

## 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

© 2018 г. Г. С. Николаев<sup>a, \*</sup>, А. А. Арискин<sup>a, b, \*\*</sup>, Г. С. Бармина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина 19

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Геологический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1

\*e-mail: gsnikolaev@rambler.ru

\*\*e-mail: ariskin@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.02.2017 г.

Принята к печати 10.05.2017 г.

Статья посвящена алгоритмической реализации модели равновесия хромшпинелид – расплав SPINMELT-2.0 в виде одноименной консольной фортран-программы. Приведено описание программы и ее опций. Проведено исследование свойств модели SPINMELT-2.0 путем моделирования топологии ликвидусной поверхности шпинелида и влияния на нее давления, окислительного потенциала, содержания петрогенных компонентов расплава, включая  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В качестве базового при расчетах использован примитивный толеитовый базальт САХ. Показано, что факторы, влияющие на состав шпинелида разно- и часто противоположны.

Реконструкция петрологических характеристик кристаллизации шпинелида находит решение как результат комбинирования расчетов при помощи программы SPINMELT-2.0 с независимыми данными о составах исходных магм и условий их кристаллизации. С помощью модели SPINMELT имеется возможность не только эффективно согласовывать имеющиеся независимые петрологические оценки, но и осознанно их корректировать, что особенно продуктивно при реконструкции составов модельных расплавов. Это продемонстрировано на примере приложения предложенной модели к данным о составах пород и минералов молодых камчатских вулканов Горелый и Толбачик.

**Ключевые слова:** равновесие хромшпинелид – расплав, геотермометр, шпинелевый оксидометр, ликвидус хромита, базальт, вулкан Горелый, вулкан Толбачик

DOI: 10.7868/S001675251802005X

### ВВЕДЕНИЕ

В первой статье (Николаев и др., 2018) было представлено тестирование предшествующих моделей равновесия хромшпинелида, как шестикомпонентного твердого раствора, с базальтовым расплавом. Результаты тестирования привели к выводу о целесообразности перекалибровки модели SPINMELT (Ariskin, Nikolaev, 1996) на более широком спектре составов с учетом барического эффекта. В результате предложена более универсальная модель SPINMELT-2.0, которая оттестирована на калибровочной выборке, путем решения обратной задачи. Данная статья посвящена алгоритмической реализации этой модели и ее применению к природным объектам. В работе приведено описание программы SPINMELT-2.0

и ее опций. На примере примитивного толеитового базальта проведено систематическое исследование топологии ликвидусной поверхности системы хромшпинелид–расплав. Оценено влияние факторов давления, окислительно-восстановительных условий, хромистости расплава и содержания в нем воды на температуру и состав ликвидусного хромшпинелида. В дополнение продемонстрировано влияние вариаций петрогенных компонентов. В качестве примера петрологического приложения представленной модели приведены результаты расчетов на основе литературных данных по высокомагнезиальным базальтам вулканов Горелый и Толбачик. Расчитанные модельные параметры кристаллизации шпинелида хорошо согласуются с оценками условий вулканизма, полу-

