56363	-69.4405
Поправочные коэффициенты								
b	0.957756	0.983199	1	0.967114	0.923337	0.950786	0.874208	0.877228
c	0.027218	0.004882	0	0.000634	0.000647	0.000384	0.000976	0.000947

Корреляция экспериментальных составов пижонитов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (2.15) с коэффициентами из табл. 2.10 показана на рис. 2.22.



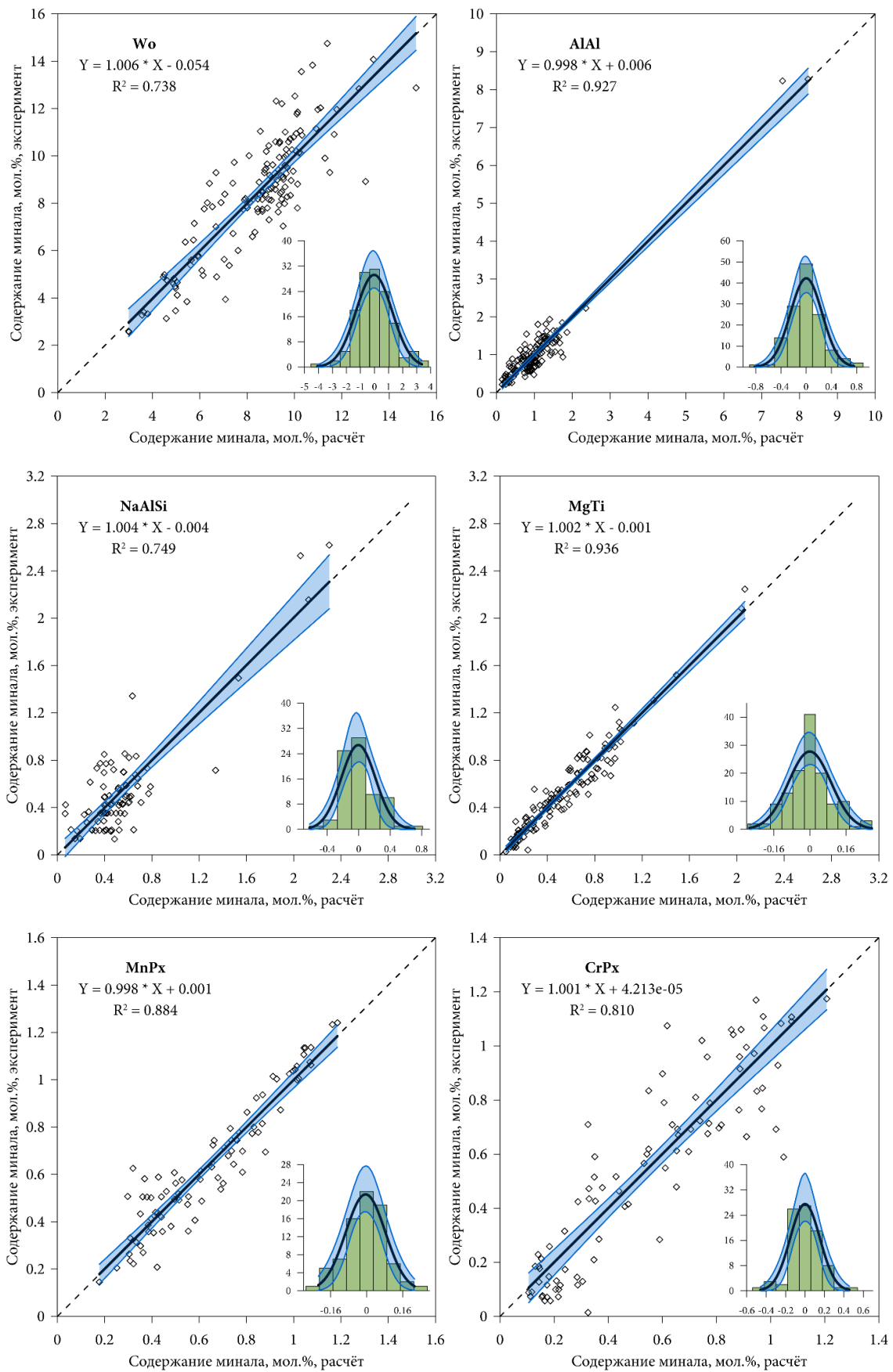
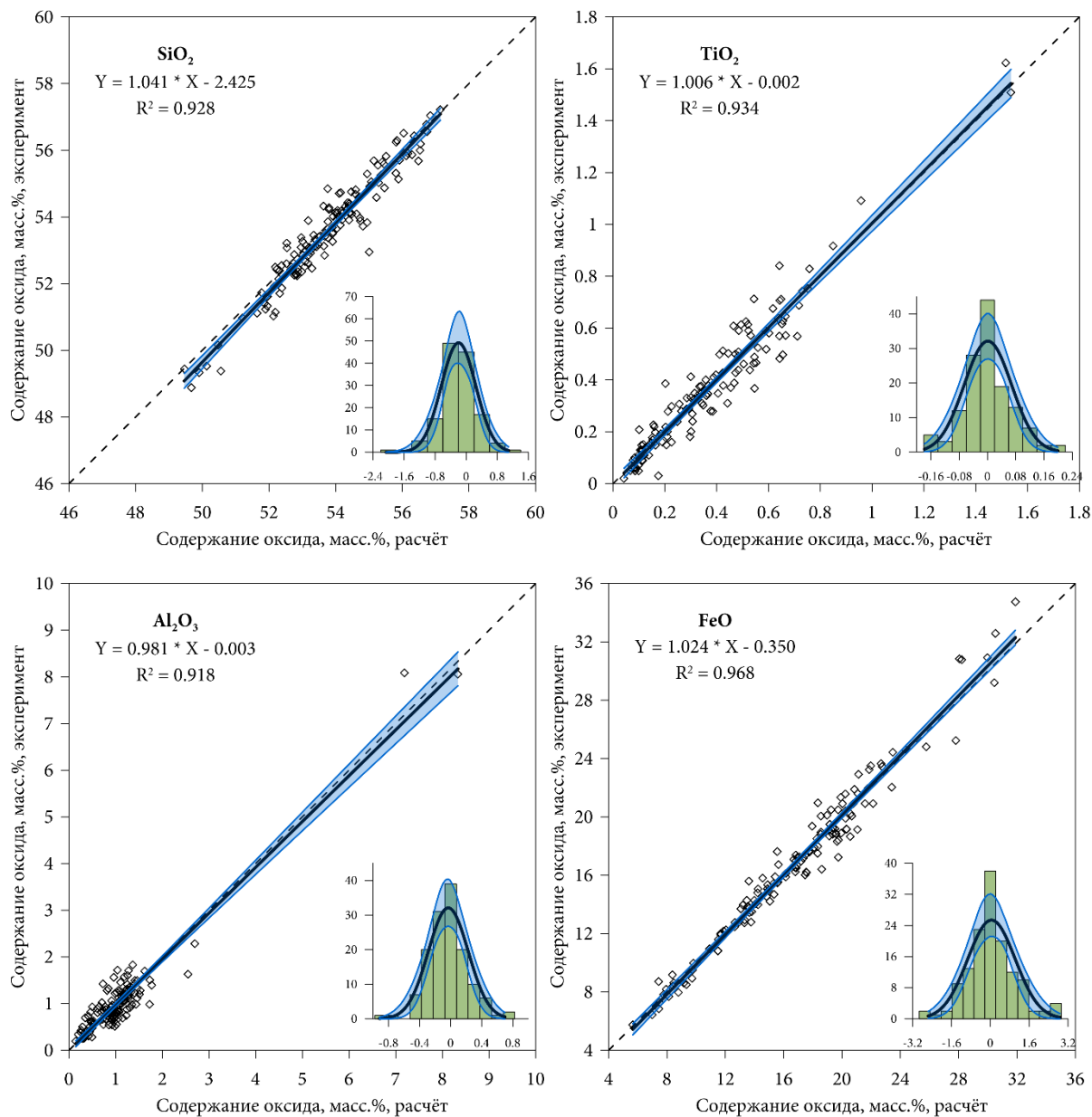


Рис. 2.22 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями миналов пижонита и гистограммы распределения остатков для 137 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Как параметры всех уравнений регрессии, так и несмещённость всех гистограмм подтверждают хорошее качество предсказания состава пижонитов в виде миналов.

Содержания расчетных миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунке 2.23.



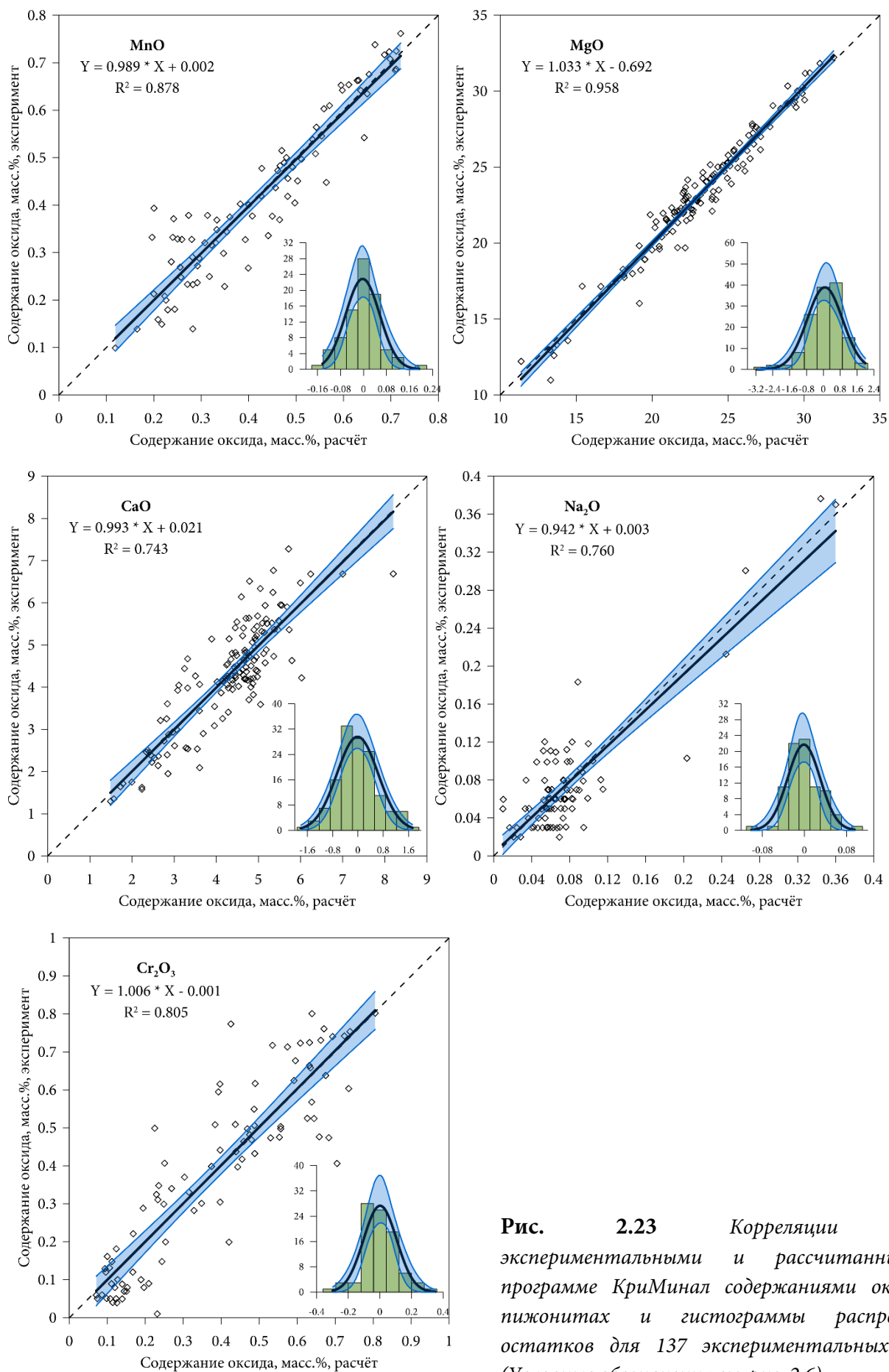


Рис. 2.23 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в пижонитах и гистограммы распределения остатков для 137 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Параметры уравнений регрессии на графиках рисунка 2.23 свидетельствуют об отсутствии существенной систематической ошибки. Линия равных значений для всех оксидов, кроме SiO_2 , попадает внутрь доверительных коридоров. Максимальное отклонение для SiO_2 наблюдается в области относительно низких содержаний, где граница доверительного интервала отстоит от линии равных значений меньше, чем на 0,1 масс.%. Точность предсказания концентраций оказывается высокой (узкий доверительный коридор) из-за достаточно большого объёма выборки.

Средние значения остатков содержаний для SiO_2 $-0,20 \pm 0,08$ масс а для TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O и Cr_2O_3 они много меньше размеров доверительных интервалов. Это говорит о том, что из всех отклонений от 0 значимо только завышение расчётной концентрации SiO_2 в пижоните. Но значение завышения, равное 0,20 масс.%, сопоставимо с аналитической погрешностью измерения этой величины.

Сопоставление экспериментальных и расчётных температур ликвидуса пижонита приведено на рисунке 2.24.

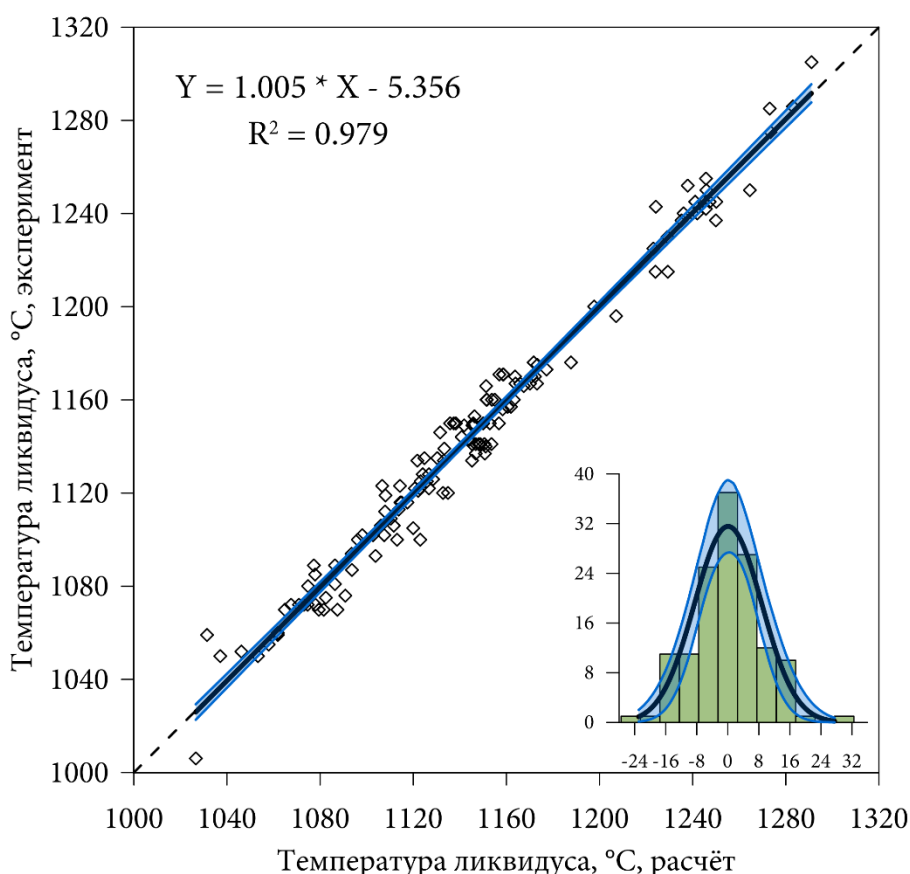


Рис. 2.24 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса пижонита и гистограммы распределения остатков для 137 экспериментальных точек. (Условные обозначения см. рис. 2.6)

Линия равных значений на графике 2.24 во всём интервале температур лежит в пределах доверительного коридора, что говорит о том, что во всём температурном диапазоне разница между предсказанными и экспериментальными значениями отличается от нуля статистически не значимо.

Средний остаток температуры равен $0,08 \pm 1,5^\circ\text{C}$, что тоже подтверждает несмещённость оценок с помощью предлагаемого композитометра.

* * *

Таким образом в этой главе был предложен вид показательных уравнений (2.8), описывающих концентрации миналов в минералах-твёрдых растворах, равновесных с силикатными расплавами, составы которых находятся в диапазоне от основных до кислых.

Помимо представления состава силикатов в виде традиционных миналов, учитывающих содержание главных компонентов, были добавлены миналы, характеризующие содержание малых компонентов. В результате для каждой минеральной фазы были получены системы уравнений вида (2.8), названные нами композитометрами.

Определение коэффициентов и констант в композитометрах происходит путём статистической обработки соответствующих выборок экспериментальных данных. Следовательно качество полученных композитометров зависит от качества выборок.

Использованный нами ранее подход к формированию выборок опирался на субъективные критерии отбраковки экспериментов, например на продолжительность выдержки. Этот подход не исключал включения в выборку экспериментов с существенными аналитическими и экспериментальными погрешностями. В результате на этапе вывода композитометров до 30% экспериментов приходилось отбраковывать как нарушающие нормальность распределения остатков. Например, ранее при выводе оливинового композитометра при оптимизации размер выборки сократился от 651 эксперимента до 568 [Коптев-Дворников, Бычков, 2019b]. После фильтрации выборок, описанной в данной работе число таких «неудачных» экспериментов резко сократилось. На стадии оптимизации из оливиновой выборки было отброшено 10 экспериментов из 673, из плагиоклазовой выборки – 11 из 490, авгитовая выборка из 371 эксперимента не потеряла ни одного, ортопироксеновая – из 154 экспериментов сократилась на 1, пижонитовая – из 144 на 7. Итоговый размер выборки составил 1000 экспериментов и такую

выборку безводных закалочных опытов, прошедших проверку массбалансовыми пересчётами систем и каждого минерала, известными на сегодня критериями равновесности и оптимизацию мы предлагаем назвать выборкой повышенной надёжности.

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

Целью исследований, описанных в данной главе, являлся вывод коэффициентов, оптимальным образом предсказывающих содержание миналов в минеральных фазах, находящихся в равновесии с силикатным расплавом. Изложенные выше 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 (см. рисунки 2.6, 2.10, 2.14, 2.18, 2.22).

В то же время для некоторых оксидов обнаруживаются небольшие систематические отклонения (в пределах десятых долей процента), которые не могут привести к существенному искажению траектории фракционирования расплава, так как соотношение между концентрацией оксида в расплаве и в минерале меняется крайне незначительно. Следует отметить, что предложенный нами подход к описанию равновесных концентраций малых компонентов в виде соответствующих миналов позволил предсказать их содержания с высокой надёжностью (см. рисунки 2.7, 2.11, 2.15, 2.19, 2.23).

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.

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%. Это приводит к тому, что точность композитометров неравномерна и наилучшим образом охарактеризована низкобарная область. В дальнейшем мы планируем избежать этих ограничений путём разработки системы композитометров для выборок, включающих в себя как «безводные», так и водосодержащие эксперименты. Первый опыт, подтверждающий возможность создания таких композитометров, нами уже получен [Бычков, Романова, Коптев-Дворников, 2022].

По результатам исследований, изложенных в главе 2 сформулированы следующие защищаемые положения:

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.

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

В работах М.Я. Френкеля чётко показано [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995], что существует два подхода к построению алгоритмов решения задачи термодинамического равновесия. «Программы первого типа строятся как процедуры поиска минимума поверхности свободной энергии смеси на многограннике ограничений (условий баланса вещества). Программы второго типа реализуют численные схемы решения систем нелинейных алгебраических уравнений закона действующих масс, то есть уравнений, определяющих положение минимума поверхности термодинамического потенциала.» Оба подхода встречают трудности, связанные с отсутствием достаточно полных и надёжных данных по соотношениям между активностями и концентрациями компонентов силикатных расплавов.

Первый подход весьма популярен и реализован в целом ряде программных средств, таких как: Melts и pMelts [Ghiorso и др., 2002; Ghiorso, Sack, 1995], THERMOCALC [Holland, Green, Powell, 2018; Jennings, Holland, 2015], Perple_X [Connolly, 2009].

Второй подход реализован в программном комплексе КОМАГМАТ [Ariskin и др., 1993; Ariskin и др., 2018], новосибирской программе программе PLUTON [Лавренчук, 2004], популярной у многих исследователей программе Petrolog3 [Danyushevsky, Plechov, 2011], позволяющей использовать широчайший спектр моделей, описывающих равновесие минерал-расплав. Разработанный нами алгоритм поиска равновесия в силикатной системе использует именно этот подход, поскольку программный комплекс КОМАГМАТ много лет используется в нашей научной группе и доказал свою работоспособность.

Построение алгоритма решения задачи поиска равновесия, то есть решения системы уравнений вида (2.8) для всего набора минералов, неизбежно разбивается на две подзадачи: определение равновесного фазового состава системы и вычисление состава и количества каждой из сосуществующих фаз. Очевидно, что набор сосуществующих фаз ограничен числом принятых к рассмотрению минералов (числом композитометров). Подробно обоснование такого разбиения рассмотрено в монографии М. Я. Френкеля [Френкель, 1995]. Если бы равновесный

парагенезис был известен заранее, то решение свелось бы к поиску минимума целевой функции методами линейного программирования [Борисов, Шваров, 1992], однако определить равновесный фазовый состав системы а priori невозможно. В нашем алгоритме отбор фаз производится итеративно и уточняется в ходе решения равновесной задачи.

Принципы, заложенные в основу разработанного нами алгоритма, могут быть использованы для любых составов расплавов, однако ограничены набором композитометров. Для экономии вычислительных ресурсов целесообразно ограничить этот набор теми фазами, о присутствии которых свидетельствует модальный состав природных систем. К настоящему времени опубликован набор термобарометров, ориентированный на моделирование равновесия между силикатными расплавами ультраосновного (коматиитового), основного и среднего состава с оливином, плагиоклазом, клинопироксеном, ортопироксеном и пижонитом [Арискин, Бармина, 2000; Френкель и др., 1988; Roeder, Emslie, 1970]. Из рудных фаз разработаны термобарометры для моделирования кристаллизации хромита, ильменита, магнетита и сульфид-силикатной ликвации [Арьяева, Коптев-Дворников, Бычков, 2016; Коптев-Дворников, Арьяева, Бычков, 2012; Ariskin и др., 2013b; Nikolaev, Ariskin, Barmina, 2018]. Более подробная библиография приведена в работе Л.В. Данюшевского и П.Ю. Плечова [Danyushevsky, Plechov, 2011]

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 (2.8) 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 минала m в заданном минерале j) и жидкой фазы. Согласно композитометру, рассчитываем состав минерала, равновесный с заданным расплавом (X_m^j – мольная доля минала m в равновесном с расплавом минерале j , рассчитанная по уравнениям вида (2.8) и (2.9)). Сумма квадратов разностей мольных долей миналов 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:

$$F_{целев}^j = \sum_{m=1}^M (X_m^j - X_m^j)^2 \quad (3.1)$$

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]. Для построения поверхности нами было рассчитано максимально возможное количество форстеритового и фаялитового миналов, которое может быть получено из 100 граммов исходной шихты, использованной в серии экспериментов [Sossi, O'Neill, 2016]. Эти количества определили границы прямоугольника составов оливина на рисунке 3.1. Этот прямоугольник был разбит сеткой из 1800 узлов. В каждом узле сетки задано количество форстеритового и фаялитового миналов, что позволило рассчитать $X_m^{олив}$ и состав сосуществующего гипотетического расплава, исходя из баланса масс. Для этого расплава было рассчитано $X_m^{олив}$ по уравнениям термобарометров, приведённых в таблице 2.4 в монографии А.А. Арискина и Г.С. Барминой [Арискин, Бармина, 2000]. Эти уравнения были выбраны потому, что результаты расчёта можно представить на двумерной диаграмме. Знание этих величин позволило в каждом узле сетки рассчитать по уравнению (3.1) значение $F_{целев}^{олив}$. 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 (3.1) 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 (плагноклаза, ортопироксена).