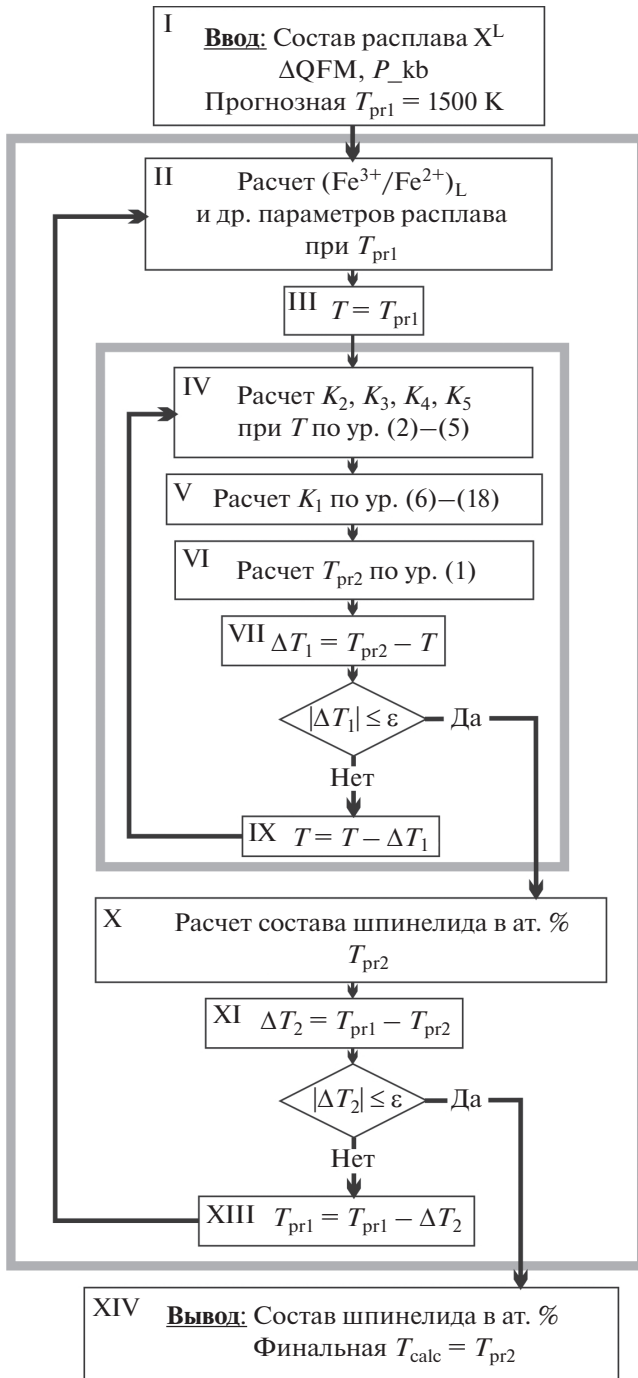


Рис. 1. Принципиальная блок-схема алгоритма расчета равновесия шпинелид–расплав модели SPINMELT-2.0

ченными в предшествующих исследованиях, с использованием комплексных петрологических методов.

#### АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ – ПРОГРАММА SPINMELT-2.0

Алгоритм расчета равновесия шпинелид–расплав основан на методе простой итерации и состоит из

двух итерационных циклов, из которых один вложен в другой. Его принципиальная блок-схема представлена на рис. 1 и состоит из 14 элементов. В качестве исходных данных вводится информация о составе расплава, окислительно-восстановительном потенциале системы, общем давлении и начальной прогнозной температуре  $T_{pr1}$ , которая составляет 1500 К [блок I]. В начале внешнего итерационного цикла для этой температуры рассчитывается отношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в расплаве и соответствующие структурно-химические параметры расплава [бл. II]. Эти параметры вместе с прогнозной температурой  $T_{pr1}$  используются во внутреннем итерационном цикле [бл. IV–IX], в котором проводится расчет состава шпинелида. При входе во внутренний цикл, по уравнениям (2)–(5) (Николаев и др., 2018) вычисляются прогнозные значения констант  $K_2, K_3, K_4, K_5$  [бл. IV], что обеспечивает оценки содержаний Al, Mg,  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  и Ti в шпинели. Использование стехиометрических соотношений катионного баланса в шпинелиде (6)–(18) (Николаев и др., 2018), позволяет вычислить мольную долю Cr и соответствующее прогножное значение константы  $K_1$  [бл. V]. Подстановка значения  $K_1$  в уравнение (1) дает возможность вычислить новое значение температуры  $T_{pr2}$  [бл. VI]. На следующем шаге итерации новой прогнозной температурой становится значение, промежуточное между  $T_{pr1}$  и  $T_{pr2}$ . Итерационные вычисления продолжаются до тех пор, пока разница между значениями, вычисляемыми в двух последовательных расчетах прогнозных температур, не станет ниже заданного порога  $\varepsilon$ . При выполнении этого условия, новой прогнозной температуре присваивается значение  $T_{pr2}$  и происходит обращение к внешнему итерационному циклу [бл. X]. Здесь вновь сопоставляются значения прогнозных оценок температуры  $T_{pr1}$  и  $T_{pr2}$ , используемых во внешнем и внутренних циклах [бл. XI]. Если их различия не превышают  $\varepsilon$ , то задача считается решенной. Если пороговое  $\varepsilon$  превышено, то прогнозируемому значению температуры  $T_{pr1}$  внешнего цикла присваивается промежуточное значение температуры между  $T_{pr1}$  и  $T_{pr2}$  [бл. XIII]. Оно используется для пересчета параметров расплава [бл. II], которые опять передаются во внутренний цикл.

Модель SPINMELT-2.0 алгоритмически реализована в виде одноименной консольной форTRAN-программы. Исполняемым модулем является файл spinmelt2.exe, для работы которого необходимо наличие в той же директории файла oхubuf.dat. Этот файл данных содержит параметры ряда кислородных буферов, которые могут быть использованы при вводе информации об окислительно-восстановительном потенциале

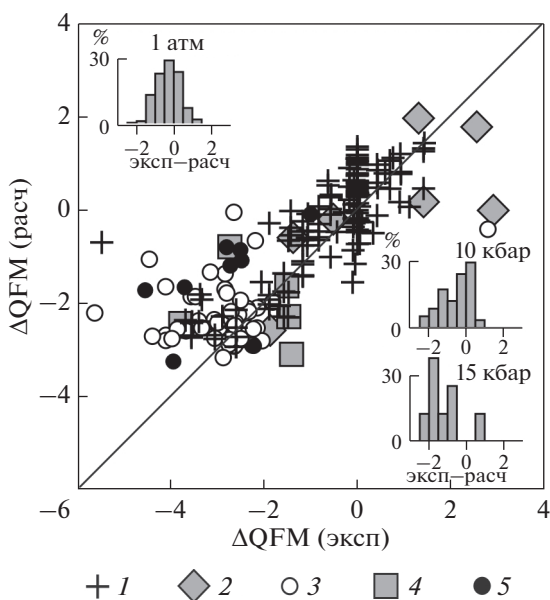


Рис. 2. Результаты тестирования программы SPINMELT-2.0 при ее использовании в качестве оксибарометра (опция 3). Гистограммы демонстрируют распределение отклонений  $\Delta$  = (эксп) – (расч). Условные обозначения: 1 – эксперименты при 1 атм., 2 – при 2–9 кбар, 3 – при 10 кбар, 4 – при 12 кбар, 5 – при 15 кбар.

системы<sup>1</sup>. Редокс-условия могут быть выражены не только значением  $\lg f_{O_2}$ , но и в виде сдвига в лог. ед. относительно вышеуказанных буферов.

Возможность рассчитывать большое количество составов за одну расчетную сессию – отличительная особенность SPINMELT-2.0 от всех предыдущих программ. Это удобно при выполнении серии расчетов, как при тестировании программы, так и при расчете ликвидусной поверхности шпинелида по задаваемым параметрам с определенным шагом.

**Опции программы SPINMELT-2.0** дают возможность (1) тестировать модель, (2) оценивать ликвидусные параметры шпинелида и (3) использовать модель в качестве оксибарометра.