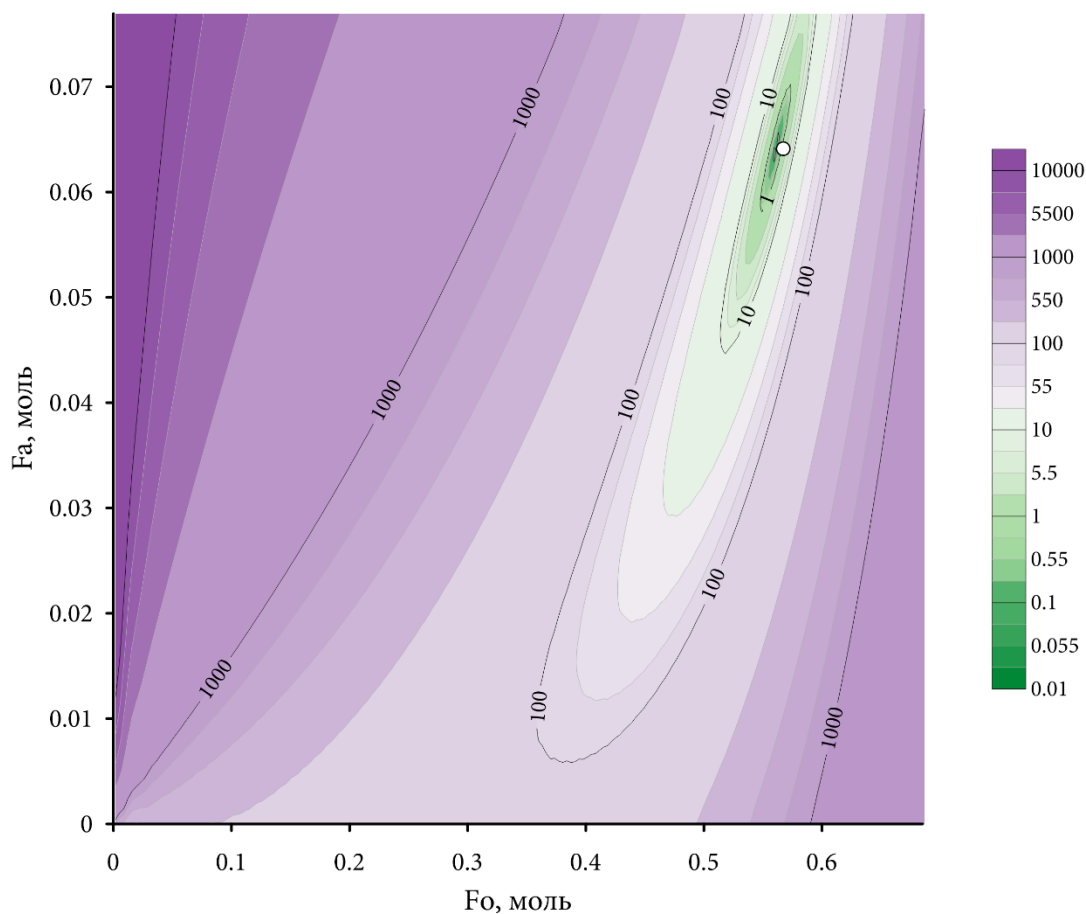


Рис. 3.1. Поверхность целевой функции для оливина из работы [Sossi, O'Neill, 2016], рассчитанная по описанной в тексте процедуре. По осям отложены мольные количества минералов, переводимых из расплава в твёрдую фазу при соблюдении постоянства валового состава системы. Белый кружок – состав равновесного 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 (различных вариантов метода наискорейшего градиентного спуска, методов сопряжённых градиентов и др.) 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. Прежде всего проверяется наличие твёрдых фаз на ликвидусе. Для этого по композитометрам рассчитывается сумма мольных долей минералов во всех минералах. Очевидно, что в состоянии равновесия рассчитанная

по композитометрам вида (2.8) сумма мольных долей миналов равна единице и знак отклонения этой суммы от 1 показывает наличие или отсутствие данной фазы на ликвидусе при заданной температуре: положительное отклонение говорит о том, что расплав пересыщен данной фазой, а отрицательное – что недосыщен. Отсутствие твёрдых фаз с суммой миналов больше или равной 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. Целевая функция (3.1) для этого не может быть использована, поскольку её значение не определяет, в каком состоянии – пересыщенном или недосыщенном – находится фаза. Следовательно, необходимо определить другой критерий неравновесности. Представляется, что искомая наиболее неравновесная фаза должна иметь максимальное положительное отклонение суммы миналов от 1. Однако опыт использования этого критерия свидетельствует, что первоначально определённая таким образом максимально неравновесная фаза в ходе расчёта может исчезнуть из равновесного парагенезиса. Это обстоятельство не приводит к ошибочному окончательному решению, однако заметно удлиняет процедуру поиска равновесия. Для единичного поиска равновесия это не критично, однако при решении равновесной задачи в многочисленных узлах сеточного разбиения может существенно замедлить процедуру расчёта. Отмеченное затруднение устраняется при использовании в качестве критерия степени неравновесности не суммы миналов, а отклонение 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. Наиболее пересыщенный минерал характеризуется максимальным положительным отклонением рассчитанной температуры ликвидуса от заданной. Иными словами, ликвидус данного 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.

На первом этапе рассчитывается количество минерала, при котором сумма найденных содержаний миналов будет отличаться от 1 не больше, чем заданная погрешность расчётов количества (ϵ_1). Для этого от исходного количества компонентов расплава отнимаются количества оксидов, входящих в неравновесную фазу. Они отнимаются в пропорции, отвечающей соотношению миналов в минерале и стехиометрическим коэффициентам при соответствующих оксидах. Например, для плагиоклаза состава $An_{80}Ab_{20}$ эта пропорция составляет: $SiO_2:AlO_{1,5}:CaO:NaO_{0,5}$ как 2,2:1,8:0,8:0,2. Соотношение миналов в минерале в ходе первой итерации рассчитывается по композитометру, исходя из начального состава расплава, а на второй и последующих итерациях это соотношение берётся из предыдущей итерации. Общее количество минерала с погрешностью, не превышающей ϵ_1 , находится методом Ньютона. На этом заканчивается первый этап итерации (отрезки 0-1, 3-4 и т.д. на рисунке 3.2).

В точке 1 состав минерала отвечает составу расплава в точке 0, а состав расплава в точке 1 рассчитан, исходя из условия баланса масс. Таким образом эти две фазы не согласованы.

Содержание второго этапа итерации состоит в изменении найденного на предыдущей итерации состава (соотношения мольных количеств миналов) минерала таким образом, чтобы он минимально отличался от равновесного с расплавом, при сохранении его количества (суммы мольных количеств миналов), найденного на предыдущем этапе итерации. Для этого с помощью композитометров рассчитываются концентрации миналов, равновесные с расплавом в точке 1. Затем, сохраняя сумму молей миналов минерала, соотношение миналов изменяется в соответствии с найденными концентрациями. В результате, фигуративная точка твёрдой фазы перемещается в точку 2. Для завершения второго этапа очередной итерации нужно на отрезке 1-2 найти положение минимума целевой функции. Перед каждым новым вычислением целевой функции составы минерала и расплава пересчитываются в соответствии с условием баланса масс. Поиск минимума выполняется хорошо известным методом золотого сечения. Этот метод отличается тем, что позволяет сократить число вычислений целевой функции. Минимум считается найденным, если максимальная погрешность оценки количеств миналов не превышает ϵ_1 . Точка 3 отвечает минимуму целевой функции на отрезке 1-2, иными словами, точка 3 находится в тальвеге оврага целевой функции. На этом выполнение второго этапа очередной итерации завершается. Прежде чем перейти к следующей итерации нужно проверить не найдено

ли уже решение поставленной задачи, то есть не найден ли искомый минимум целевой функции. Решение считается найденным, если полученное на очередной итерации значение целевой функции меньше ϵ_2 .

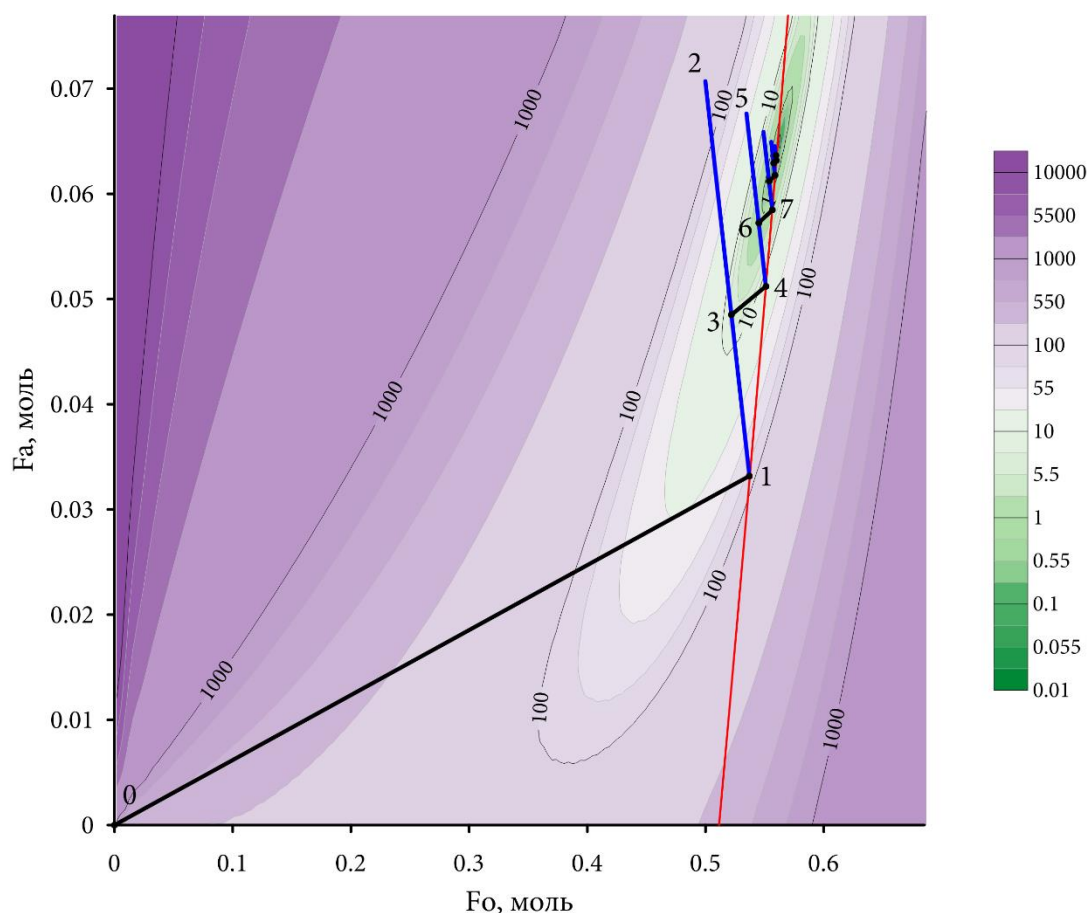


Рис 3.2. Путь поиска равновесия оливин-расплав из работы [Sossi, O'Neill, 2016]. Чёрные отрезки – первый этап соответствующей итерации; синие отрезки – второй этап итерации; красная линия – геометрическое место точек, в которых сумма расчётных миналов равна 1.

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.

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.

На первом этапе рассчитываются количества минералов, при которых для каждого минерала сумма найденных содержаний минералов будет отличаться от 1 не больше, чем заданная погрешность расчётов количества (ϵ_1). Иными словами, мы найдём точку пересечения ликвидусов при заданной температуре и составах минералов. Для всего списка уравниваемых минералов рассчитываются содержания минералов, соответствующие заданным температуре, давлению и текущему составу расплава (найденному на предыдущих шагах расчёта). При переходе от равновесия один минерал – расплав к равновесию двух и более минералов с расплавом мы посчитали целесообразным ввести новую систему координат, описывающую состав твёрдой фазы в системе. В этой системе координат состав каждого минерала зафиксирован и соответствует найденному на предыдущих шагах расчёта, а изменение состава твёрдой фазы в целом описывается изменением количества каждого из минералов. Эта система координат остаётся неизменной на протяжении всего первого этапа итерации. В этой системе координат строится вектор приращения количеств минералов. Величина проекции вектора на ось каждого из минералов равна отклонению суммы минералов, рассчитанных по уравнениям вида (2.8), от 1. Мы выбираем минерал, для которого абсолютная величина проекции вектора на его ось максимальна (минерал наиболее неравновесен) и двигаемся вдоль найденного вектора до точки ликвидуса выбранного минерала либо до точки исчезновения одного из минералов (перитектическое растворение). В случае полного исчезновения одного из минералов он исключается из списка уравниваемых. Процедура построения вектора приращений количеств минералов и нахождения точки ликвидуса повторяется до тех пор, пока все проекции вектора на оси минералов больше ϵ_1 . На этом завершается первый этап итерации.

Второй этап состоит в уточнении состава минералов. Алгоритм этого этапа аналогичен алгоритму второго этапа итерации поиска равновесия минерал – расплав. Единственное отличие состоит в способе расчёта целевой функции. Целевая функция для нескольких минералов рассчитывается как сумма целевых функций для уравниваемых минералов. Прежде чем перейти к следующей итерации нужно проверить не найдено ли уже решение поставленной задачи, то есть не найден ли искомый минимум целевой функции. Решение считается найденным, если полученное на очередной итерации значение целевой функции для уравниваемых минералов меньше ϵ_2 . Завершающей процедурой является проверка наличия или отсутствия на

ликвидусе других минералов. В случае наличия очередной минерал добавляется в список уравниваемых, и процедура поиска равновесия повторяется. Если для всех минералов температура ликвидуса не превышает заданную, то задача поиска равновесного фазового состава для заданных интенсивных и экстенсивных параметров решена. Блок-схема разработанного алгоритма изображена на рис. 3.3.

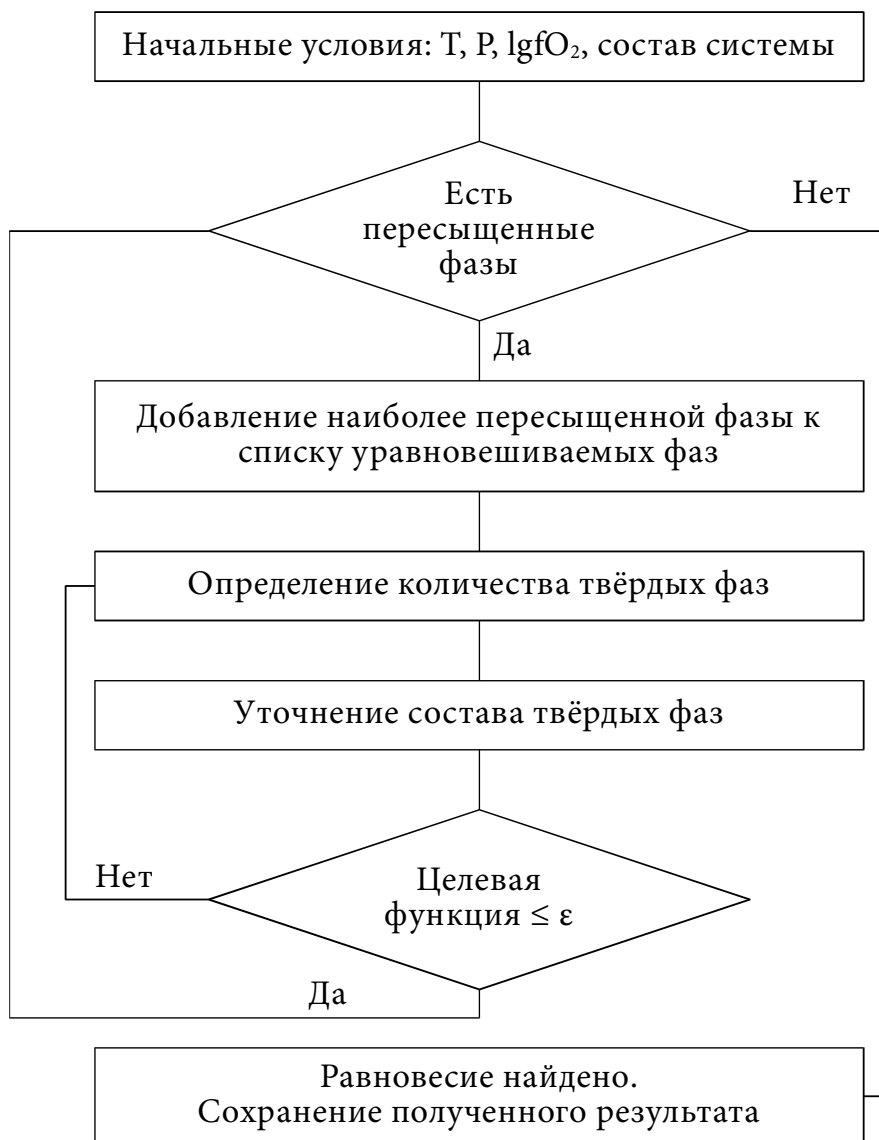


Рис 3.3. Блок-схема алгоритма поиска равновесия при заданных интенсивных параметрах системы.

Изложенная последовательность процедур позволяет найти равновесный фазовый состав и состав всех сосуществующих фаз в системе при заданном валовом составе, температуре, давлении и летучести кислорода с любыми, сколь угодно малыми, ϵ_1 и ϵ_2 .

Следует отметить, что найденное решение не зависит от предшествующего состояния системы и, следовательно, при моделировании последовательности равновесных состояний системы расчётные ошибки не накапливаются.

Другим достоинством предложенного алгоритма является его независимость от модели равновесия минерал-расплав. Это приводит к тому, что моделировать равновесие можно с любым набором композитометров, построенным по любым другим принципам.

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

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

Первые два этапа верификации, результаты которых изложены во второй главе, касались проверки отдельных композитометров. Было проверено качество воспроизведения в расчётах экспериментальных составов минералов в виде массовых содержаний оксидов (см. рис. 2.7, 2.11, 2.15, 2.19, 2.23). Второй этап, состоящий в предсказании температуры ликвидуса (см. рис. 2.8, 2.12, 2.16, 2.20, 2.24), продемонстрировал, что решение системы уравнений каждого из композитометров позволяет оценить температуру со средним остатком, не превышающим первые десятые доли градуса.

Вместе с тем целью создания комплекса композитометров и алгоритма решения задачи равновесия является поиск равновесия в природной многофазной системе на фоне понижения температуры. Это требует совместной работы комплекса композитометров для всех минеральных фаз. Материал для дальнейшей верификации программы КриМинал могут предоставить экспериментальные серии кристаллизации единого исходного состава при понижении температуры. Поскольку нас интересует взаимодействие композитометров различных фаз, такие серии должны представлять кристаллизацию силикатных систем с переходом от избыточной фазы к котектикам.

Как показано в главе 2, заметная часть экспериментов не являются равновесными, поэтому отбор нужных нам экспериментальных серий производился из выборки повышенной надёжности. Помимо этого, ранее, для серий температурных сечений с единым стартовым составом были предложены критерии для диагностики равновесности входящих в эти серии экспериментов [Коптев-Дворников, Хворов, 2011]:

- рассчитанные с использованием баланса масс содержания всех фаз должны быть неотрицательными;
- неуменьшение содержаний неперитектических фаз при понижении температуры;
- неувеличение содержания равновесного расплава при понижении температуры.

Опираясь на вышеперечисленные критерии из выборки повышенной надёжности, были отобраны 6 экспериментальных серий (см. таблицу 4.1). Четыре из них полностью отвечали

вышеперечисленным критериям, а в двух пришлось отбросить часть температурных сечений, нарушающих критерии равновесности.

Силикатные анализы стартовых составов 6 серий приведены в таблице 4.2. Названия стартовых составов соответствуют номенклатуре ИНФОРЭКС.

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]
92	BAS-1	1-11	[Grove, Kinzler, Bryan, 1990]
236	BAS-1	1-6	[Yang, Kinzler, Grove, 1996]
255	BAS-1	1-9	[Dunn, Sen, 1994]
379	BAS-1	30-37	[Whitaker и др., 2007]
427	AND-1	1, 2, 6-8	[Grove и др., 2003]

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	-
92 BAS-1	50	1.66	15.7	10.2	0.14	7.78	11	3.07	0.13	0.16	-
236 BAS-1	49.1	1.19	16.3	8.65	0.09	9.13	11.7	2.66	0.1	0.04	-
255 BAS-1	52.53	1.41	16.06	8.62	0.15	7.41	8.24	3.44	1.18	0.29	-
379 BAS-1	47.53	1.43	15.03	10.53	0.16	10.46	10.57	2.18	0.42	0.26	-
427 AND-1	56.5	0.68	14.8	6.31	0.08	9.01	7.98	3.08	0.69	0.09	0.08

Положение фигуративных точек стартовых составов и стёкол экспериментальных серий показаны на широко используемой классификационной диаграмме TAS (см., например [Перчук и др., 2015]). Они представляют достаточно широкий диапазон составов расплавов от базальтов до дацитов.

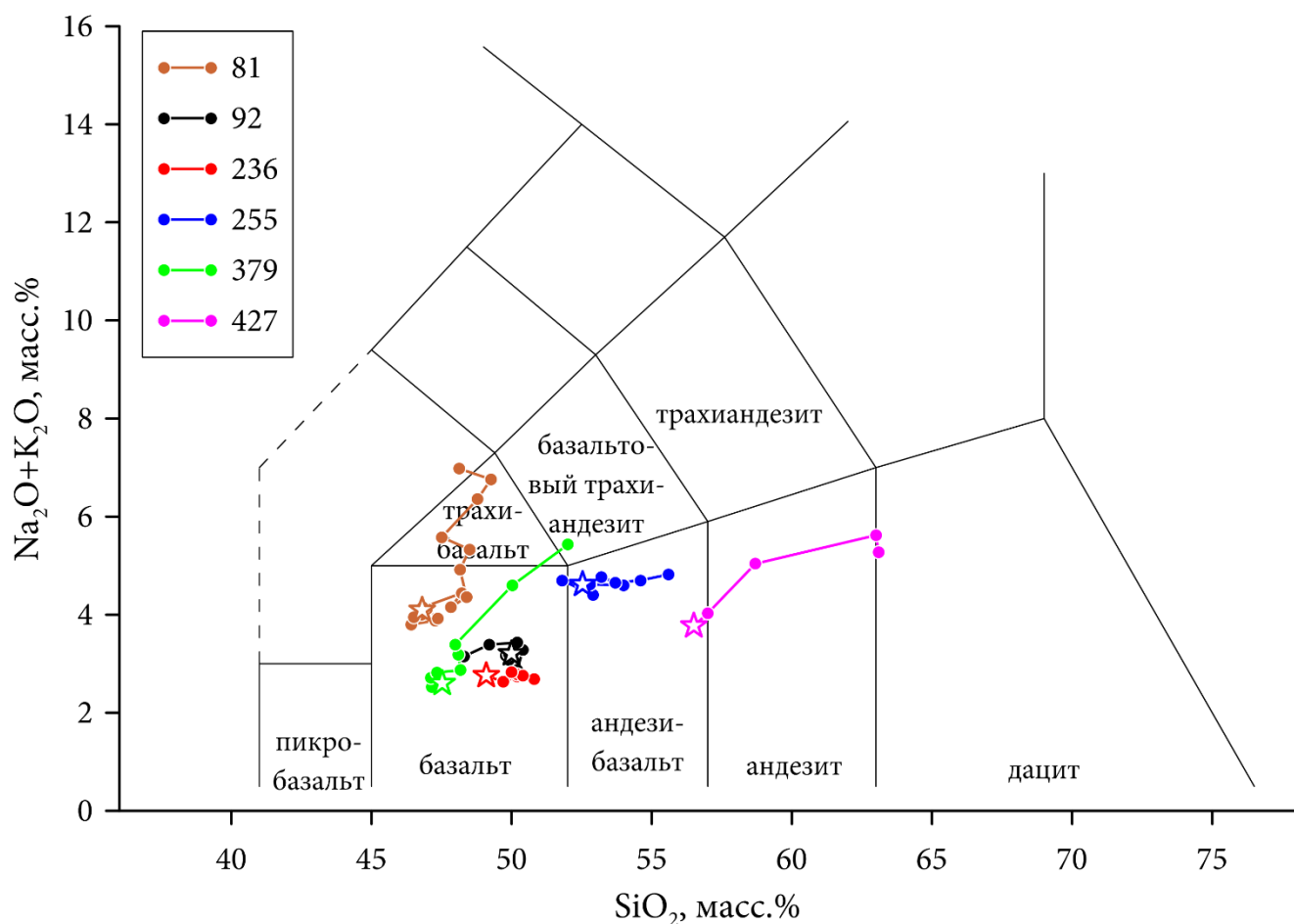


Рис. 4.1. Положение стартовых составов и экспериментальных точек эволюции расплава на классификационной диаграмме TAS. Номера в легенде соответствуют таблице 4.1. Звёздочками обозначены соответствующие стартовые составы (таблица 4.2).

На распространённой диаграмме AFM стартовые составы и экспериментальные точки эволюции расплава легли по разные стороны линии разделения толеитовых и известково-щелочных составов [Irvine, Baragar, 1971]: 81, 255 и 427 – в поле известково-щелочных, а 92, 236 и 379 – в поле толеитовых составов.

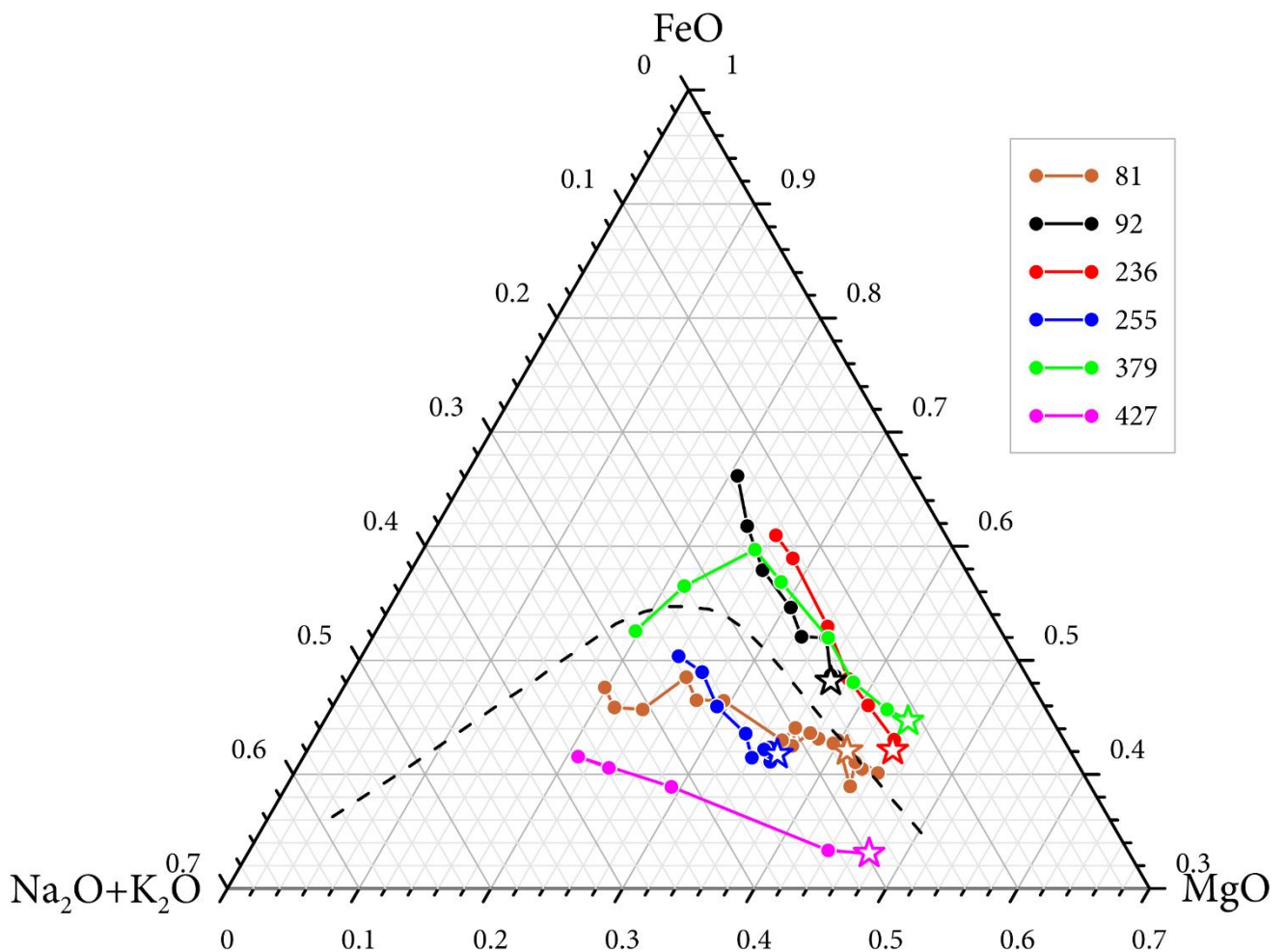


Рис. 4.2. Положение стартовых составов и экспериментальных точек эволюции расплава на диаграмме АФМ. Номера в легенде соответствуют таблице 4.1. Звёздочками обозначены соответствующие стартовые составы (таблица 4.2). Пунктирная линия – граница между полями толеитовых и известково-щелочных составов [Irvine, Baragar, 1971].