**Опция 1 “Тестирование модели”** – важная и необходимая опция, которая призвана максимально облегчить пользователю тестирование модели на независимых экспериментальных данных. Файл ввода “spintest.dat” должен содержать информацию о давлении (кбар), температуре (°C), фугитивности кислорода, составах расплава и шпинелида (мас. %). Файл вывода “spintest.out”

<sup>1</sup> Буферы: IW – железо-вюстит, WM – вюстит-магнетит, MN – магнетит-гематит, QFM – фаялит-кварц-магнетит, IQF – железо-кварц-магнетит (Myers, Eugster, 1983), IM – железо-магнетит, NNO – никель-бунзенит (Huebner, 1971), СОС – графит-угарный газ (Jakobsson, Oskarsson, 1994), WCO – буфер WC-W-WO<sub>2</sub> (Taylor, Foley, 1989).

содержит как исходные экспериментальные (exp), так и расчетные (calc) температуру и компоненты шпинелида (ат. %), а также разницу между ними ( $\Delta = \text{exp} - \text{calc}$ ). Кроме того, в файле приводятся экспериментальные и модельные отношения (Cr/Al, Mg/Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>), характеризующие состав шпинелида; для характеристики их различий рассчитывается отклонение в отн. % ( $100[\text{exp} - \text{calc}]/\text{exp}$ ). Интегральные характеристики для тестовой выборки рассчитываются в соответствии с принятой методикой (Николаев и др., 2018) и приводятся в конце файла.

**Опция 2 “Расчет температуры и состава ликвидусного хромшпинелида при заданных составе расплава, давлении и фугитивности кислорода”** – основная опция модели. Файл ввода “spinmelt.dat” является универсальным для опций 2 и 3. Для 2-ой опции обязательными полями являются давление, фугитивность кислорода и состав расплава (мас. %). Файл вывода “2.out” содержит параметры ликвидусного равновесия ( $P$ ,  $T$ ,  $\lg f_{O_2}$ ,  $\Delta QFM$ ) и состав ликвидусного шпинелида в ат. % и мас. %, а также параметры шпинелида  $mg\#$  ( $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ ), Al/R3, Cr/R3 и Fe3/R3 (R3 – сумма трехвалентных катионов).

**Опция 3 “Расчет состава ликвидусного хромшпинелида и окислительно-восстановительных условий при заданных давлении, составе расплава и независимо оцененной температуре”** – дополнительная опция, основанная на последовательном расчете параметров равновесного шпинелида для переменных значений окислительного потенциала модельной системы, начиная с QFM-3 с шагом +0.01 лог. ед. до тех пор, пока рассчитанная температура не попадет в  $\epsilon$ -окрестность (0.5°C) значения независимо оцененной температуры. В файле ввода “spinmelt.dat” обязательными для заполнения полями являются давление, температура, состав расплава. Файл вывода “3.out” по структуре аналогичен файлу “2.out”.

**Тестирование программы SPINMELT-2.0 в режиме оксибарометра** проводилось на той же выборке из 219 экспериментов и по той же методике, что и общее тестирование модели (Николаев и др., 2018). Кроме того, тестирование проводилось на подвыборках, составленных из экспериментов при 1 атм., 2–9, 10, 12 и 15 кбар. При тестировании рассчитывалось среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной ( $\Delta = \lg f_{O_2}^{\text{exp}} - \lg f_{O_2}^{\text{calc}}$ ), которое отражает величину систематической ошибки, и среднее абсолютного отклонения ( $|\Delta| = |\lg f_{O_2}^{\text{exp}} - \lg f_{O_2}^{\text{calc}}|$ ) для характеристики точности расчета. Результаты тестирования приведены на рис. 2 и в табл. 1. Они демонстрируют, что точность оксибарометра различна для разных подвыборок и зависит от их объема. Так для подвыборки 1-атмосферных экспериментов

**Таблица 1.** Результаты тестирования модели SPINMELT-2.0 в качестве оксидометра (опция 3)

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

Примечания.  $n$  – объем выборки,  $\bar{\Delta}$  – среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной (эксп – расч),  $|\bar{\Delta}|$  – среднее абсолютное отклонение (|эксп – расч|).

точность сопоставима с точностью твердофазовых оливин-шпинелевых оксидометров (Ballhaus et al., 1991, Николаев и др., 2016). В случае высокобарных опытов преобладают более значительные положительные отклонения от экспериментальных значений.

### ТОПОЛОГИЯ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ШПИНЕЛИД–РАСПЛАВ

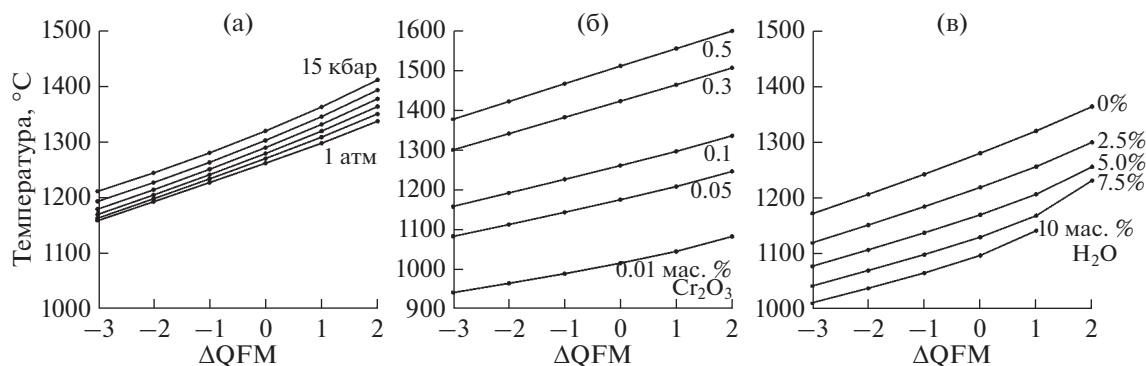
Для того, чтобы исследовать влияние различных факторов на кристаллизацию шпинелида проведено моделирование топологии его ликвидусной поверхности. Последовательно изменяя каждый из факторов, рассчитывались  $T-f_{O_2}$  параметры насыщения модельного расплава шпинелевой фазой и модельные составы равновесного хромшпинелида. В качестве базового был выбран состав примитивного толеитового базальта 34L65-1 (Силантьев и др., 2015) (мас. %):  $SiO_2$  – 48.97,  $TiO_2$  – 0.81,  $Al_2O_3$  – 15.62,  $FeO$  – 7.85,  $MnO$  – 0.163,  $MgO$  – 12.24,  $CaO$  – 11.77,  $Na_2O$  – 1.93,  $K_2O$  – 0.04,  $P_2O_5$  – 0.06,  $Cr_2O_3$  – 0.10, ппп –

0.18. На примере этого расплава исследовано влияние давления, содержания хрома и воды в расплаве. Влияние вариаций основных петрогенных компонентов:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $FeO$  и  $CaO$  моделировалось путем последовательного добавления и вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава с шагом в 2 мас. %.