Для всех шести экспериментальных серий было выполнено моделирование равновесной кристаллизации соответствующих стартовых составов с использованием программы КриМинал и комплекса представленных в главе 2 композитометров. Следует подчеркнуть, что модельные траектории изменения содержаний фаз и их составов не зависят от экспериментальных результатов и определяются исключительно стартовым составом системы, давлением и летучестью кислорода.

Сопоставление экспериментальных и предсказанных КриМинал’ом фазового состава и составов фаз представлено на серии рисунков с 4.3 по 4.39. Аббревиатуры фаз приводятся согласно [Whitney, Evans, 2010]. Для обозначения экспериментальной серии в подписях к рисункам используется номенклатура ИНФОРЭКС (см. таблицу 4.2). Для сравнения равновесная кристаллизация этих же стартовых составов была рассчитана с помощью популярного сегодня

программного пакета Melts V1.0.2 [Ghiorso, Gualda, 2015] (результаты представлены на той же серии рисунков), определяющего на сегодня мировой уровень исследований в области моделирования равновесий минералы – силикатный расплав. 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.

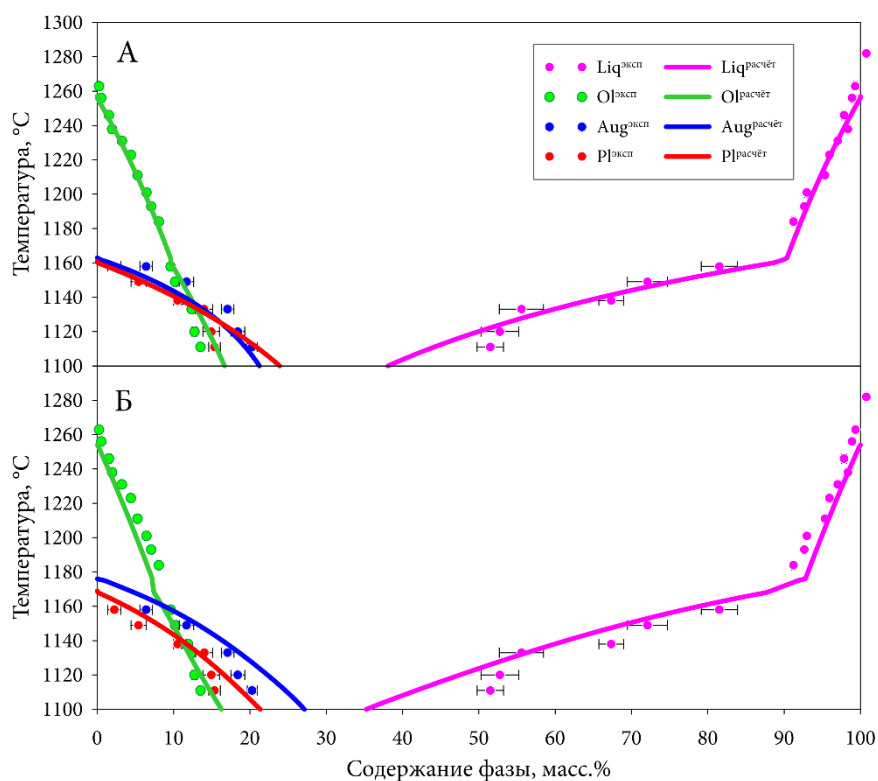


Рис. 4.3. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

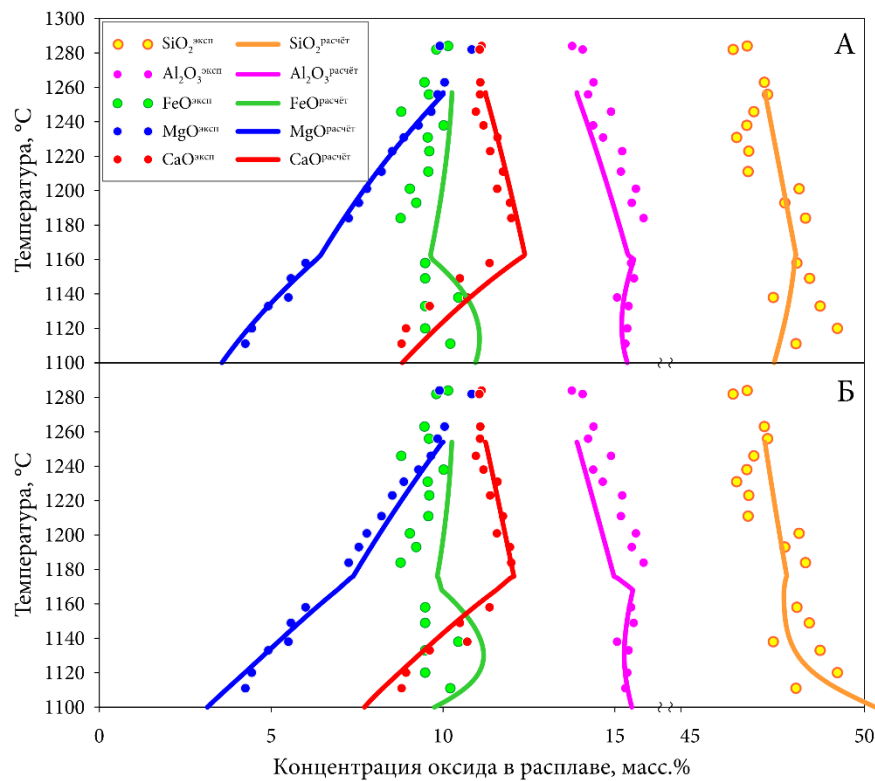


Рис. 4.4. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

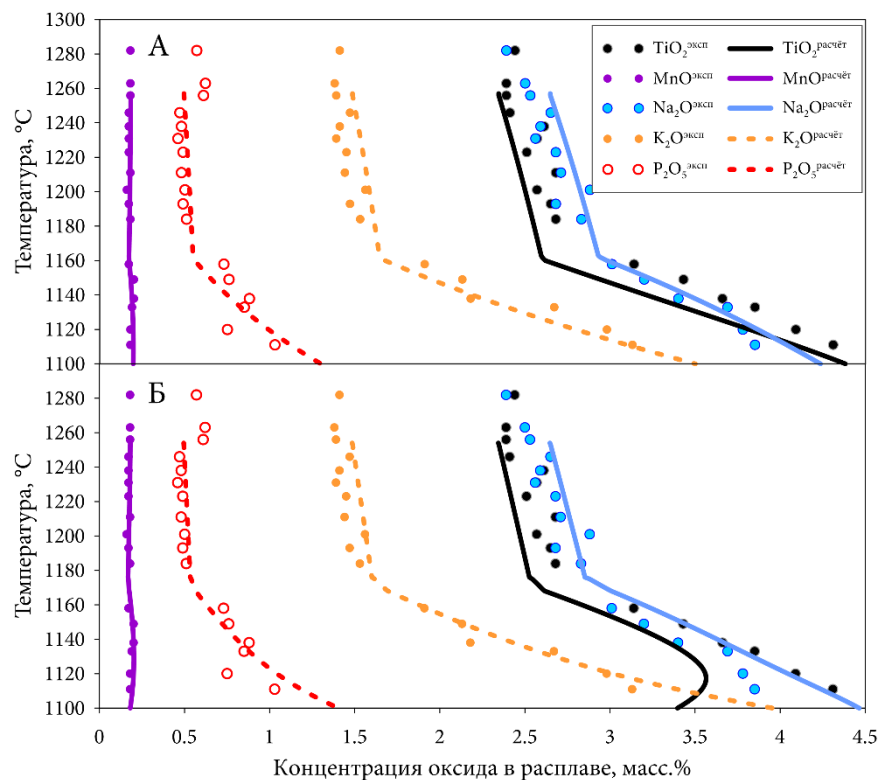


Рис. 4.5. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

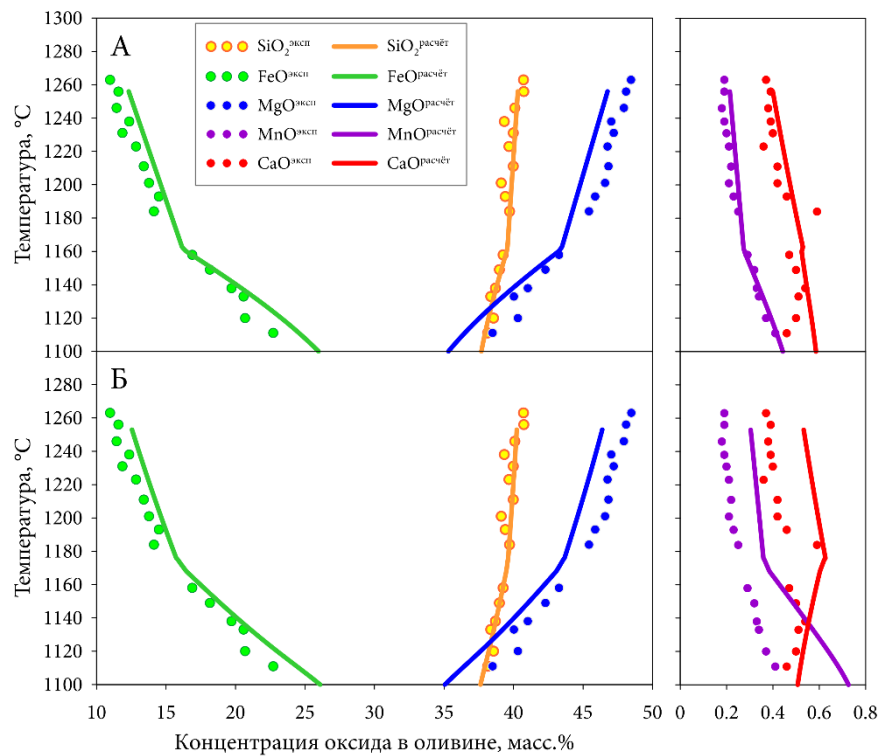


Рис. 4.6. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

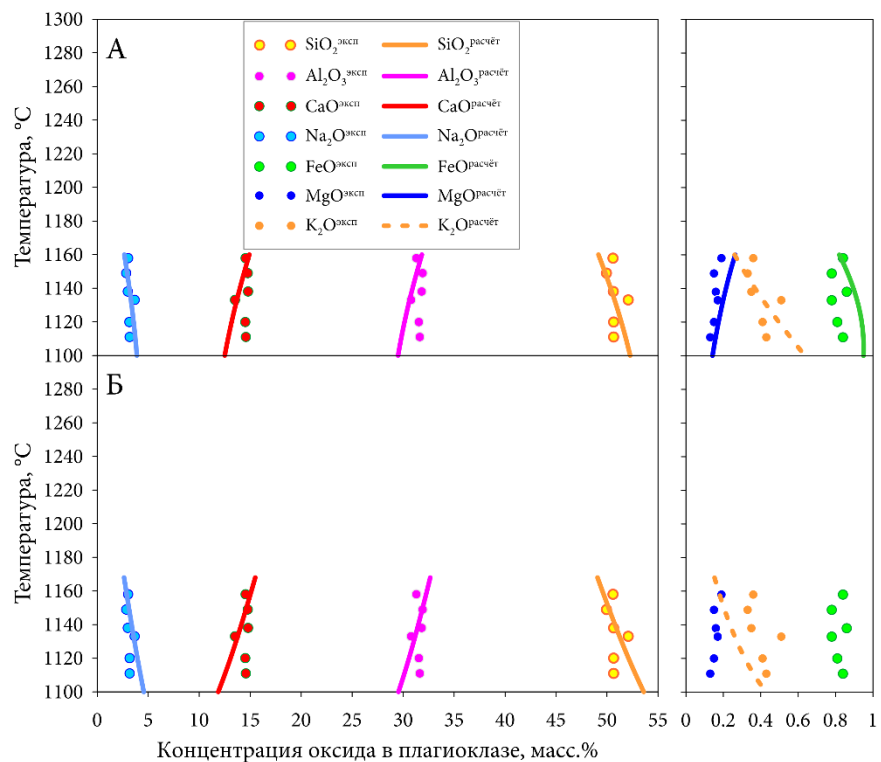


Рис. 4.7. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

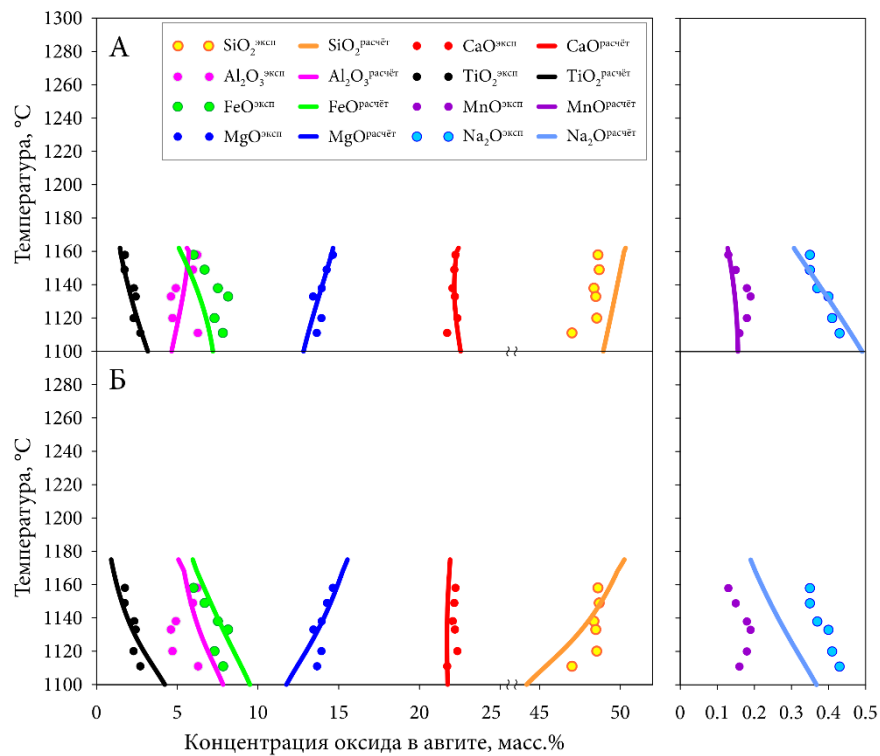


Рис. 4.8. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

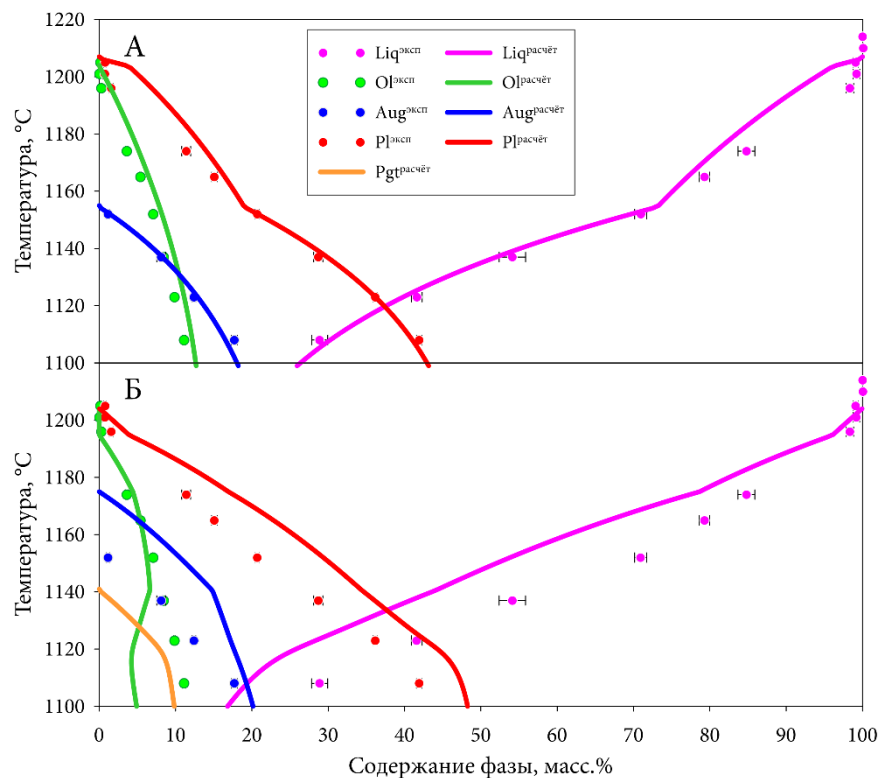


Рис. 4.9. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

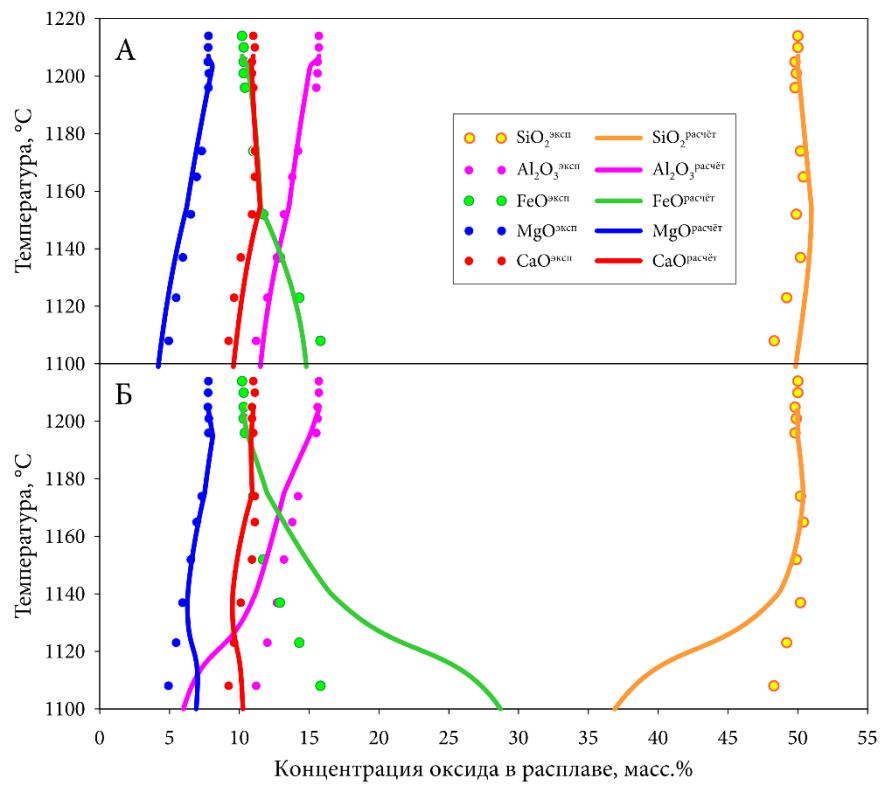


Рис. 4.10. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

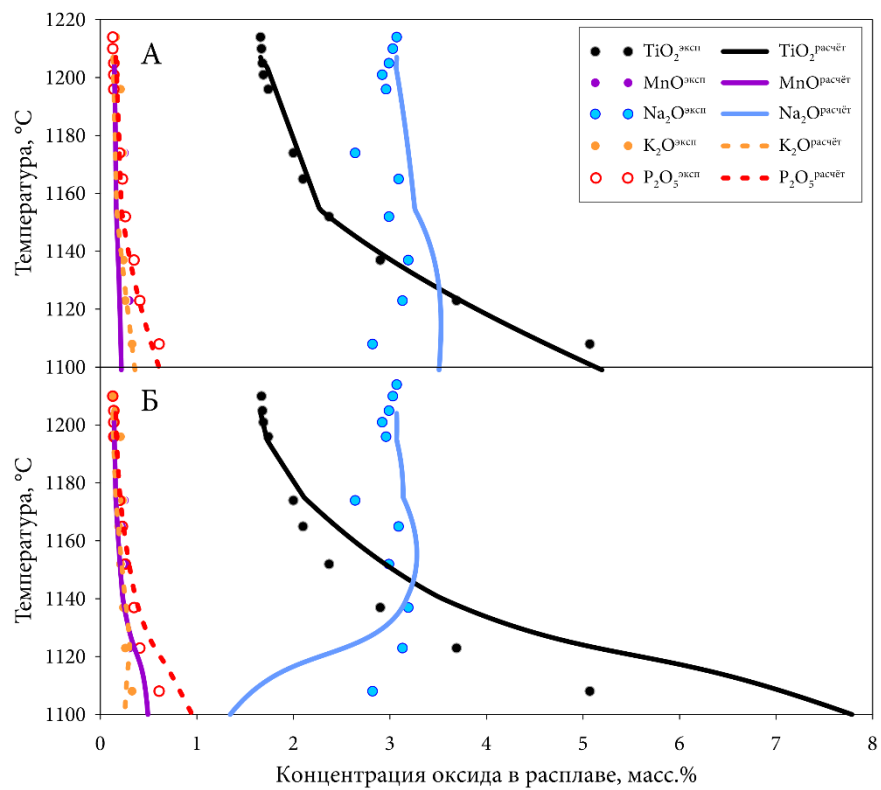


Рис. 4.11. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

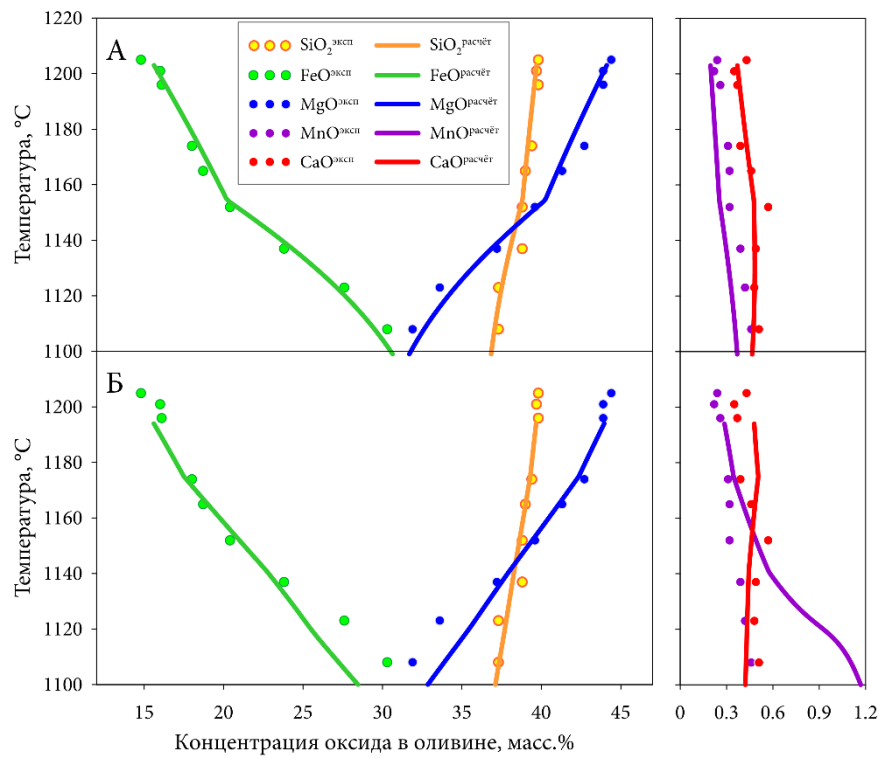


Рис. 4.12. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

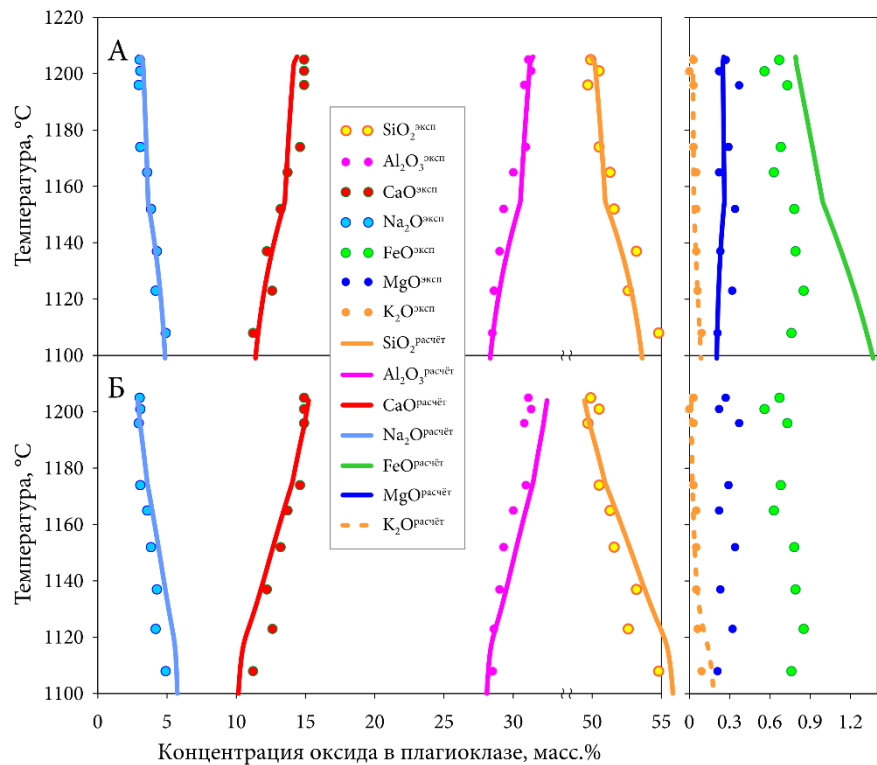


Рис. 4.13. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

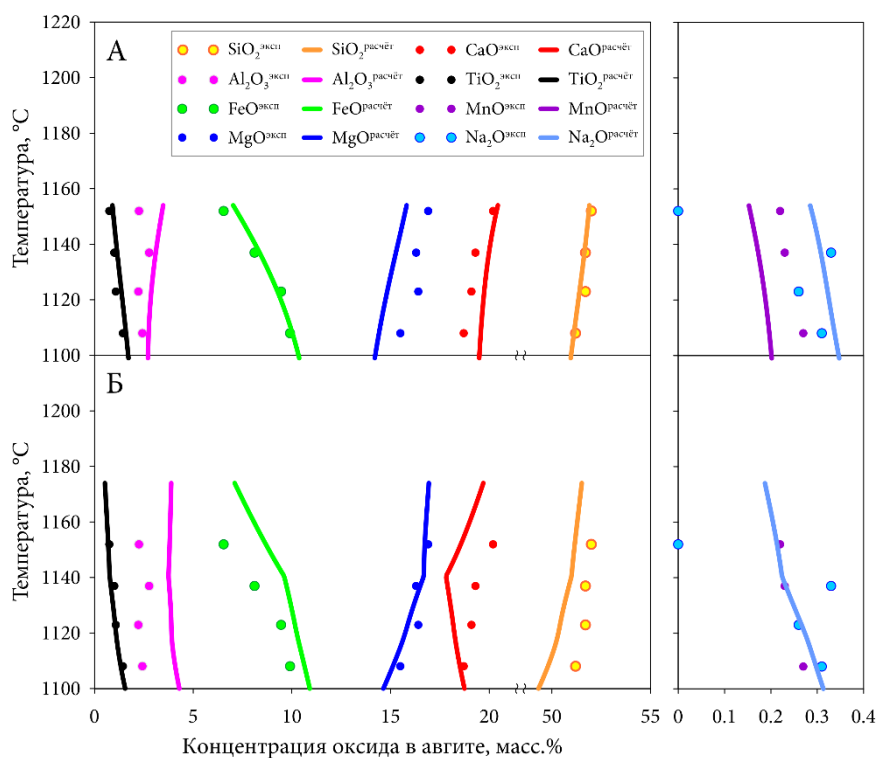


Рис. 4.14. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации базальтового состава 92 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