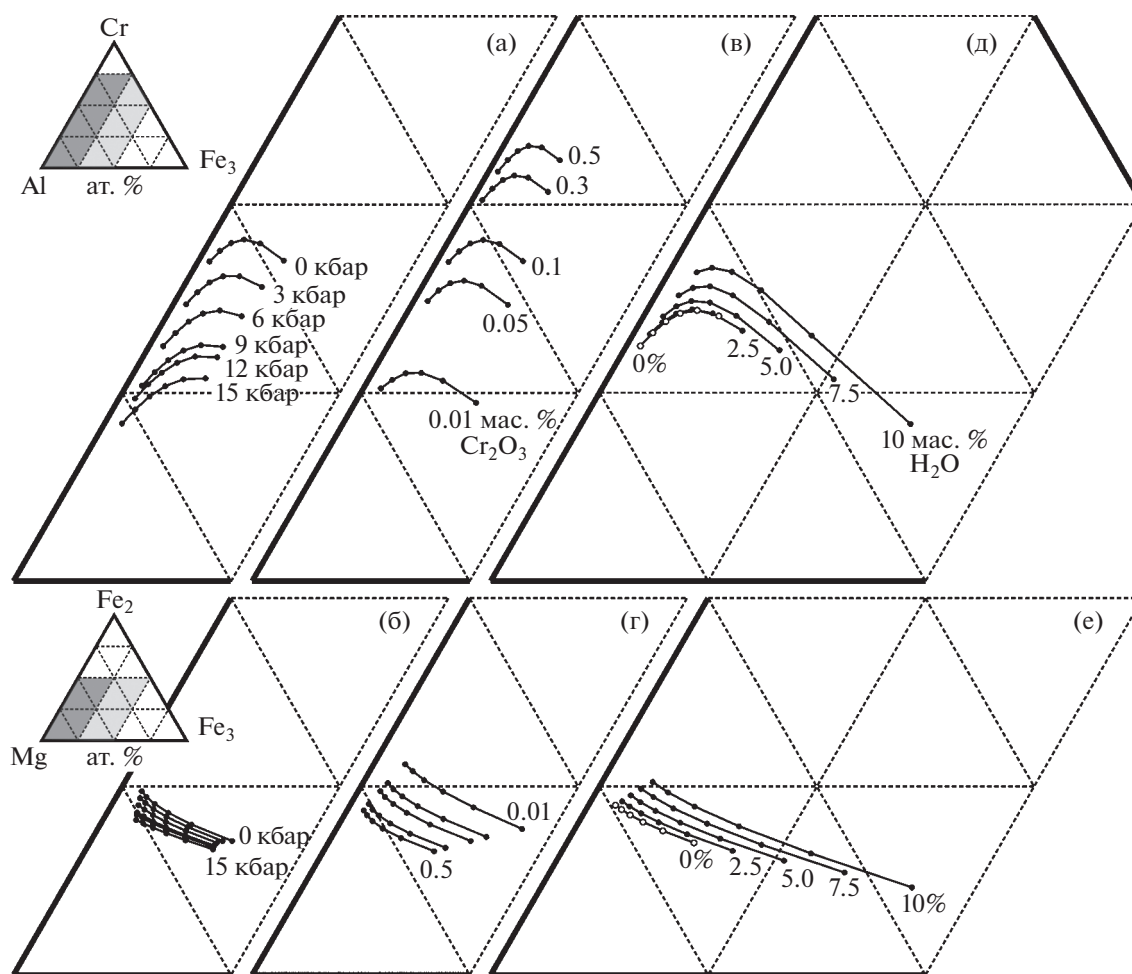
**Влияние  $f_{O_2}$  и давления на ликвидусные температуру и состав хромшпинелида** демонстрируют результаты модельных расчетов, проведенные для сухих условий при содержании  $Cr_2O_3$  в расплаве 0.1 мас. %, и представленные на рис. 3а и 4а, б. Изменение окислительно-восстановительных условий от QFM-3 до QFM + 2 при давлении 1 атм приводит к увеличению температуры ликвидуса на 177°C (от 1160 до 1337°C). При этом вариации состава ликвидусного шпинелида изменяются незначительно: отношения  $Cr/(Al + Cr)$  и #mg возрастают в пределах 4–5% (от 0.43 до 0.47 и от 0.74 до 0.79, соответственно). Изменение состава происходит в основном за счет увеличения доли  $Fe^{3+}$ , из-за чего отношение  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  изменяется от 0.10 до 0.46.

Давление незначительно повышает температуру ликвидуса шпинелида, но сильно сдвигает отношение  $Cr/Al$ , что также демонстрируют рис. 3а и 4а, б. Так при увеличении давления от 1 атм до 15 кбар, наблюдается повышение температуры ликвидуса на 58°C, т.е. величина  $dT/dP$  составляет около 4°C/кбар. Одновременно с этим происходит значительное увеличение глиноземности шпинелида ( $Cr/(Al + Cr)$ ) уменьшается с 0.47 до 0.22) на фоне незначительного увеличения магнезиальности от 0.77 до 0.80.