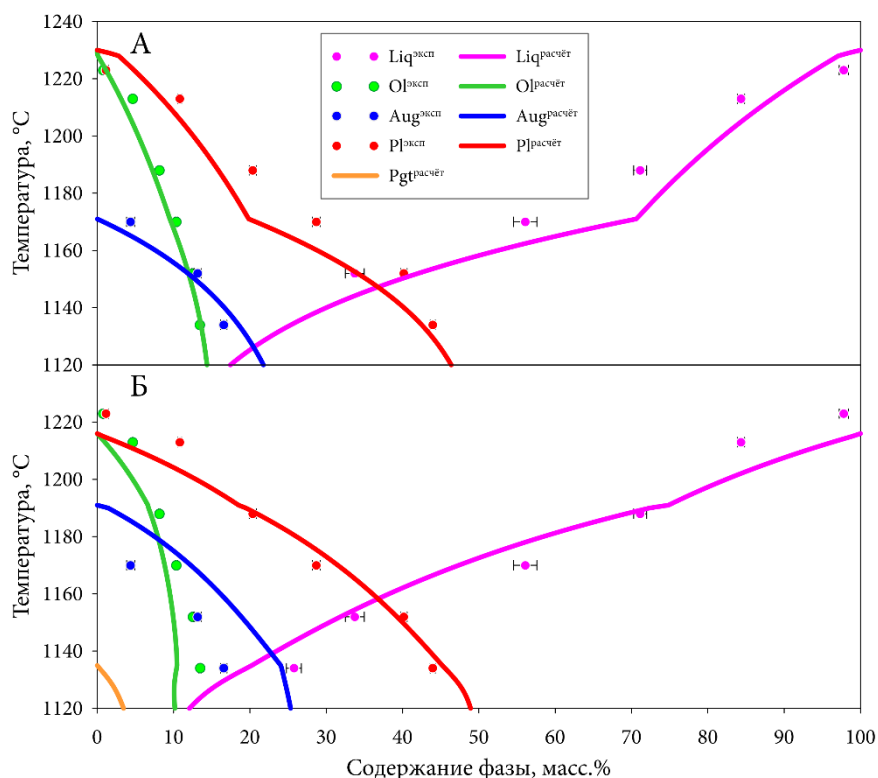


Рис. 4.15. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

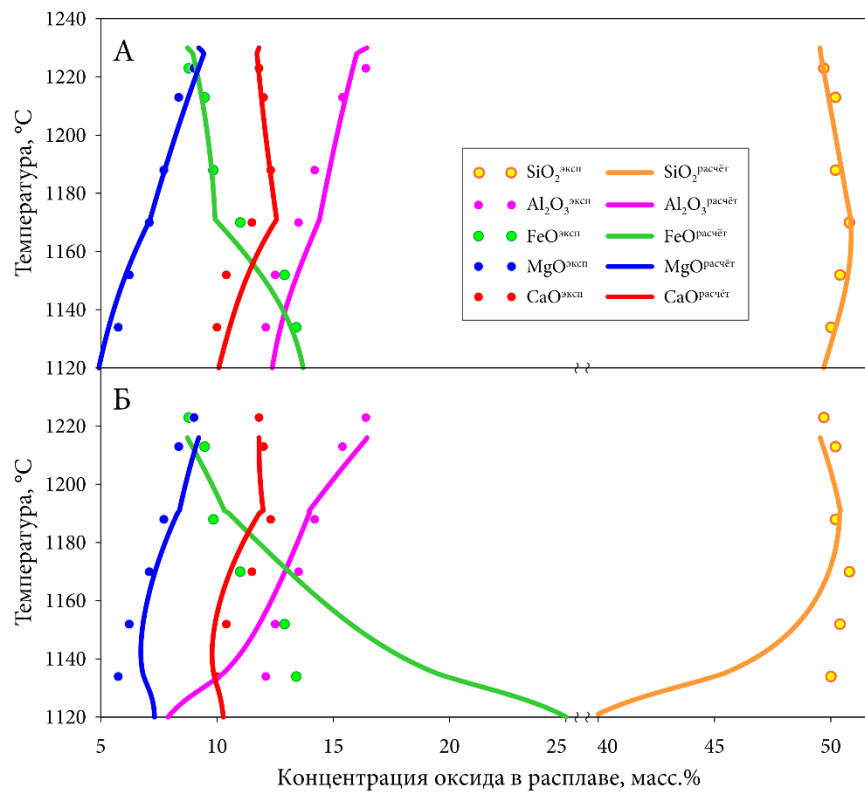


Рис. 4.16. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

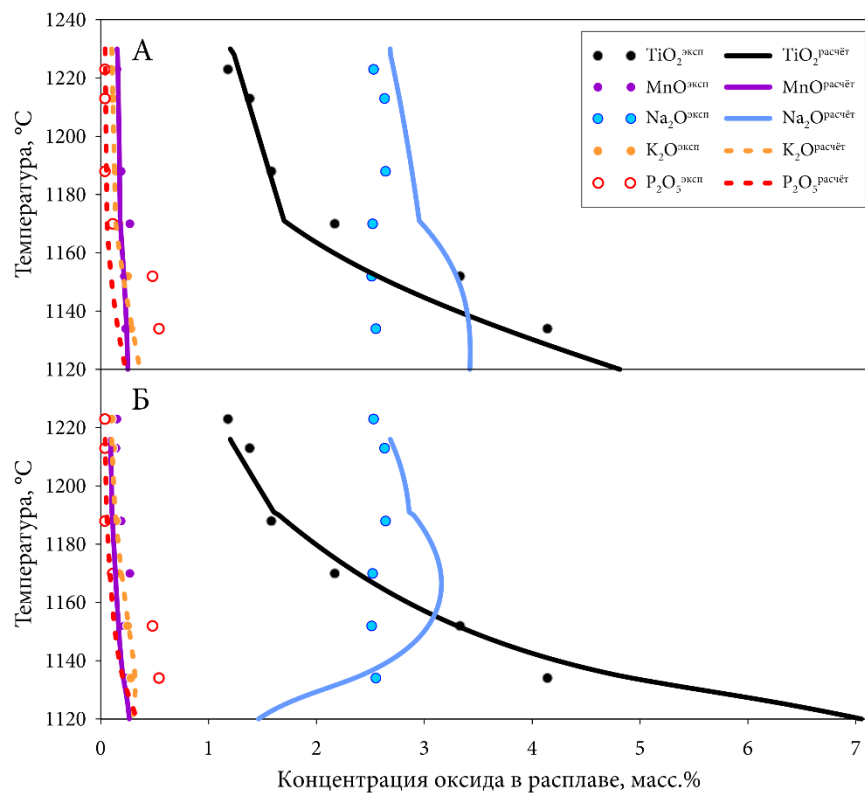


Рис. 4.17. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

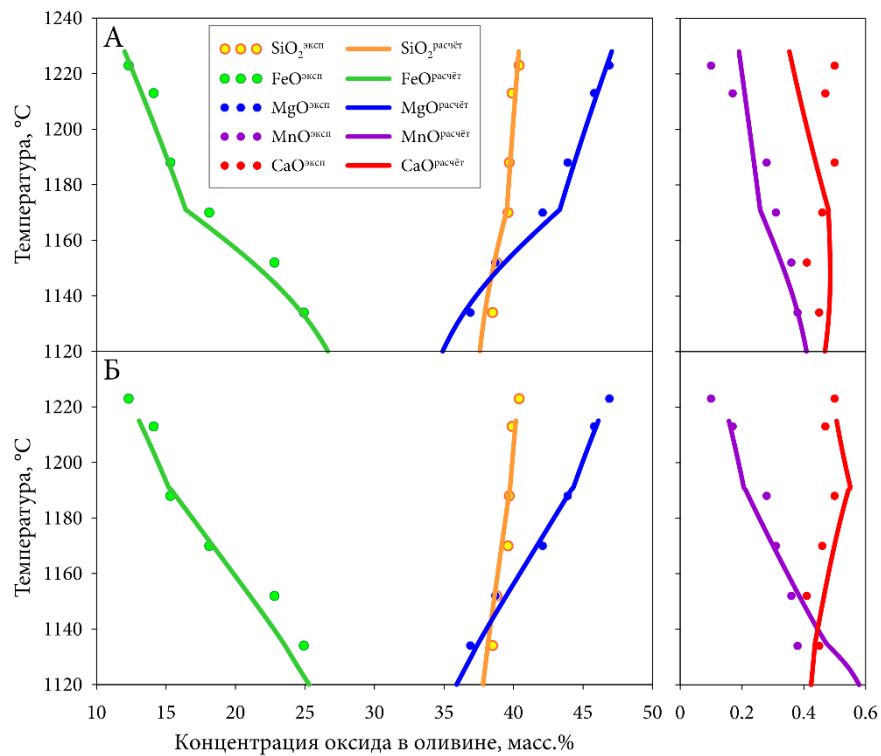


Рис. 4.18. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

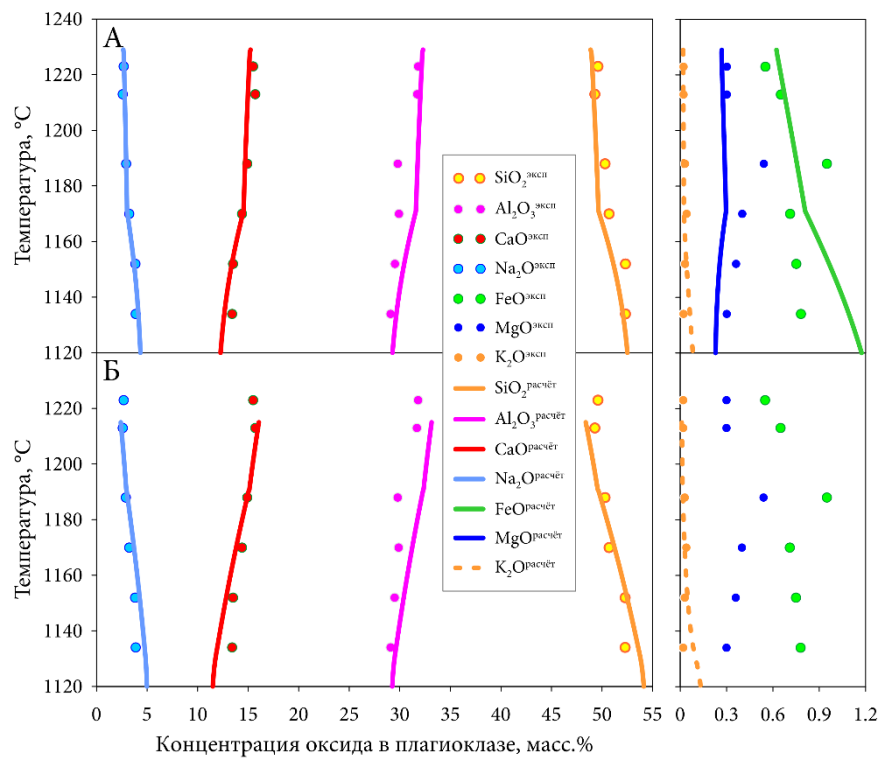


Рис. 4.19. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

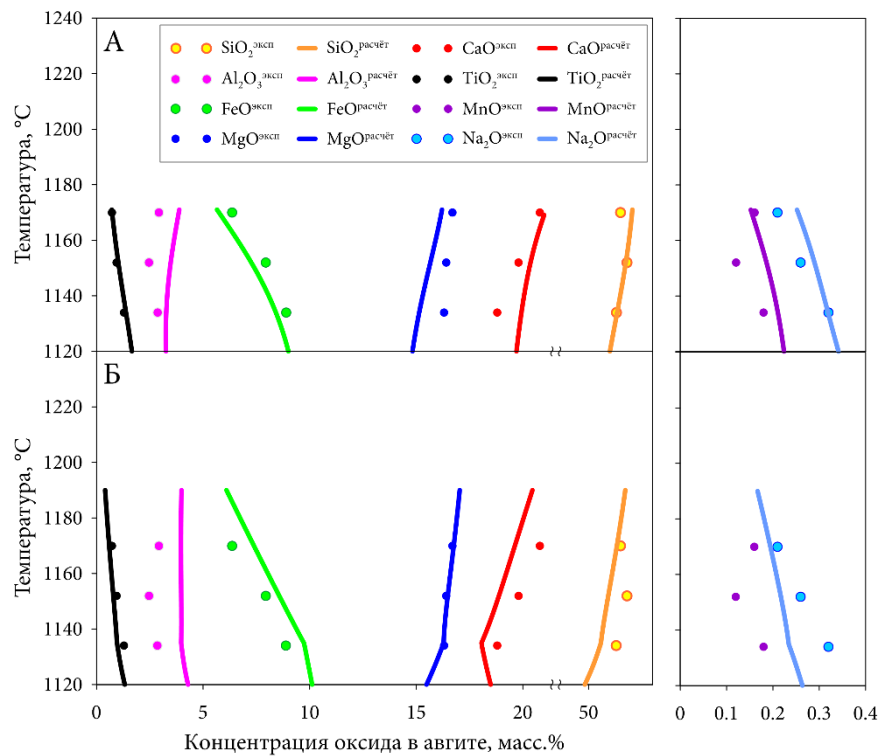


Рис. 4.20. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации базальтового состава 236 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

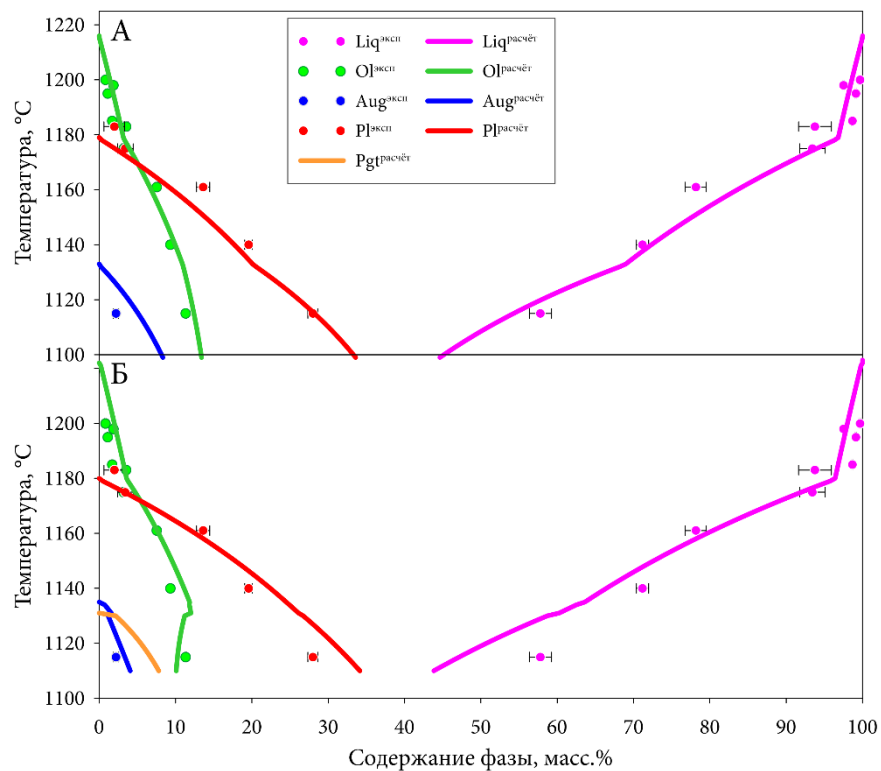


Рис. 4.21. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

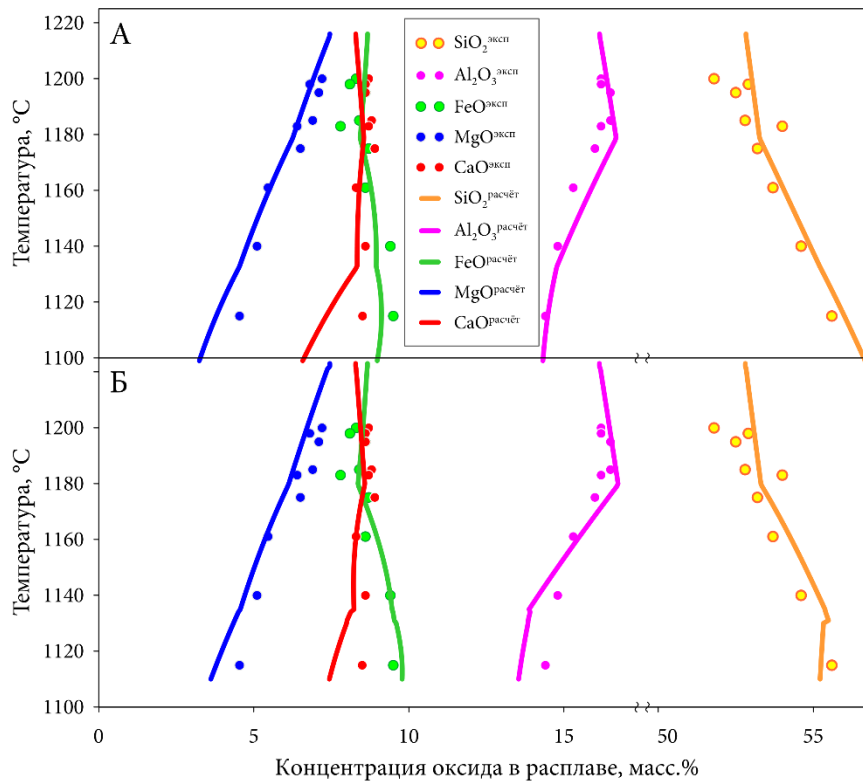


Рис. 4.22. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

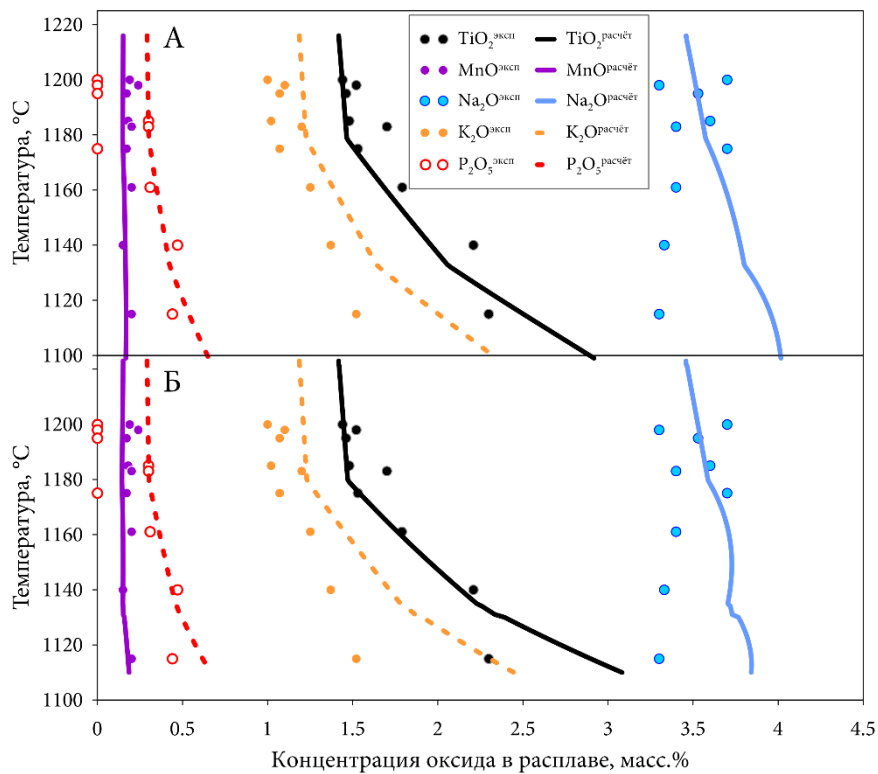


Рис. 4.23. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

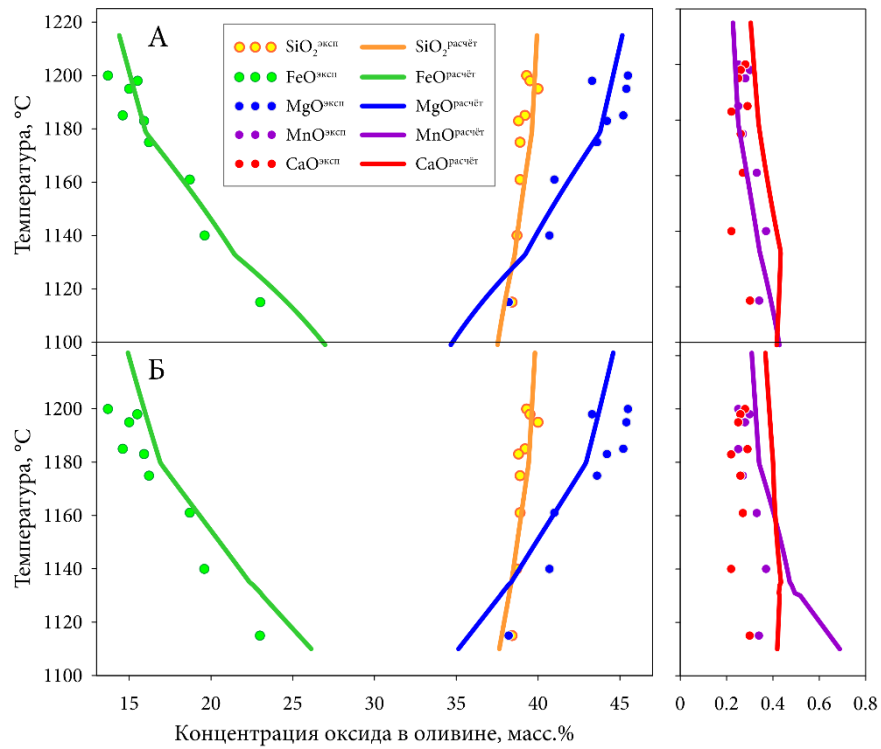


Рис. 4.24. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

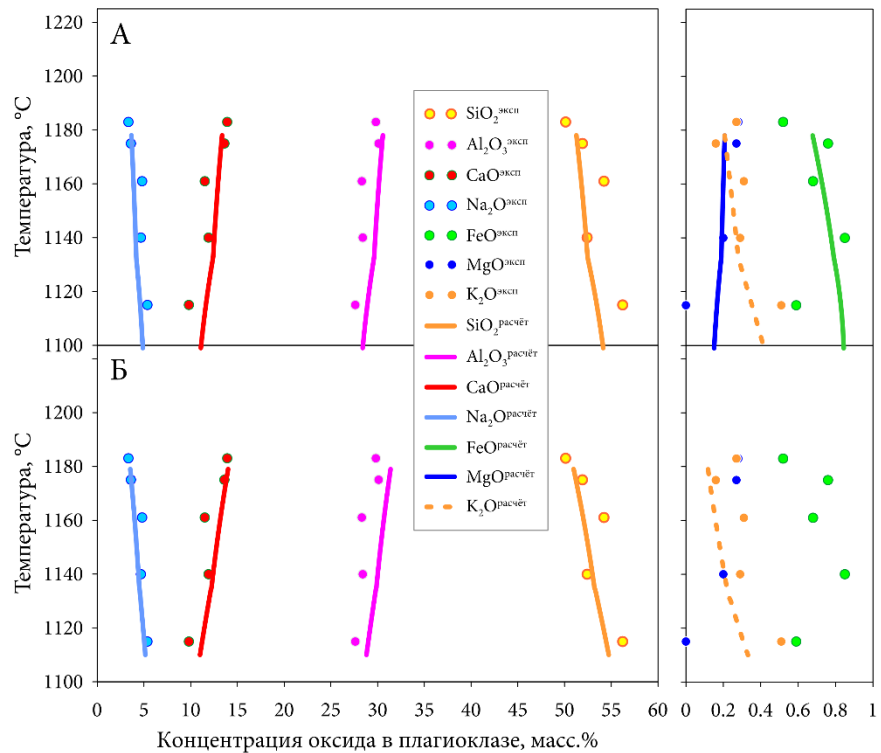


Рис. 4.25. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

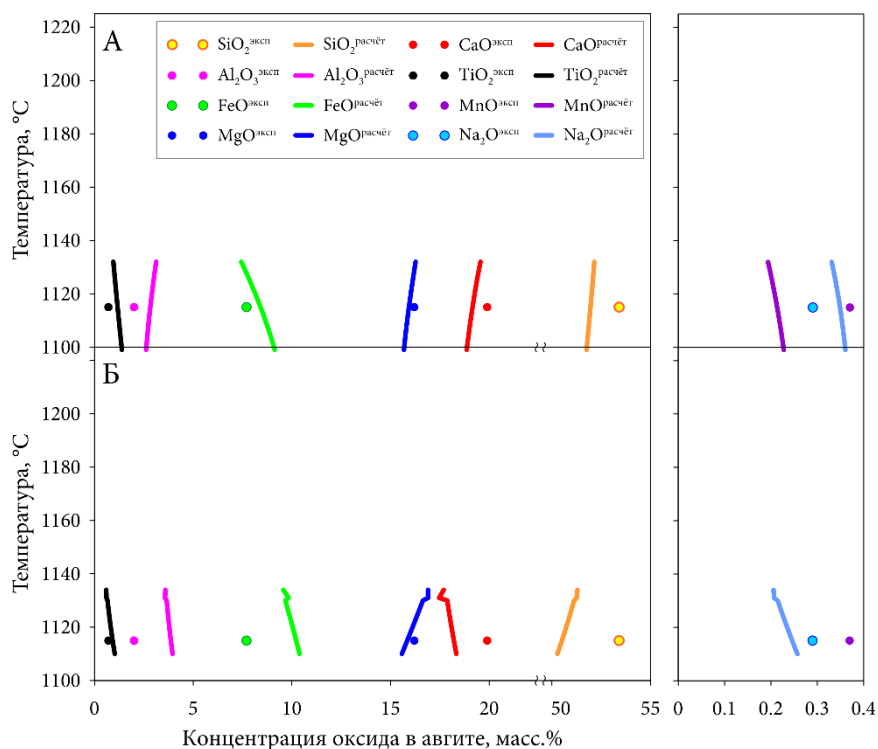


Рис. 4.26. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации базальтового состава 255 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

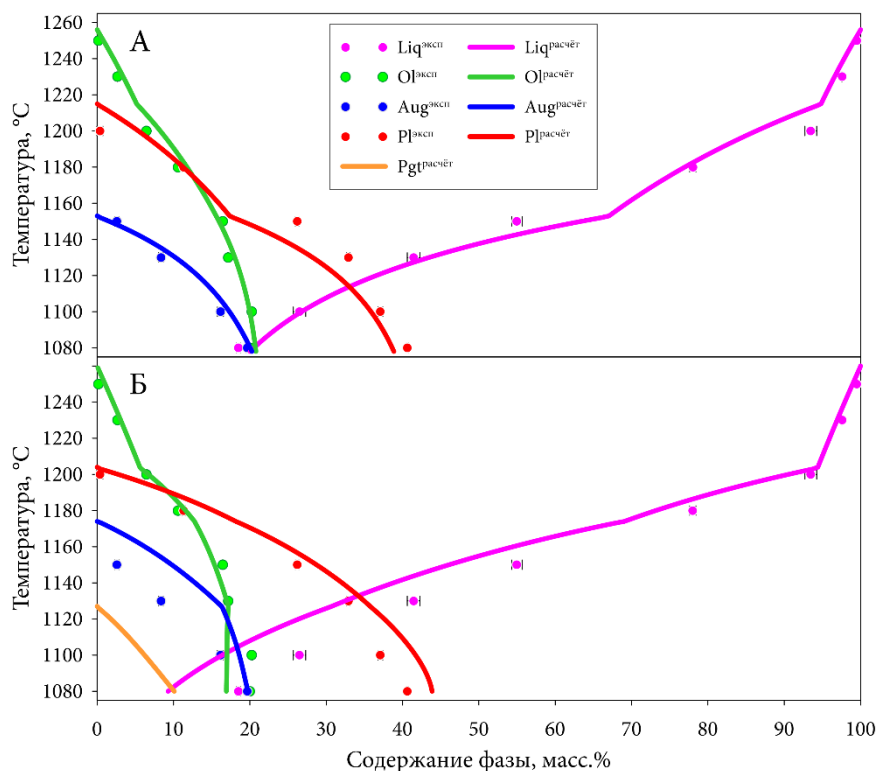


Рис. 4.27. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

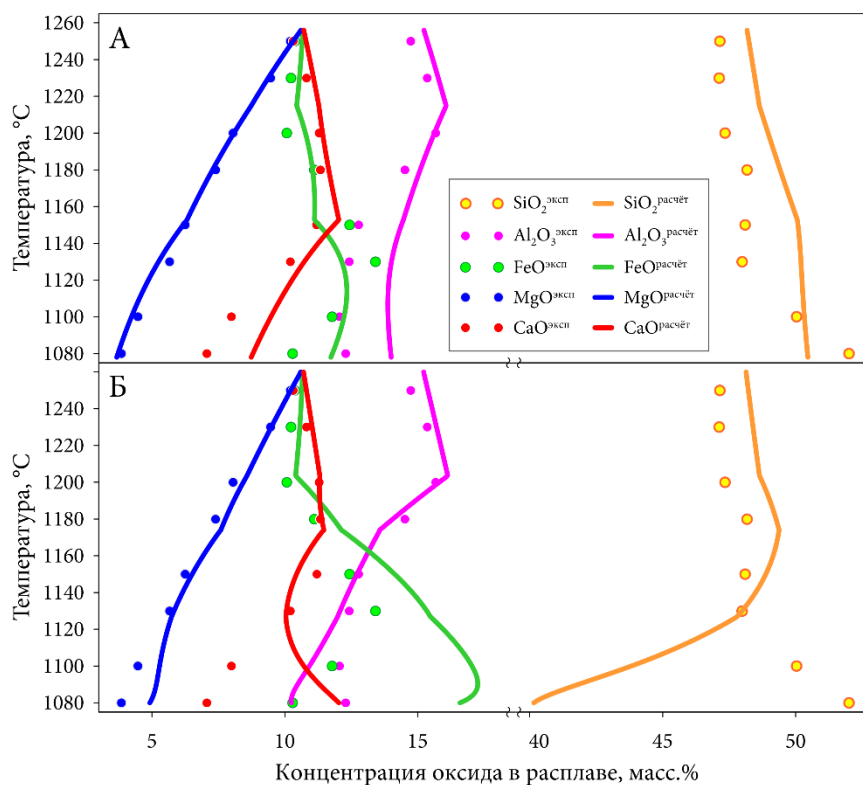


Рис. 4.28. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

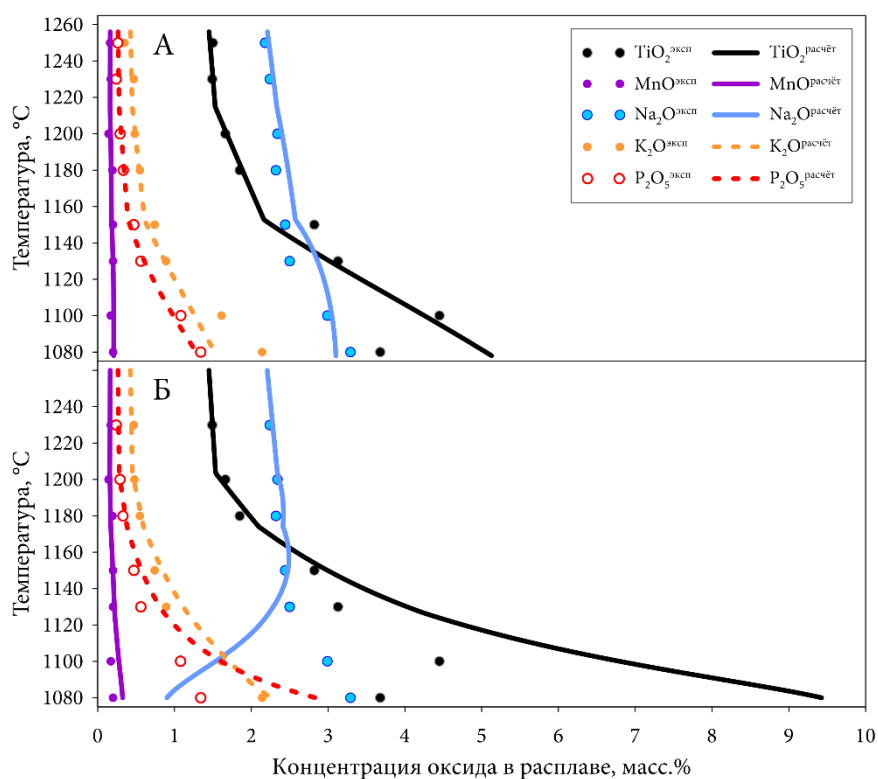


Рис. 4.29. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

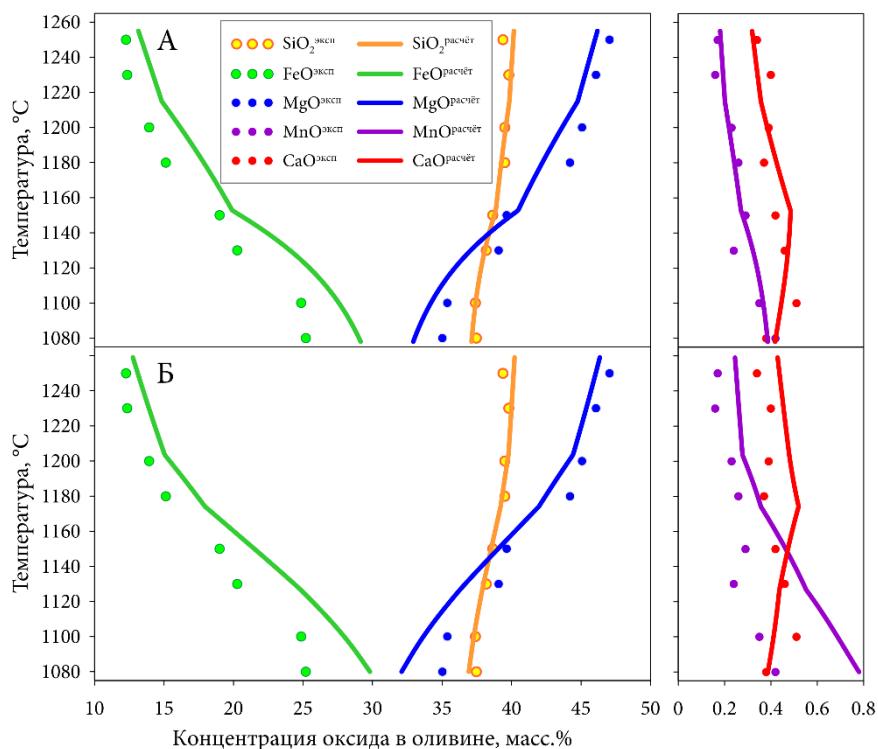


Рис. 4.30. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

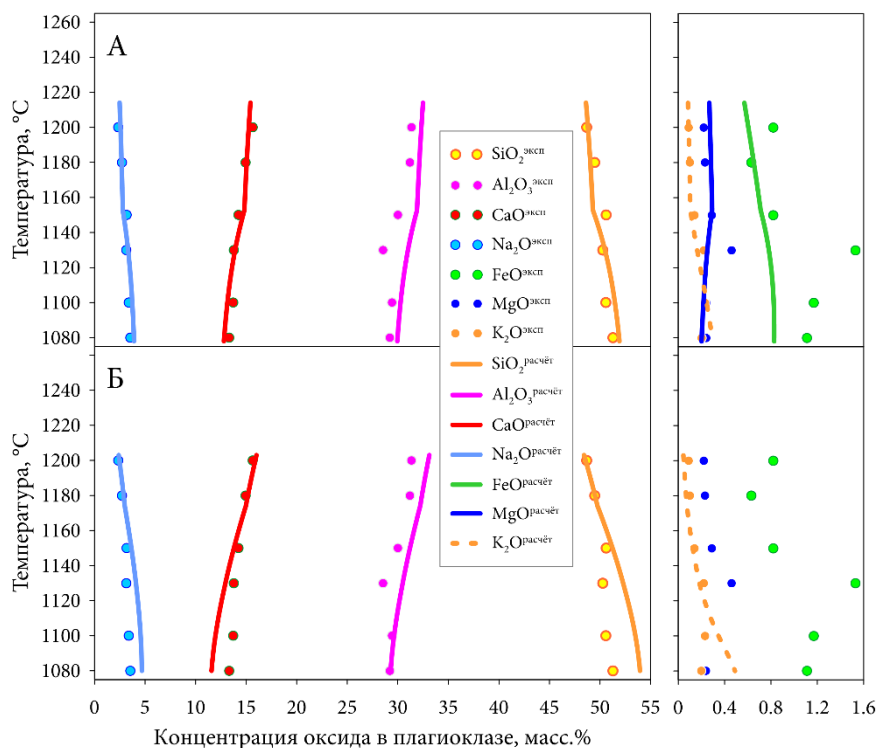


Рис. 4.31. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

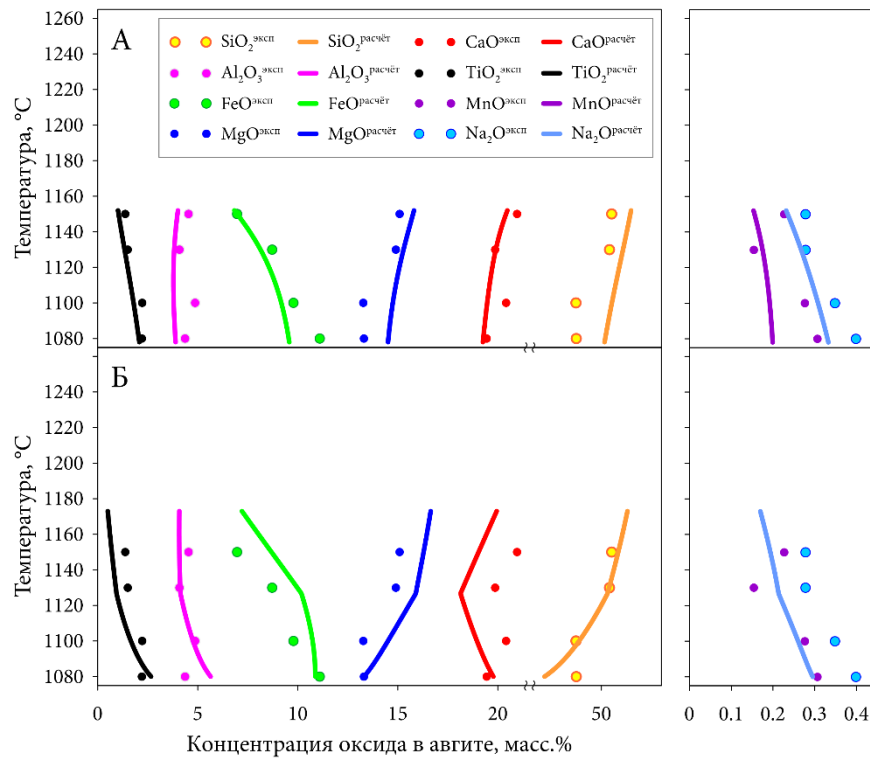


Рис. 4.32. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

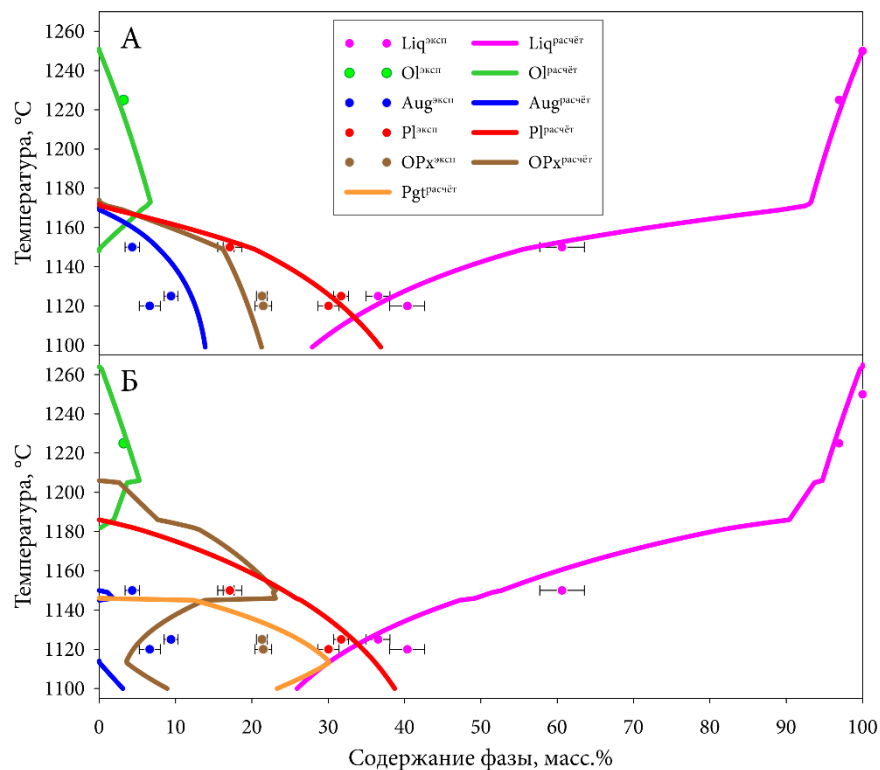


Рис. 4.33. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

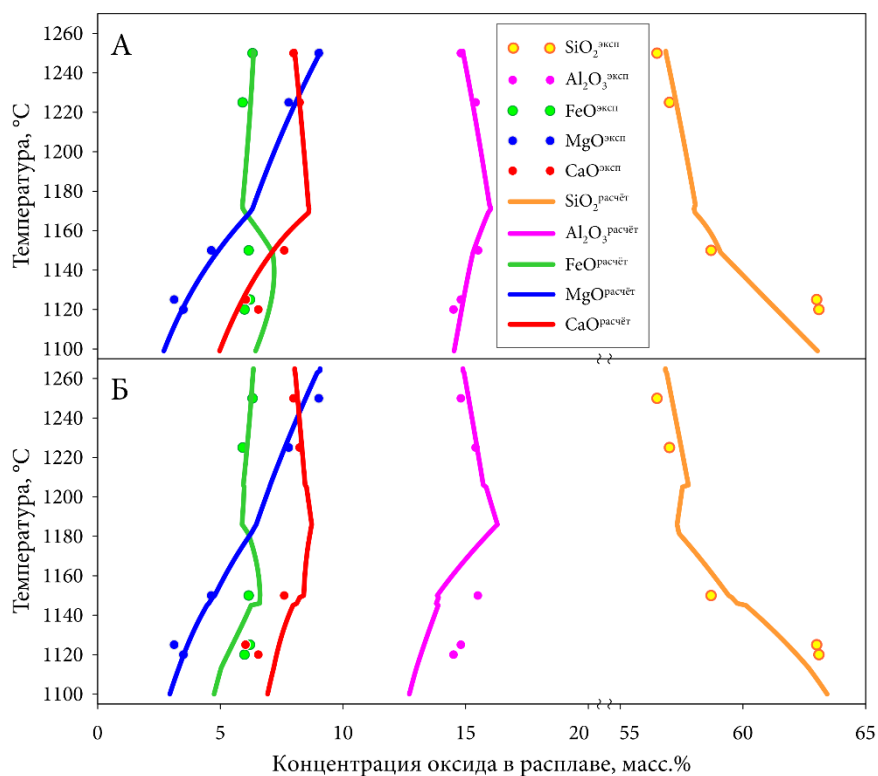


Рис. 4.34. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

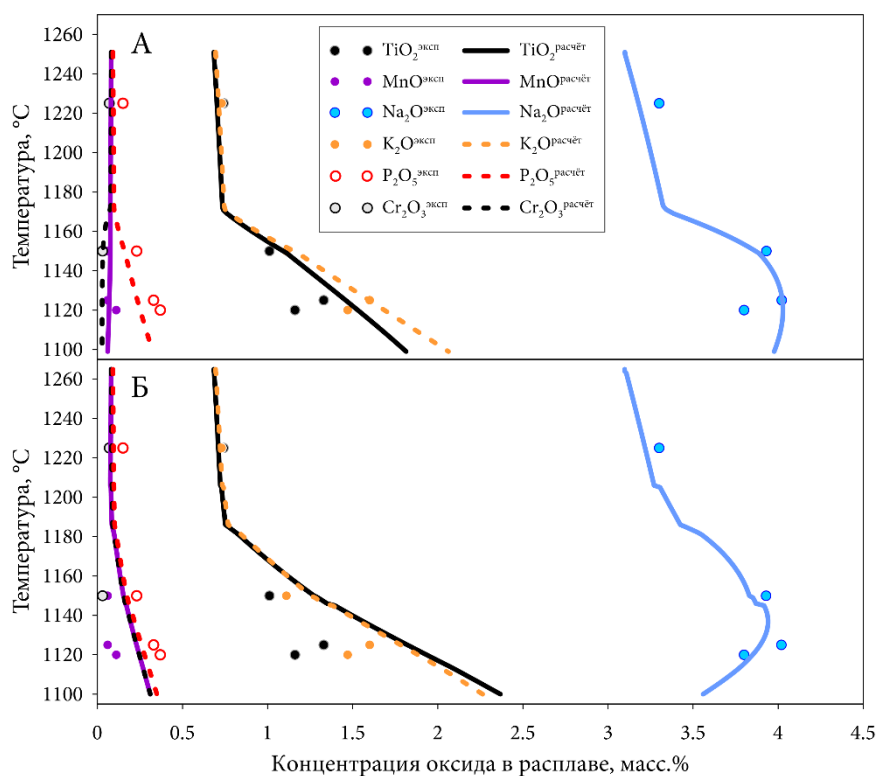


Рис. 4.35. График изменения содержания малых компонентов расплава при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

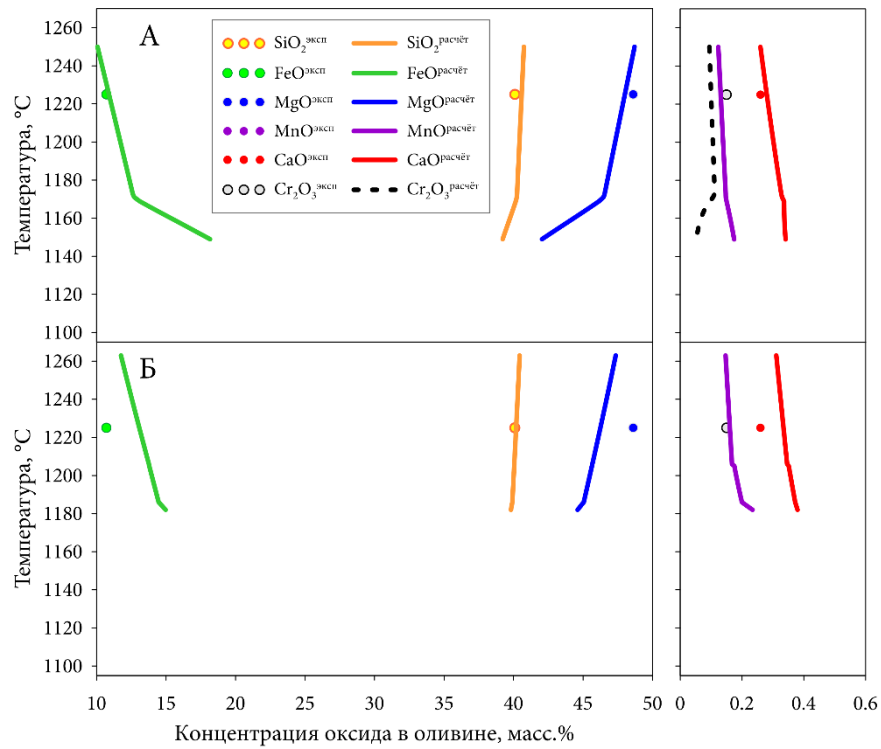


Рис. 4.36. График изменения состава оливина при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

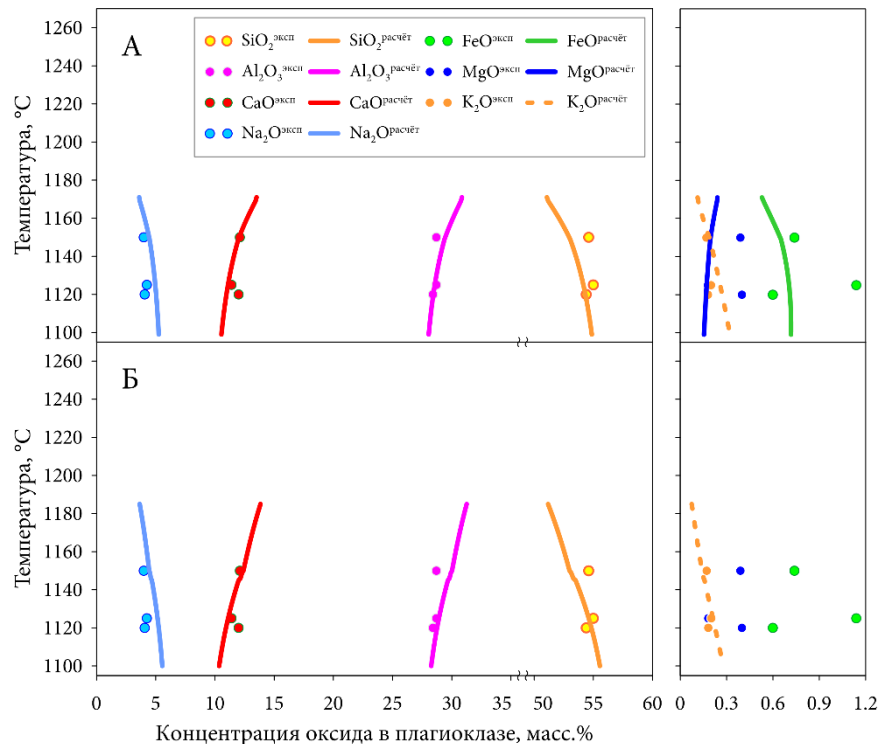


Рис. 4.37. График изменения состава плагиоклаза при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

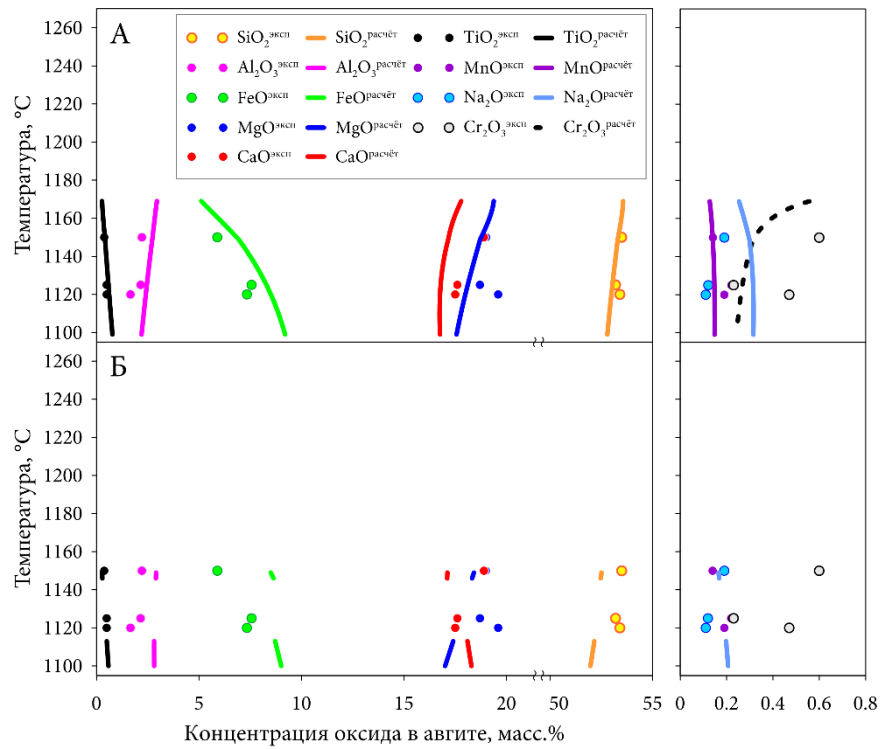


Рис. 4.38. График изменения состава авгита при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

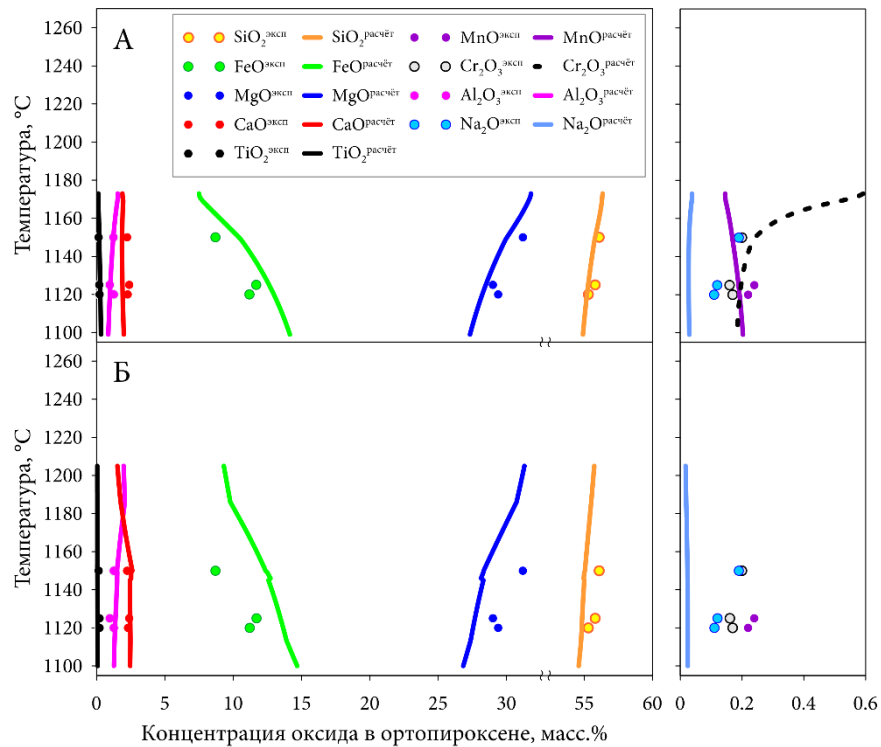
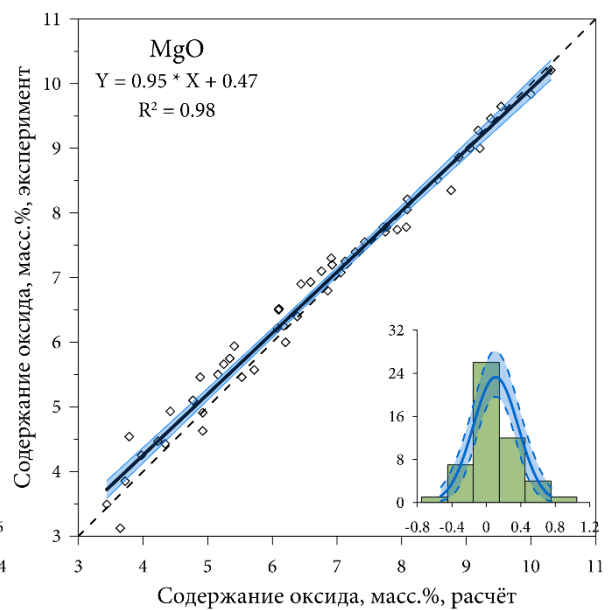
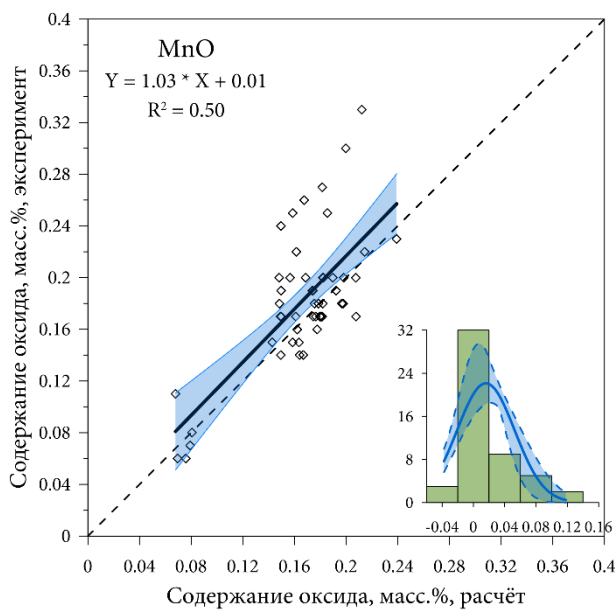
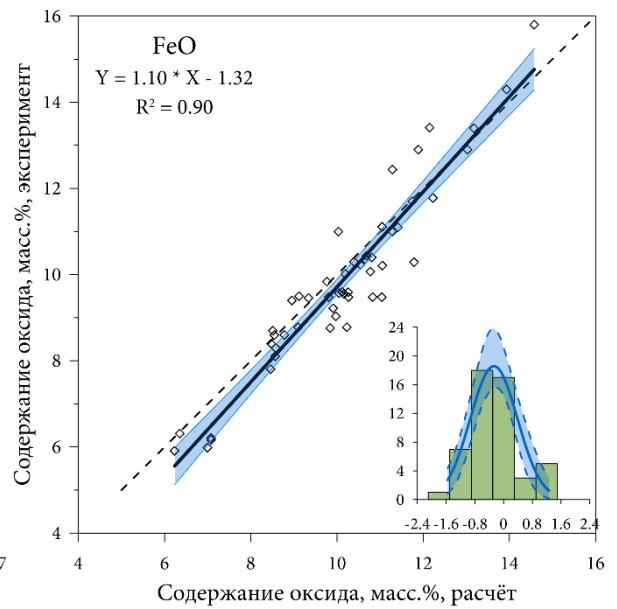
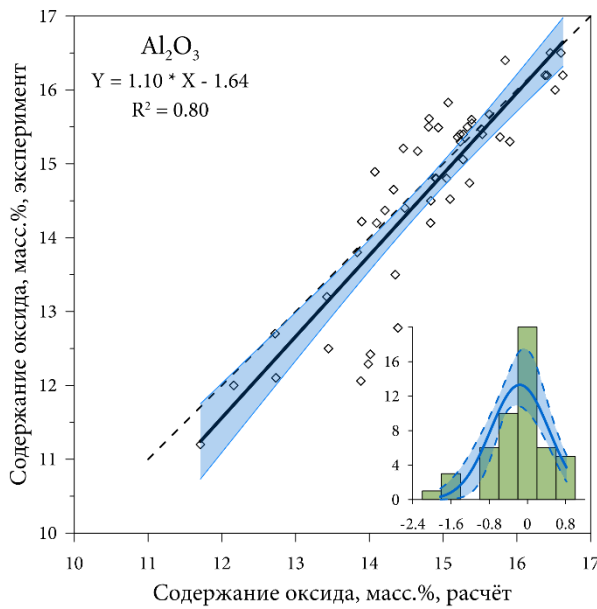
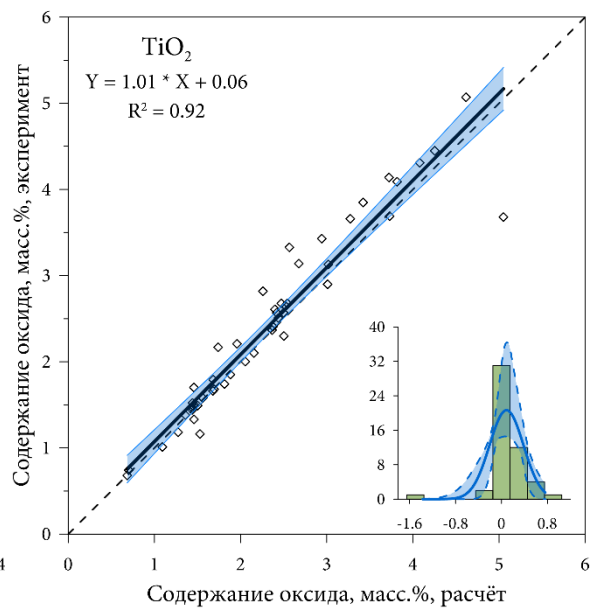
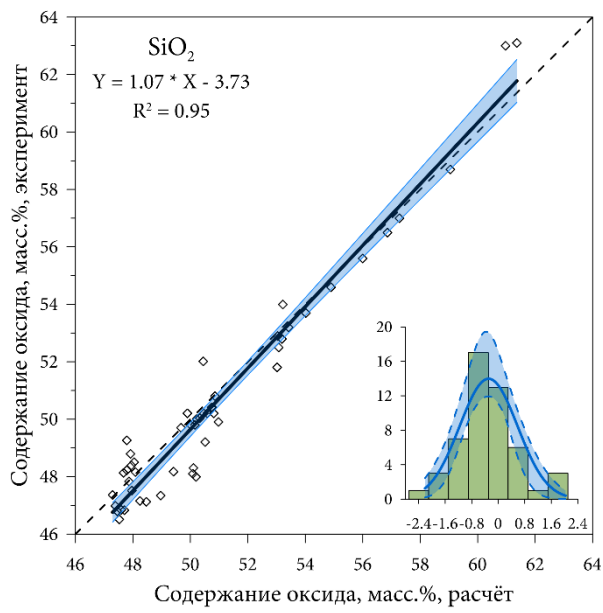


Рис. 4.39. График изменения состава ортопироксена при равновесной кристаллизации андезитового состава 427 AND-1. Точки – результат анализа минерала; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

Анализ приведённых графиков демонстрирует хорошее воспроизведение программой КриМинал 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 (81, 255 и 427 серии) и заметно лучше для толеитовых (92, 236 и 379 серии).

Поскольку составы минералов воспроизводятся обеими программами одинаково хорошо, столь заметное различие в воспроизведении эволюции составов расплава обусловлено искажённым воспроизведением пропорций кристаллизации, что особенно заметно с момента начала кристаллизации тройной оливин-плагиоклаз-авгитовой котектики. Этот результат согласуется с заключением А.А. Арискина и Г.С. Барминой о том, что для корректного численного моделирования кристаллизации силикатных систем правильный расчет пропорций кристаллизующихся на котектиках минералов важнее, чем минимизация погрешности оценки состава фаз [Арискин, Бармина, 2000].

Для количественной характеристики качества воспроизведения экспериментальных данных мы построили корреляционные графики для расчётных и экспериментальных составов расплавов (рис 4.40). 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.



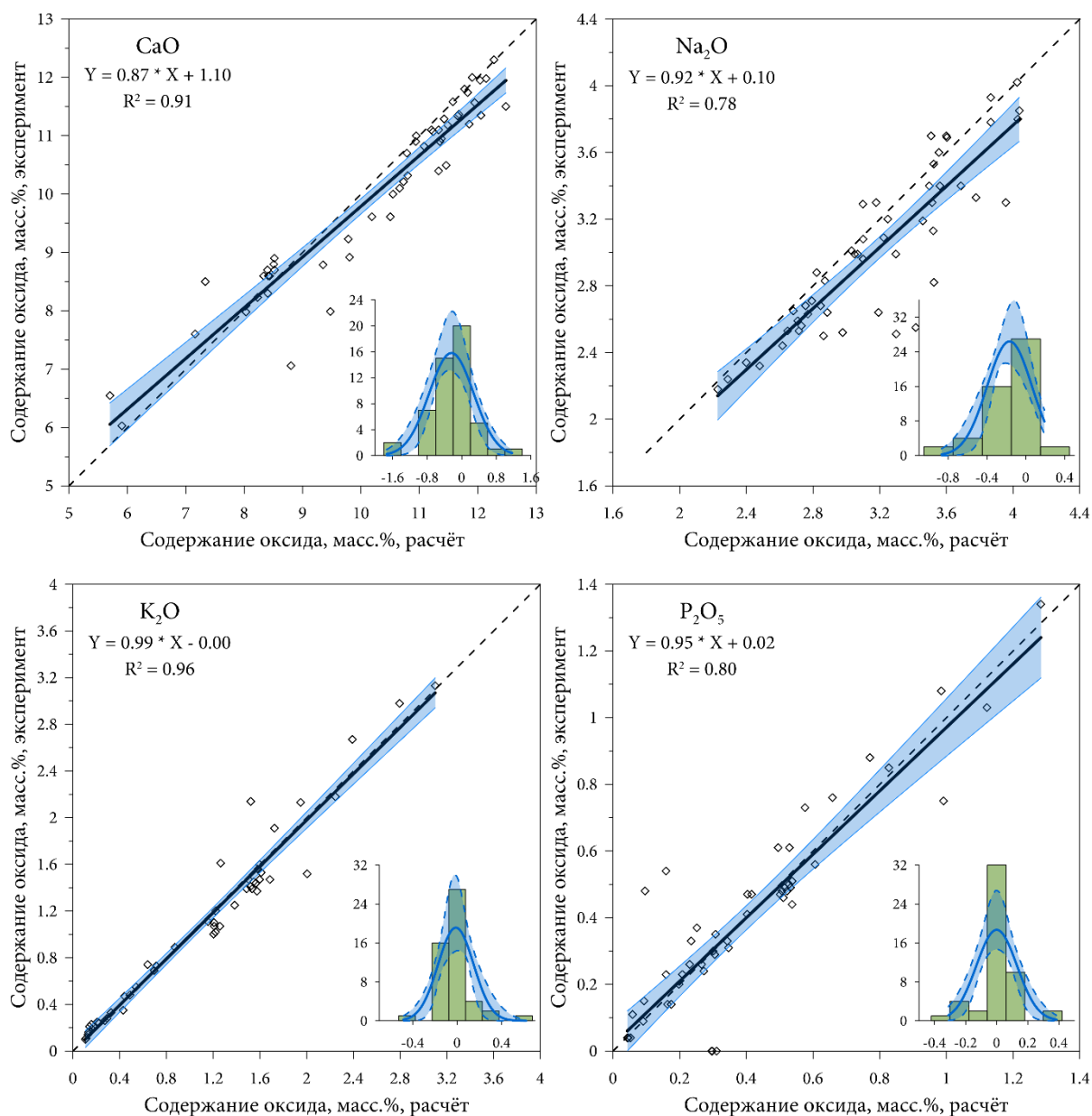


Рис. 4.40. Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями оксидов в расплаве и гистограммы распределения остатков для 51 экспериментальной точки. Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений. На гистограмме сплошная кривая — линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачная голубая область — доверительный интервал аппроксимации на 95%-ном уровне надёжности.

В результате обработки этих температурных сечений выяснилось, что диапазоны отклонений расчётных содержаний оксидов в расплаве от экспериментальных сопоставимы с аналитическими погрешностями (см. таблицу 4.3), 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.

Таблица 4.3.

Характеристика отклонений расчётных концентраций оксидов в расплаве от экспериментальных.

	Диапазон отклонений	Среднее отклонение	Диапазон 80% выборки
SiO ₂	-2.3 – 2.1	-0.29±0.25	-1.25 – 0.8
TiO ₂	-1.4 – 0.8	0.087±0.084	-0.35 – 0.35
Al ₂ O ₃	-1.9 – 0.9	-0.16±0.17	-0.7 – 0.7
FeO	-1.6 – 1.3	-0.27±0.19	-1 – 0.5
MnO	-0.04 – 0.12	0.016±0.010	-0.04 – 0.04
MgO	-0.6 – 0.8	0.11±0.07	-0.4 – 0.4
CaO	-1.8 – 1.2	-0.24±0.15	-0.7 – 0.7
Na ₂ O	-0.9 – 0.2	-0.17±0.07	-0.3 – 0.2
K ₂ O	-0.5 – 0.7	-0.012±0.045	-0.15 – 0.15
P ₂ O ₅	-0.4 – 0.4	0.00±0.04	-0.1 – 0.1

* * *

Рисунок 4.40 и результаты в таблице 4.3 количественно характеризуют 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 в диапазоне составов от толеитовых и известково-щелочных базальтов до дацитов.

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

Предыдущие этапы верификации показали высокое качество воспроизведения в расчётах:

- экспериментальных составов минералов в виде массовых содержаний оксидов;
- температур ликвидуса, как результата совместного решения системы уравнений каждого из композитометров;
- фазового состава и состава фаз в диапазоне составов расплавов от толеитовых и известково-щелочных базальтов до дацитов, как результата совместной работы совокупности композитометров.

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 – ферротолеитов.

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). В плане слои в виде полос сменяют друг друга от юго-восточной придонной части массива к северо-западной апикальной. В целом внутреннее строение массива характеризуется сменой ультрамафитовых пород габброидами при движении с юго-востока на северо-запад (от подошвы

интрузива к его кровле). Видимая мощность массива в центральной части достигает ~2000 м [Коптев-Дворников и др., 2001].

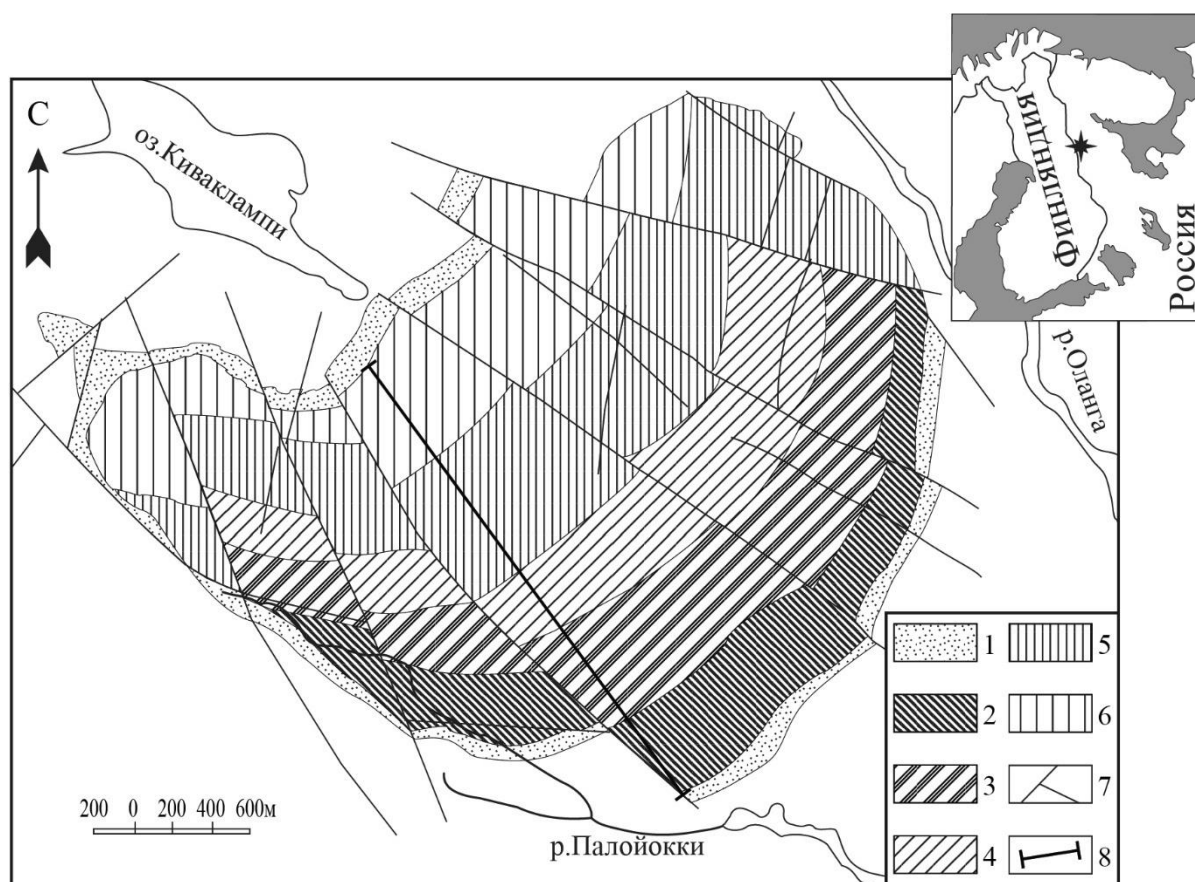


Рис. 5.1. Схема геологического строения Киваккского интрузива. Условные обозначения: 1 – Нижняя и Верхняя приконтактные Зоны (НПЗ и ВПЗ); 2 – Оливинитовая Зона (ОЗ); 3, 4 – Норитовая Зона (НЗ) (3 – Подзона Переслаивания Бронзититов и Норитов (ПзПБН)); 5 – Габброноритовая Зона (ГНЗ); 6 – Зона Габброноритов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

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, открытый Уэйджером и Диром в 1932 году, оказался ярким примером магматической дифференциации, и с тех пор к нему обращаются многочисленные исследователи магматической эволюции. 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].

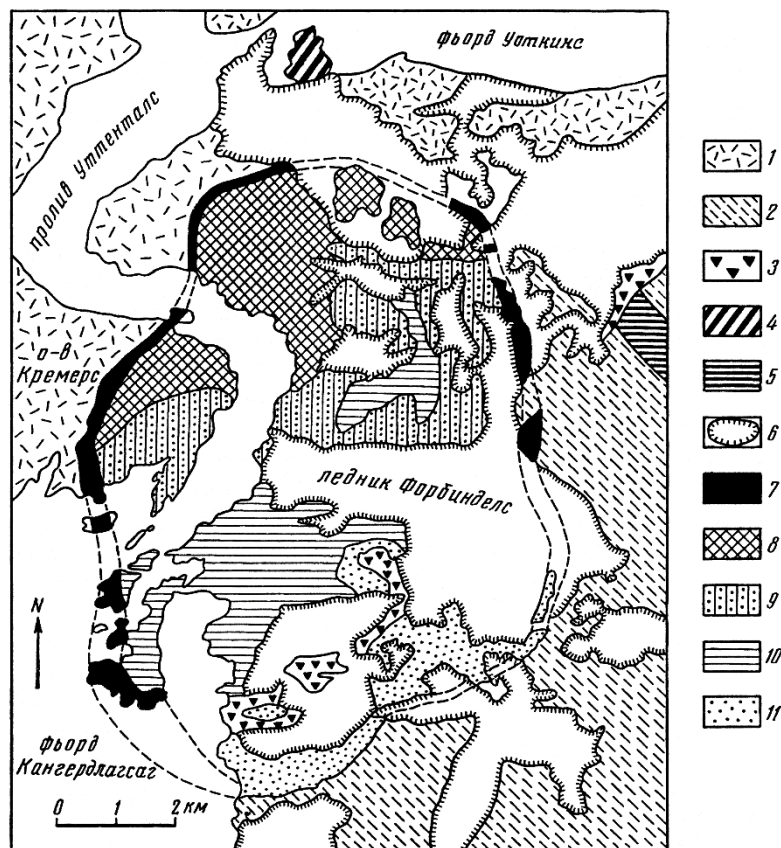


Рис. 5.2. Схема геологических соотношений главных структурных единиц Скергаардского интрузива. Заимствовано из [Арискин, Бармина, 2000]. 1 – докембрийские гнейсы; 2 – третичные базальты; 3 – отдельные интрузивные тела; 4 – перидотит; 5 – осадочные породы; 6 – ледники и снежники; Скергаардский интрузив: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

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. Поэтому можно считать, что интрузив Скергаард формировался в условиях закрытой системы в процессе фракционной кристаллизации конвектирующей магмы. Мощность интрузива была определена как 3,5 – 4 км [Nielsen, 2004; Wager, Deer, 1938].

Интрузив Скергаард был наклонён примерно на 20 градусов к югу через 250 000 лет после остывания [Schwarz, Coleman, Cattroll, 1979] и эродирован, в результате чего большая часть разреза интрузива оказалась на поверхности. Не обнажённой остаётся небольшая часть, называемая скрытой зоной, которая расположена ниже Нижней зоны в Расслоенной серии.

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.

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 равновесной и фракционной кристаллизации исходных магм интрузивов с использованием трёх программ: КриМинал, КОМАГМАТ 3.75 и Melts. В расчётах с помощью КриМинал использовались параметры композитометров, приведённые в таблицах 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 и 2.10. 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 (более подробную информацию о программе смотри [COMAGMAT ...]). В расчётах с помощью Melts использовалась версия 1.0.2 [Ghiorso, Gualda, 2015]. 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 [Bychkova и др., 2019], а для Скергаарда 3,3 кбар [Larsen, Tegner, 2006].

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

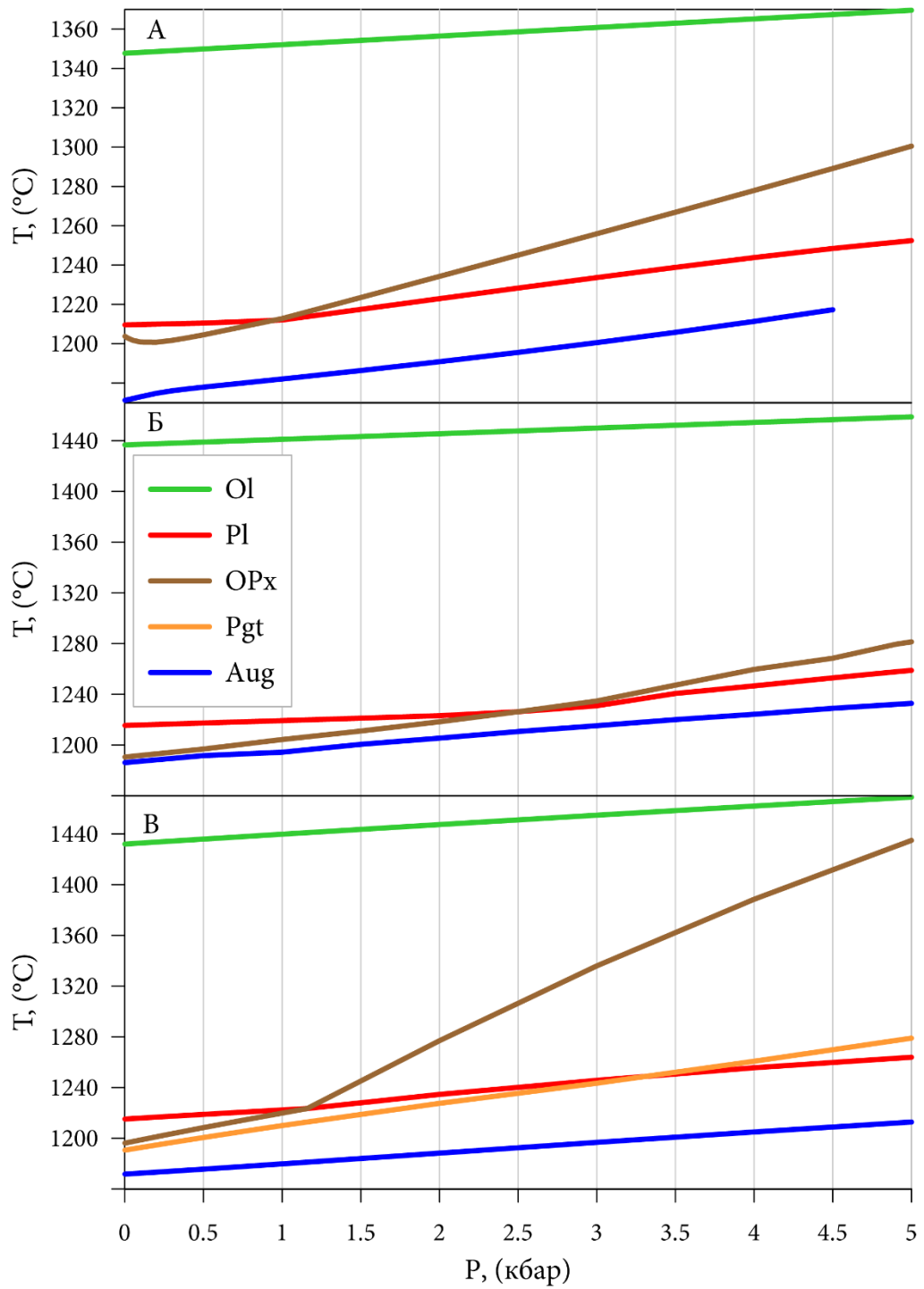


Рис. 5.3. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов при равновесной кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива от давления, рассчитанных с использованием программ: А – КриМинал; Б – КОМАГМАТ; В – Melts. Аббревиатуры фаз приводятся согласно [Whitney, Evans, 2010].

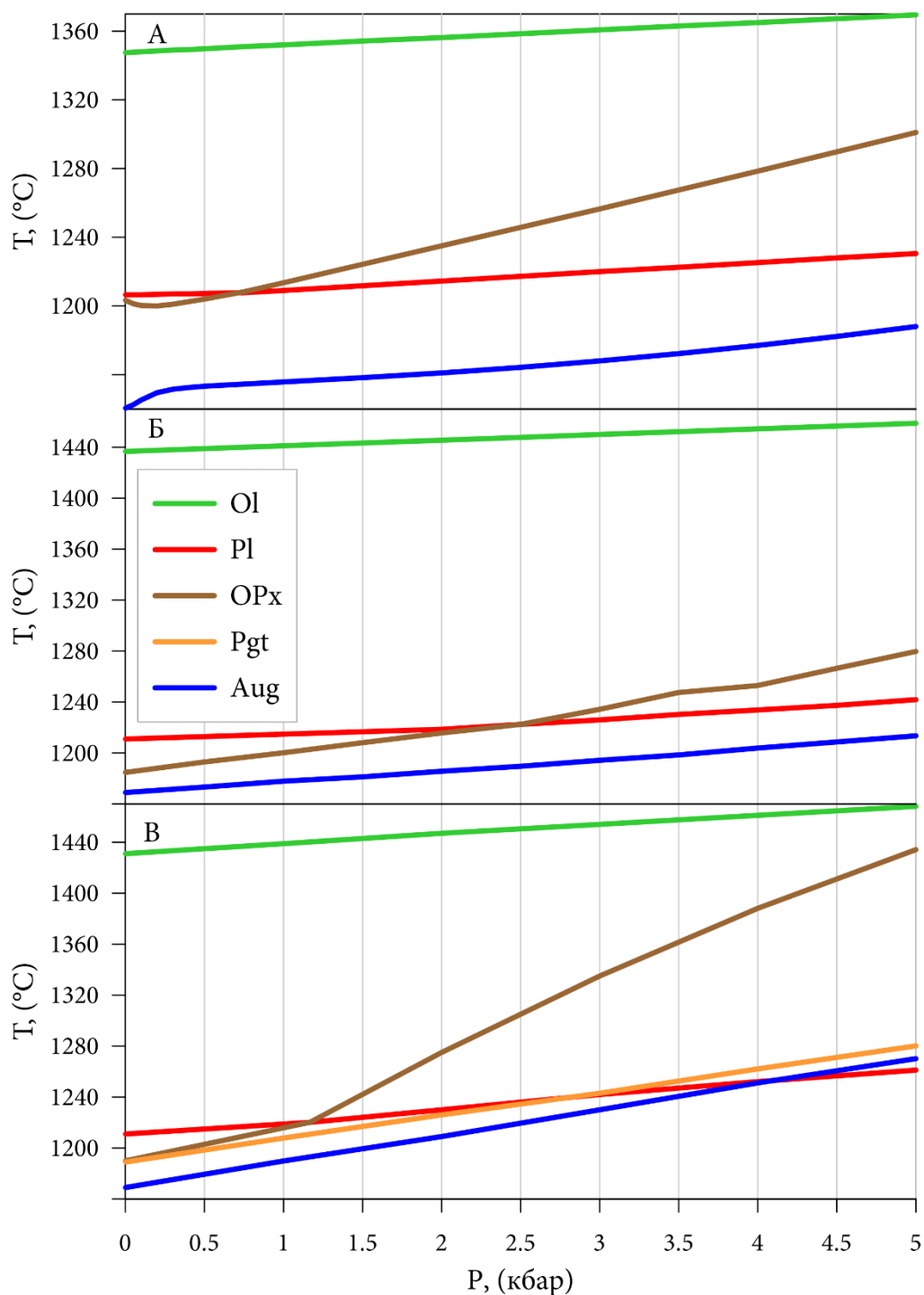


Рис. 5.4. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов при фракционной кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива от давления, рассчитанных с использованием программ: А – КриМинал; Б – КОМАГМАТ; В – Melts. Аббревиатуры фаз приводятся согласно [Whitney, Evans, 2010].

По мере равновесной и фракционной кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива (рис. 5.3 и 5.4) в расчётах КриМинал 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.

Обращает внимание сходство последовательности появления минералов на ликвидусе на диаграммах как равновесной, так и фракционной кристаллизации, рассчитанных с использованием КриМинал и КОМАГМАТ.

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.

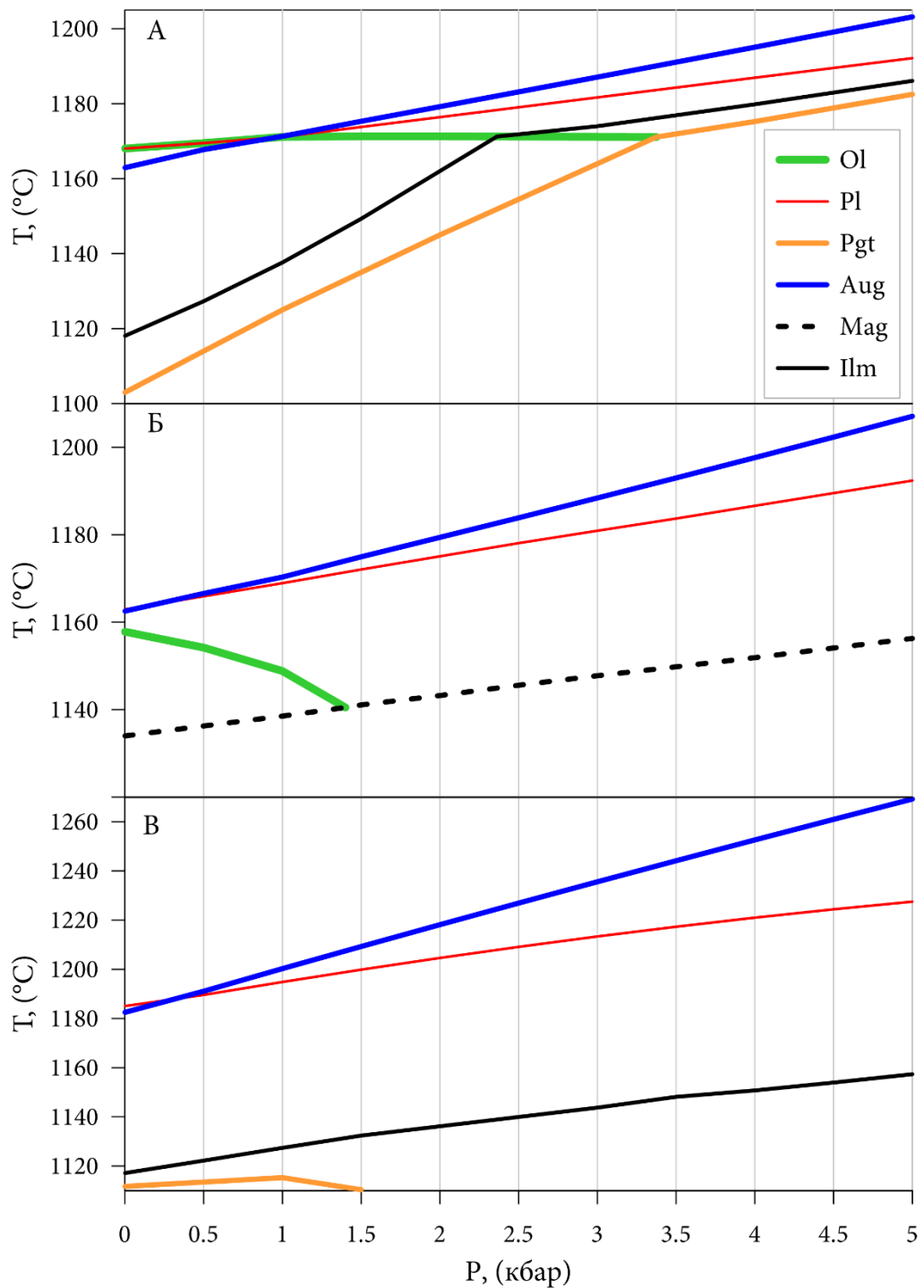


Рис. 5.5. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов при равновесной кристаллизации исходной магмы Скергаардского интрузива от давления, рассчитанных с использованием программ: А – КриМинал; Б – КОМАГМАТ; В – Melts. Аббревиатуры фаз приводятся согласно [Whitney, Evans, 2010].

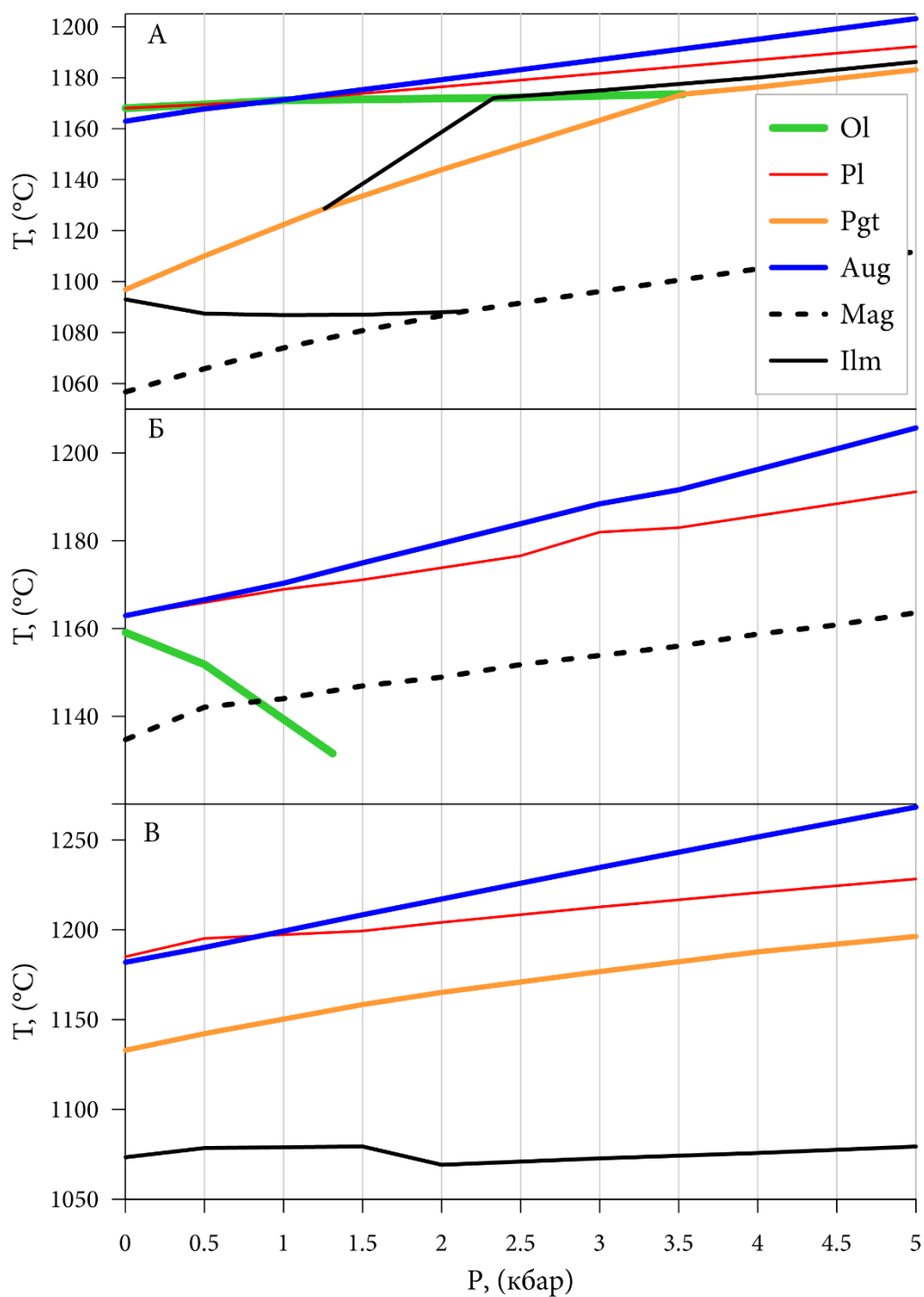


Рис. 5.6. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов при фракционной кристаллизации исходной магмы Скергаардского интрузива от давления, рассчитанных с использованием программ: А – КриМинал; Б – КОМАГМАТ; В – Melts. Аббревиатуры фаз приводятся согласно [Whitney, Evans, 2010].

Сравнение результатов моделирования равновесной и фракционной кристаллизации исходного расплава Скергаардского интрузива в программе КриМинал показывает, что в интервале давлений от 1 атмосферы до 1 килобары в высокотемпературной области порядок появления минералов на ликвидусе одинаковый, а именно температуры ликвидуса оливина и плагиоклаза практически совпадают, а авгит появляется третьим. Однако в более низкотемпературной области мы видим существенное различие. При равновесной кристаллизации ликвидус ильменита выше ликвидуса пижонита, а магнетит не появляется вовсе. При фракционной кристаллизации четвёртым минералом кристаллизуется пижонит, затем ильменит и последним магнетит. Таким образом порядок появления минералов на ликвидусе при фракционной кристаллизации в диапазоне давлений от 1 атмосферы до 1 килобары $Ol+Pl \rightarrow Aug \rightarrow Pgt \rightarrow Plm \rightarrow Mag$ полностью отвечает вышеуказанному порядку появления кумулятивных минералов в разрезе Скергаардского интрузива, в то время как при равновесной кристаллизации этот порядок не воспроизводится (Plm раньше Pgt). Этот диапазон давлений перекрывается с приведёнными в литературе оценками [Larsen, Tegner, 2006]. При более высоких давлениях порядок появления минералов на ликвидусе не отвечает природному.

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.

В отличие от наблюдавшегося сходства результатов моделирования как равновесной, так и фракционной кристаллизации магмы Киваккского интрузива с использованием программ КриМинал и КОМАГМАТ (см. рис. 5.3 А, Б и 5.4 А, Б), моделирование кристаллизации магмы Скергаардского интрузива демонстрирует отчётливые различия (см. рис. 5.5 А, Б и 5.6 А, Б).

* * *

Результаты моделирования равновесной и фракционной кристаллизации существенно различающихся исходных магм Киваккского и Скергаардского интрузивов с помощью трёх программ продемонстрировали, что КриМинал воспроизводит природные порядки появления минералов на ликвидусе, 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:

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).

Заключение

По мнению автора, главными достижениями представленной диссертации являются: разработка оригинального алгоритма решения задачи равновесия; вывод системы композитометров для порообразующих 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.

С другой стороны, следует подчеркнуть, что равновесная кристаллизация в чистом виде не может объяснить набор парагенезисов в реальном объекте, поскольку при фиксированных температуре и давлении существует единственный равновесный парагенезис, а изменение P и T приводит к замещению предыдущего набора фаз во всём объёме системы, то есть генетическая интерпретация последовательности равновесных парагенезисов без привлечения механизмов разделения вещества в пространстве не корректна. Несмотря на то, что в процессе фракционной кристаллизации моделируется отделение твёрдой фазы на каждом элементарном шаге, отсутствие в таком приближении пространственных координат, делает невозможным прямую количественную верификацию этих моделей. Например, качественные результаты анализа моделей с принципиально разной динамикой процессов разделения твердых и жидкой фаз (направленной кристаллизации и фазовой конвекции) не различимы, в то время как их пространственные характеристики существенно разнятся [Коптев-Дворников, Ярошевский, Вейс, 2011].

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.

Литература:

1. Амелин Ю. В., Семенов В. С. О возрасте и источнике магм нижнепротерозойских расслоенных интрузий Карелии // Тез. докл. "Изотопное датирование эндогенных рудных формаций". Тбилиси. , 1990. С. 40.
2. Арискин А. А. и др. Информационно-поисковая система ИНФОРЕКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5. № 1. С. 32–41.
3. Арискин А. А., Бармина Г. С. Термометрия равновесий плагиоклазов с расплавами базальтов и андезитов // Геохимия. 1990. № 3. С. 441–447.
4. Арискин А. А., Бармина Г. С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000.
5. Арискин А. А., Цехоня Т. И., Френкель М. Я. ЭВМ-барометрия и генетическая интерпретация базальтовых стекол Центральной Атлантики // Геохимия. 1991. № 7. С. 1038–1047.
6. Арьяева Н. С., Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. 2016. № 4. С. 30–39.
7. Арьяева Н. С., Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит-расплав // Вестник Московского университета. 2018. № 1. С. 70–79.
8. Барков А. Ю. и др. Датирование цирконов из расслоенного массива Кивакка, Северная Карелия // Методы изотопной геологии. Тезисы докладов Всесоюзной школы-семинара. Звенигород. 1991. С. 21–23.
9. Болиховская С. В., Васильева М. О., Коптев-Дворников Е. В. Моделирование кристаллизации низкокальциевых пироксенов в базитовых системах (новые версии геотермометров) // Геохимия. 1995. № 12. С. 1710–1728.
10. Болиховская С. В., Ярошевский А. А., Коптев-Дворников Е. В. Моделирование геохимической структуры Йоко-Довыренского расслоенного интрузива, Северное Прибайкалье // Геохимия. 2007. № 6. С. 579–598.
11. Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд. МГУ, 1992. 254 с.
12. Боуэн Н. Л. Эволюция изверженных пород. Москва-Ленинград-Новосибирск: ОНТИ НКТП СССР, 1934. 324 с.

13. Бычков Д. А., Коптев-Дворников Е. В. Программа КриМинал для моделирования равновесия расплав — твердые фазы при заданном валовом составе системы // Материалы международной конференции. Улан-Удэ: Изд-во БурНЦ, СО РАН, 2005. С. 122–123.
14. Бычков Д. А., Романова Е. С., Коптев-Дворников Е. В. Уравнение (композициметр) для расчёта равновесия расплав-оливин в диапазоне от «сухих» до водонасыщенных систем // Труды ВЕСЭМГ-2022. М.: ГЕОХИ РАН, 2022. С. 92–97.
15. Воробьев С. А. Математическая обработка геолого-геохимических и экологических данных. Барнаул: Новый формат, 2016. 266 с.
16. Гирнис А. В., Рябчиков И. Д., Богатиков О. А. Генезис коматиитов и коматиитовых базальтов. Москва: Наука, 1987. 124 с.
17. Дьяконов Г. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
18. Дэли Р. О. Изверженные породы и глубины Земли. М-Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. 591 с.
19. Иванова Т. В. Численные методы в оптике. СПб: Университет ИТМО, 2017.
20. Иншин П. В. О механизмах дифференциации магмы. Алма-ата: Наука Каз. ССР, 1972. 247 с.
21. Коптев-Дворников Е. В. и др. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Киваккского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия) // Петрология. 2001. Т. 9. № 1. С. 3–27.
22. Коптев-Дворников Е. В., Арьяева Н. С., Бычков Д. А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 495–513.
23. Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов // Материалы международной конференции «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей». Иркутск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.
24. 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. М.: ГЕОХИ РАН, 2019а. С. 66–69.
25. Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин–расплав // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2019б. № 5. С. 62–74.

26. Коптев-Дворников Е. В., Хворов Д. М. Оценка пропорций кристаллизации и равновесности закалочных экспериментов в системах базитового состава // Геохимия. 2011. № 1. С. 16–34.
27. Коптев-Дворников Е. В., Ярошевский А. А., Вейс В. А. Направленная кристаллизация не является механизмом магматической эволюции // Вестн. ОНЗ РАН. 2011. Т. 3. № Специальный выпуск.
28. Крамбейн У., Кауфман М., Мак-Кемон Р. Модели геологических процессов. М.: Мир, 1973. 150 с.
29. Лавренчук А. В. Программа для расчета внутрикамерной дифференциации основной магмы «PLUTON» // Тез. докл. Второй Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск: , 2004. С. 105–106.
30. Лавров М. М. Гипербазиты и расслоенные перидотит-габбро-норитовые интрузии докембрия Северной Карелии. Л.: Наука, 1979.
31. Луканин О. А. и др. Физико-химические условия кристаллизации базальтов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. // Вулканология и сейсмология. 1980. № 3. С. 16–50.
32. Николаев Г. С., Арискин А. А., Бармина Г. С. SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар: II. Описание программы, топология модельной системы хромшпинелид-расплав и ее петрологические приложения // Геохимия. 2018. № 2. С. 135–146.
33. Перчук А. Л. и др. Основы петрологии магматических и метаморфических процессов. М.: Университетская книга, 2015. 472 с.
34. Северин В. П. Методы одномерного поиска: учебн.-метод. пособ. по курсу «Методы оптимизации». Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. 112 с.
35. Северин В. П. Методы многомерной безусловной минимизации: учеб. пособие по курсу «Методы оптимизации». Харьков: НТУ «ХПИ», 2013. 160 с.
36. Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. М.: Изд-во иностр. литер., 1961. 592 с.
37. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М. М.: Мир, 1970. 553 с.
38. Френкель М. Я. и др. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1988. 215 с.
39. Френкель М. Я. Тепловая и химическая динамика дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1995. 239 с.

40. Цховребова А. Р., Коптев–Дворников Е. В., Бычков Д. А. Сравнительная характеристика расслоенности мафит-ультрамафитовых интрузивов Олангской группы, Северная Карелия // *Петрология*. 2022. Т. 30. № 6. С. 644–662.
41. Ярошевский А. А., Коптев–Дворников Е. В. Математическое моделирование физико-химической динамики магматических процессов // *Природа*. 2000. № 10. С. 48–56.
42. Akella J., Boyd F. R. Partitioning of Ti and Al between coexisting silicates, oxides, and liquids // *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. , 1973. С. 1049.
43. Akella J., Williams R. J., Mullins O. Solubility of Cr, Ti, and Al in co-existing olivine, spinel, and liquid at 1 atm // *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. , 1976. С. 1179–1194.
44. Almeev R. R. и др. Experimental calibration of the effect of H₂O on plagioclase crystallization in basaltic melt at 200 MPa // *American Mineralogist*. 2012. Т. 97. № 7. С. 1234–1240.
45. Amelin Y. V., Semenov V. S. Nd and Sr isotope geochemistry of the mafic layered intrusions of the Baltic Shield: Constraints on the origin of early Proterozoic and “boninitic” magmas // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. Т. 124. С. 255–272.
46. Ariskin A. A. и др. COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes // *Computers & Geosciences*. 1993. Т. 19. С. 1155–1170.
47. Ariskin A. A. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1999. Т. 90. С. 115–162.
48. Ariskin A. A. и др. Modeling Solubility of Fe-Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel // *Economic Geology*. 2013a. Т. 108. № 8. С. 1983–2003.
49. Ariskin A. A. и др. Modeling Solubility of Fe-Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel // *Economic Geology*. 2013b. Т. 108. № 8. С. 1983–2003.
50. Ariskin A. A. и др. The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates // *Journal of Petrology*. 2018. Т. 59. № 2. С. 283–298.
51. Ariskin A. A. и др. Intrusive COMAGMAT: From Simple Magma Differentiation Models to Complex Algorithms Simulating the Structure of Layered Intrusions // *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences*. New York: New York, 2023. С. 101–119.
52. Ariskin A. A., Barmina G. S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 2. Fe-Ti oxides // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1999. Т. 134. № 2–3. С. 251–263.
53. Ariskin A. A., Barmina G. S. COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrologic Applications // *Geochemistry International*. 2004. Т. 42. № 1. С. 1–157.

54. Baker D. R., Eggler D. H. Compositions of anhydrous and hydrous melts coexisting with plagioclase, augite, and olivine or low-Ca pyroxene from 1 atm to 8 kbar; application to the Aleutian volcanic center of Atka // *American Mineralogist*. 1987. T. 72. № 1–2. C. 12–28.
55. Baker M. B., Grove T. L., Price R. Primitive basalts and andesites from the Mt. Shasta region, N. California: products of varying melt fraction and water content // *Contr. Mineral. and Petrol*. 1994. T. 118. № 2. C. 111–129.
56. Barnes S. J. The distribution of chromium among orthopyroxene, spinel and silicate liquid at atmospheric pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. T. 50. № 9. C. 1889–1909.
57. Bartels K. S., Grove T. L. High-pressure experiments on magnesian eucrite compositions- Constraints on magmatic processes in the eucrite parent body // *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. , 1991. C. 351–365.
58. Beattie P. Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria // *Contr. Mineral. and Petrol*. 1993. T. 115. № 1. C. 103–111.
59. Bender J. F., Hodges F. N., Bence A. E. Petrogenesis of basalts from the project FAMOUS area: experimental study from 0 to 15 kbars // *Earth and Planetary Science Letters*. 1978. T. 41. № 3. C. 277–302.
60. Biggar G. Chemistry of protopyroxene, orthopyroxene and pigeonite, crystallised from liquids close to chondrule compositions // *Bulletin de minéralogie*. 1986. T. 109. № 5. C. 529–541.
61. Blatter D. L., Carmichael I. S. E. Plagioclase-free andesites from Zitacuaro (Michoacan), Mexico: petrology and experimental constraints // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1998. T. 132. № 2. C. 121–138.
62. Borisov A., Behrens H., Holtz F. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: a new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // *Contrib Mineral Petrol*. 2018. T. 173. № 12. C. 98.
63. Botcharnikov R. E. и др. Storage conditions and evolution of andesitic magma prior to the 1991–95 eruption of Unzen volcano: Constraints from natural samples and phase equilibria experiments // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2008. T. 175. № 1–2. C. 168–180.
64. Brugger C. R., Johnston A. D., Cashman K. V. Phase relations in silicic systems at one-atmosphere pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2003. T. 146. № 3. C. 356–369.
65. 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. C. 319–319.

66. Bychkova Y. V. и др. Proterozoic Kivakka layered mafic-ultramafic intrusion, Northern Karelia, Russia: Implications for the origin of granophyres of the upper boundary group // *Precambrian Research*. 2019. Т. 331. С. 105381.
67. Charlier B., Grove T. L. Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent // *Contrib Mineral Petrol*. 2012. Т. 164. № 1. С. 27–44.
68. Charlier B., Grove T. L., Zuber M. T. Phase equilibria of ultramafic compositions on Mercury and the origin of the compositional dichotomy // *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. Т. 363. С. 50–60.
69. COMAGMAT Software – Calculations of equilibrium and fractional crystallization processes URL: <https://comagmat.web.ru/apps-comagmat.html> (дата обращения: 29.04.2023)
70. Connolly J. A. D. The geodynamic equation of state: What and how // *Geochem. Geophys. Geosyst*. 2009. Т. 10. № 10. С. n/a-n/a.
71. Danyushevsky L. V. The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2001. Т. 110. № 3–4. С. 265–280.
72. Danyushevsky L. V., Plechov P. Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes: PETROLOG3 // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2011. Т. 12. № 7. С. n/a-n/a.
73. Donaldson C. H. и др. Experimental modeling of the cooling history of Apollo 12 olivine basalts // *Proceedings of the Sixth Lunar Science Conference: Houston, Texas, March 17-21, 1975. :* Pergamon Press, 1975.
74. Drake M. J. Plagioclase—melt equilibria // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1976. Т. 40. № 4. С. 457–465.
75. Draper D. S., Johnston A. D. Anhydrous PT phase relations of an Aleutian high-MgO basalt: an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts // *Contr. Mineral. and Petrol*. 1992. Т. 112. № 4. С. 501–519.
76. Dunn T., Sen C. Mineral/matrix partition coefficients for orthopyroxene, plagioclase, and olivine in basaltic to andesitic systems: A combined analytical and experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. Т. 58. № 2. С. 717–733.
77. Fiedrich A. M. и др. The influence of water in silicate melt on aluminium excess in plagioclase as a potential hygrometer // *Sci Rep*. 2018. Т. 8. № 1. С. 12421.
78. Fram M. S., Longhi J. Phase equilibria of dikes associated with Proterozoic anorthosite complexes // *American Mineralogist*. 1992. Т. 77. № 5–6. С. 605–616.

79. Gaetani G. A., Grove T. L., Bryan W. B. 32. Experimental phase relations of basaltic andesite from hole 839B under hydrous and anhydrous conditions // Proceedings of the Ocean Drilling Program, scientific results. , 1994. C. 557–563.
80. Ghiorso M. S. и др. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa: pMELTS, A REVISION OF MELTS // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2002. T. 3. № 5. C. 1–35.
81. Ghiorso M. S., Gualda G. A. R. An H₂O–CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS // Contrib Mineral Petrol. 2015. T. 169. № 6. C. 53.
82. Ghiorso M. S., Sack R. O. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1995. T. 119. № 2–3. C. 197–212.
83. Grove T. L. и др. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2003. T. 145. № 5. C. 515–533.
84. Grove T. L., Beatty D. W. Classification, experimental petrology and possible volcanic histories of the Apollo 11 high-K basalts // Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. , 1980. C. 149–177.
85. Grove T. L., Bryan W. B. Fractionation of pyroxene-phyric MORB at low pressure: An experimental study // Contr. Mineral. and Petrol. 1983. T. 84. № 4. C. 293–309.
86. Grove T. L., Gerlach D. C., Sando T. W. Origin of calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation, assimilation and mixing // Contr. Mineral. and Petrol. 1982. T. 80. № 2. C. 160–182.
87. Grove T. L., Juster T. C. Experimental investigations of low-Ca pyroxene stability and olivine-pyroxene-liquid equilibria at 1-atm in natural basaltic and andesitic liquids // Contr. Mineral. and Petrol. 1989. T. 103. № 3. C. 287–305.
88. Grove T. L., Kinzler R. J., Bryan W. B. Natural and experimental phase relations of lavas from Serocki volcano. // Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. , 1990. C. 9–17.
89. Heinonen J. S. и др. Diagnosing open-system magmatic processes using the Magma Chamber Simulator (MCS): part II—trace elements and isotopes // Contrib Mineral Petrol. 2020. T. 175. № 11. C. 105.
90. Herzberg C., O’Hara M. J. Plume-Associated Ultramafic Magmas of Phanerozoic Age // Journal of Petrology. 2002. T. 43. № 10. C. 1857–1883.

91. Hess P. C., Rutherford M. J., Campbell H. W. Ilmenite crystallization in nonmare basalt-Genesis of KREEP and high-Ti mare basalt // Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. , 1978. C. 705–724.
92. Hirschmann M. M., Renne P. R., McBirney A. R. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Skaergaard intrusion // Earth and Planetary Science Letters. 1997. T. 146. № 3–4. C. 645–658.
93. Holland T. J. B., Green E. C. R., Powell R. Melting of Peridotites through to Granites: A Simple Thermodynamic Model in the System KNCFMASHTOCr // Journal of Petrology. 2018. T. 59. № 5. C. 881–900.
94. Hoover J. D. Petrology of the Marginal Border Series of the Skaergaard Intrusion // Journal of Petrology. 1989. T. 30. № 2. C. 399–439.
95. Huebner J. S., Lipin B. R., Wiggins L. B. Partitioning of chromium between silicate crystals and melts // Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. , 1976. C. 1195–1220.
96. Irvine T. N., Baragar W. R. A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks // Canadian Journal of Earth Sciences. 1971. T. 8. № 5. C. 523–548.
97. Irving A. J., Merrill R. B., Singleton D. E. Experimental partitioning of rare earth elements and scandium among armalcolite, ilmenite, olivine and mare basalt liquid // Proceedings of the Ninth Lunar and Planetary Science Conference, Houston, Texas, March 13-17, 1978. : Pergamon Press, 1978.
98. Jennings E. S., Holland T. J. B. A Simple Thermodynamic Model for Melting of Peridotite in the System NCFMASOCr // Journal of Petrology. 2015. T. 56. № 5. C. 869–892.
99. Johnston A. D. Anhydrous P-T phase relations of near-primary high-alumina basalt from the South Sandwich Islands: Implications for the origin of island arcs and tonalite-trondhjemite series rocks // Contr. Mineral. and Petrol. 1986. T. 92. № 3. C. 368–382.
100. Jurewicz A. J. G., Mittlefehldt D. W., Jones J. H. Experimental partial melting of the St. Severin (LL) and Lost City (H) chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. T. 59. № 2. C. 391–408.
101. Juster T. C., Grove T. L., Perfit M. R. Experimental constraints on the generation of FeTi basalts, andesites, and rhyodacites at the Galapagos Spreading Center, 85°W and 95°W // J. Geophys. Res. 1989. T. 94. № B7. C. 9251.
102. Kennedy A. K., Grove T. L., Johnson R. W. Experimental and major element constraints on the evolution of lavas from Lihir Island, Papua New Guinea // Contr. Mineral. and Petrol. 1990. T. 104. № 6. C. 722–734.
103. Keshav S. и др. High-pressure melting experiments on garnet clinopyroxenite and the alkalic to tholeiitic transition in ocean-island basalts // Earth and Planetary Science Letters. 2004. T. 223. № 3–4. C. 365–379.

104. Kinzler R. J. Melting of mantle peridotite at pressures approaching the spinel to garnet transition: Application to mid-ocean ridge basalt petrogenesis // *J. Geophys. Res.* 1997. T. 102. № B1. C. 853–874.
105. Kinzler R. J., Grove T. L. Crystallization and differentiation of Archean komatiite lavas from Northeast Ontario: phase equilibrium and kinetic studies // *American Mineralogist*. 1985. T. 70. № 1–2. C. 40–51.
106. Kohut E. J., Nielsen R. L. Low-pressure phase equilibria of anhydrous anorthite-bearing mafic magmas: PHASE EQUILIBRIA OF MAFIC MAGMAS // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2003. T. 4. № 7.
107. Koptev-Dvornikov E. V., Jaroshevskij A. A., Veis V. A. Directional crystallization is not a mechanism of magmatic differentiation // *Vestn. Otd. nauk Zemle*. 2011. T. 3. № Special Issue. C. 1–7.
108. Larsen R. B., Tegner C. Pressure conditions for the solidification of the Skaergaard intrusion: Eruption of East Greenland flood basalts in less than 300,000 years // *Lithos*. 2006. T. 92. № 1–2. C. 181–197.
109. Leuthold J., Blundy J. D., Brooker R. A. Experimental petrology constraints on the recycling of mafic cumulate: a focus on Cr-spinel from the Rum Eastern Layered Intrusion, Scotland // *Contrib Mineral Petrol.* 2015. T. 170. № 2. C. 12.
110. Li C., Ripley E. M. Sulfur Contents at Sulfide-Liquid or Anhydrite Saturation in Silicate Melts: Empirical Equations and Example Applications // *Economic Geology*. 2009. T. 104. № 3. C. 405–412.
111. Longhi J. и др. Some Phase Equilibrium Constraints on the Origin of Proterozoic (Massif) Anorthosites and Related Rocks // *Journal of Petrology*. 1999. T. 40. № 2. C. 339–362.
112. Longhi J., Pan V. A reconnaissance study of phase boundaries in low-alkali basaltic liquids // *Journal of Petrology*. 1988. T. 29. № 1. C. 115–147.
113. Longhi J., Pan V. The parent magmas of the SNC meteorites // *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. , 1989. C. 451–464.
114. Longhi J., Wooden J. L., Coppinger K. D. The petrology of high-Mg dikes from the Beartooth Mountains, Montana: A search for the parent magma of the Stillwater Complex // *J. Geophys. Res.* 1983. T. 88. № S01. C. B53.
115. Mahood G. A., Baker D. R. Experimental constraints on depths of fractionation of mildly alkalic basalts and associated felsic rocks: Pantelleria, Strait of Sicily // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1986. T. 93. № 2. C. 251–264.

116. McBirney A. R., Naslund H. The differentiation of the Skaergaard intrusion: A discussion of Hunter and Sparks (Contrib Mineral Petrol 95: 451–461) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1990. T. 104. C. 235–240.
117. McCoy T. J., Lofgren G. E. Crystallization of the Zagami shergottite: an experimental study // Earth and Planetary Science Letters. 1999. T. 173. № 4. C. 397–411.
118. Médard E., Grove T. L. The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models // Contrib Mineral Petrol. 2008. T. 155. № 4. C. 417–432.
119. Meen J. K. Formation of shoshonites from calcalkaline basalt magmas: geochemical and experimental constraints from the type locality // Contr. Mineral. and Petrol. 1987. T. 97. № 3. C. 333–351.
120. Meen J. K. Elevation of potassium content of basaltic magma by fractional crystallization: the effect of pressure // Contr. Mineral. and Petrol. 1990. T. 104. № 3. C. 309–331.
121. Mercer C. N., Johnston A. D. Experimental Studies of the P-T-H₂O Near-Liquidus Phase Relations of Basaltic Andesite From North Sister Volcano, Central Oregon Cascades: Constraints on Mid- to Lower-Crustal Mineral Assemblages // AGU Fall Meeting abstracts. , 2005. C. V51D-1525.
122. Minitti M. E., Rutherford M. J. Genesis of the Mars Pathfinder «sulfur-free» rock from SNC parental liquids // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. T. 64. № 14. C. 2535–2547.
123. Moore G., Carmichael I. S. E. The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. T. 130. № 3–4. C. 304–319.
124. Morimoto N. Nomenclature of Pyroxenes // Mineralogy and Petrology. 1988. T. 39. № 1. C. 55–76.
125. Morse S. A., Brady J. B., Sporleder B. A. Experimental Petrology of the Kiglapait Intrusion: Cotectic Trace for the Lower Zone at 5 kbar in Graphite // Journal of Petrology. 2004. T. 45. № 11. C. 2225–2259.
126. Murck B. W., Campbell I. H. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. T. 50. № 9. C. 1871–1887.
127. Nekvasil H. и др. The Origin and Evolution of Silica-saturated Alkalic Suites: an Experimental Study // Journal of Petrology. 2004. T. 45. № 4. C. 693–721.

128. Nielsen R. L. TRACE FOR: A program for the calculation of combined major and trace-element liquid lines of descent for natural magmatic systems // *Computers & Geosciences*. 1988. T. 14. № 1. C. 15–35.
129. Nielsen R. L., Drake M. J. Pyroxene - melt equilibria // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979. T. 43. № 8. C. 1259–1272.
130. Nielsen R. L., Dungan M. A. Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. T. 84. № 4. C. 310–326.
131. Nielsen T. F. D. The Shape and Volume of the Skaergaard Intrusion, Greenland: Implications for Mass Balance and Bulk Composition // *Journal of Petrology*. 2004. T. 45. № 3. C. 507–530.
132. Nielsen T. F. D., Brooks C. K., Keiding J. K. Bulk Liquid for the Skaergaard Intrusion and Its PGE-Au Mineralization: Composition, Correlation, Liquid Line of Descent, and Timing of Sulphide Saturation and Silicate–Silicate Immiscibility // *Journal of Petrology*. 2019. T. 60. № 10. C. 1853–1880.
133. Nikolaev G. S., Ariskin A. A., Barmina G. S. SPINMELT-2.0: Simulation of spinel–melt equilibrium in basaltic systems under pressures up to 15 kbar: I. model formulation, calibration, and tests // *Geochemistry International*. 2018. T. 56. № 1. C. 24–45.
134. Parman S. W. и др. Emplacement conditions of komatiite magmas from the 3.49 Ga Komati Formation, Barberton Greenstone Belt, South Africa // *Earth and Planetary Science Letters*. 1997. T. 150. № 3–4. C. 303–323.
135. Parman S. W. и др. Along-Arc Variations in the Pre-Eruptive H₂O Contents of Mariana Arc Magmas Inferred from Fractionation Paths // *Journal of Petrology*. 2011. T. 52. № 2. C. 257–278.
136. Putirka K. D. Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // *American Mineralogist*. 2005. T. 90. № 2–3. C. 336–346.
137. Putirka K. D. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2008. T. 69. № 1. C. 61–120.
138. Roeder P. L., Emslie R. F. Olivine-liquid equilibrium // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1970. T. 29. № 4. C. 275–289.
139. Sack R. O., Walker D., Carmichael I. S. E. Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1987. T. 96. № 1. C. 1–23.

140. Sano T. и др. Differentiation Processes of Deccan Trap Basalts: Contribution from Geochemistry and Experimental Petrology // *Journal of Petrology*. 2001. Т. 42. № 12. С. 2175–2195.
141. Sano T., Yamashita S. Experimental petrology of basement lavas from Ocean Drilling Program Leg 192: implications for differentiation processes in Ontong Java Plateau magmas // *SP*. 2004. Т. 229. № 1. С. 185–218.
142. Schwarz E. J., Coleman L. C., Cattroll H. M. Paleomagnetic results from the Skaergaard intrusion, East Greenland // *Earth and Planetary Science Letters*. 1979. Т. 42. № 3. С. 437–443.
143. Sekine T. Liquidus temperature of plagioclase and pyroxene in andesitic melts at one atmosphere. // *Geochem. J.* 1986. Т. 20. № 6. С. 287–296.
144. Shi P. Low-Pressure Phase Relationships in the System Na₂O--CaO--FeO--MgO--Al₂O₃--SiO₂ at 1100 C, with Implications for the Differentiation of Basaltic Magmas // *Journal of Petrology*. 1993. Т. 34. № 4. С. 743–762.
145. Sossi P. A., O'Neill H. St. C. Liquidus temperatures of komatiites and the effect of cooling rate on element partitioning between olivine and komatiitic melt // *Contrib Mineral Petrol.* 2016. Т. 171. № 5. С. 49.
146. Springer W., Seck H. A. Partial fusion of basic granulites at 5 to 15 kbar: implications for the origin of TTG magmas // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. Т. 127. № 1–2. С. 30–45.
147. Stolper E. Experimental petrology of eucritic meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1977. Т. 41. № 5. С. 587–611.
148. Takahashi E., Nakajima K., Wright T. L. Origin of the Columbia River basalts: melting model of a heterogeneous plume head // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. Т. 162. № 1–4. С. 63–80.
149. Thompson R. N. Primary basalts and magma genesis: I. Skye, North-West Scotland // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1974. Т. 45. № 4. С. 317–341.
150. Thompson R. N. Primary basalts and magma genesis: II. Snake River Plain, Idaho, U.S.A. // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1975. Т. 52. № 3. С. 213–232.
151. Thy P. High- and low-pressure phase equilibria of a mildly alkalic lava from the 1965 Surtsey eruption: Experimental results // *Lithos*. 1991. Т. 26. № 3–4. С. 223–243.
152. Thy P. Low-pressure experimental constraints on the evolution of komatiites // *J. Petrol.* 1995a. Т. 36. № 6. С. 1529–1548.
153. Thy P. Experimental constraints on the evolution of transitional and mildly alkalic basalts: crystallization of spinel // *Lithos*. 1995b. Т. 36. № 2. С. 103–114.

154. Thy P., Leshner C. E., Fram M. S. Low pressure experimental constraints on the evolution of basaltic lavas from Site 917, southeast Greenland continental margin // *Proc. ODP, Sci. Results.*, 1998. C. 359–372.
155. Thy P., Lofgren G. E. Experimental constraints on the low-pressure evolution of transitional and mildly alkalic basalts: multisaturated liquids and coexisting augites // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1992. T. 112. № 2–3. C. 196–202.
156. Thy P., Lofgren G. E., Imsland P. Melting Relations and the Evolution of the Jan Mayen Magma System // *Journal of Petrology.* 1991. T. 32. № 2. C. 303–332.
157. Toplis M. J. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems // *Contrib Mineral Petrol.* 2005. T. 149. № 1. C. 22–39.
158. Toplis M. J., Carroll M. R. An Experimental Study of the Influence of Oxygen Fugacity on Fe-Ti Oxide Stability, Phase Relations, and Mineral—Melt Equilibria in Ferro-Basaltic Systems // *Journal of Petrology.* 1995. T. 36. № 5. C. 1137–1170.
159. Toplis M. J., Libourel G., Carroll M. R. The role of phosphorus in crystallisation processes of basalt: An experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1994. T. 58. № 2. C. 797–810.
160. Tormey D. R., Grove T. L., Bryan W. B. Experimental petrology of normal MORB near the Kane Fracture Zone: 22°-25° N, mid-Atlantic ridge // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1987. T. 96. № 2. C. 121–139.
161. Umino S., Kushiro I. Experimental studies on boninite petrogenesis // *Boninites.* London: Unwin Hyman, 1989. C. 89–111.
162. Ussler W., Glazner A. F. Phase equilibria along a basalt-rhyolite mixing line: implications for the origin of calc-alkaline intermediate magmas // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1989. T. 101. № 2. C. 232–244.
163. Vander Auwera J., Longhi J. Experimental study of a jotunite (hypersthene monzodiorite): constraints on the parent magma composition and crystallization conditions (P, T, f O₂) of the Bjerkreim-Sokndal layered intrusion (Norway) // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1994. T. 118. № 1. C. 60–78.
164. Wager L. R., Deer W. A. A dyke swarm and crustal flexure in East Greenland // *Geological Magazine.* 1938. T. 75. № 1. C. 39–46.
165. Walker D., Shibata T., DeLong S. E. Abyssal tholeiites from the Oceanographer Fracture Zone: II. Phase equilibria and mixing // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1979. T. 70. № 2. C. 111–125.

166. Weill D. F., McKay G. A. The partitioning of Mg, Fe, Sr, Ce, Sm, Eu, and Yb in lunar igneous systems and a possible origin of KREEP by equilibrium partial melting // Lunar and Planetary Science Conference Proceedings. , 1975. C. 1143–1158.
167. Whitaker M. L. и др. The Role of Pressure in Producing Compositional Diversity in Intraplate Basaltic Magmas // Journal of Petrology. 2007. Т. 48. № 2. С. 365–393.
168. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist. 2010. Т. 95. № 1. С. 185–187.
169. Yang H.-J., Kinzler R. J., Grove T. L. Experiments and models of anhydrous, basaltic olivine-plagioclase-augite saturated melts from 0.001 to 10 kbar // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. Т. 124. № 1. С. 1–18.