**Влияние содержания хрома в расплаве на ликвидусные параметры шпинелида** можно продемонстрировать серией расчетов, приведенных для сухих условий и давлении 1 атм, (рис. 3б и 4в, г). Эти данные показывают, что в условиях QFM,



**Рис. 3.** Влияние  $f_{O_2}$ , давления (а), содержаний Cr (б) и воды (в) в расплаве на ликвидусную температуру шпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. Значения параметров, которые при расчетах приняты постоянными, указаны в тексте.



**Рис. 4.** Фрагменты диаграмм состава шпинелида демонстрирующие влияние  $f_{O_2}$ , давления (а, б), содержаний Cr (в, г) и воды (д, е) в расплаве на состав ликвидусного хромшпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. На изолиниях крайние левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайние правые – QFM + 2; по  $f_{O_2}$  расчет велся с шагом в 1 лог.ед. Здесь и далее в подобных случаях положение фрагментов на диаграммах показано на соответствующих врезках; значения параметров, которые при расчетах приняты постоянными, указаны в тексте.

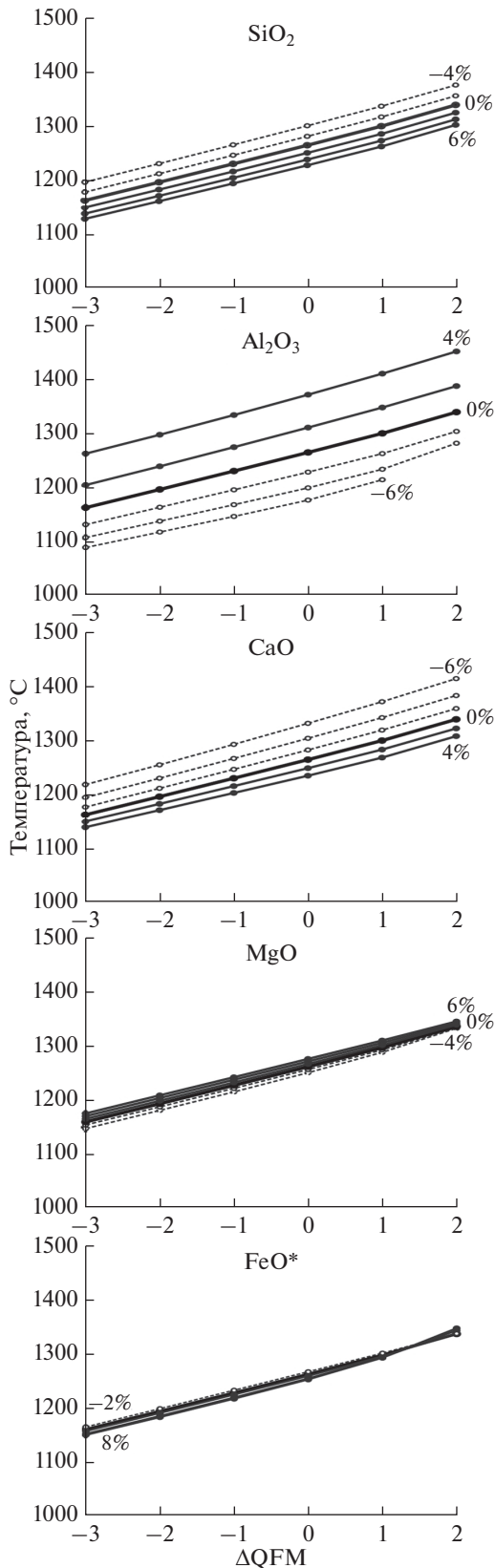
увеличение содержания хрома в расплаве с 0.01 до 0.5 мас. %  $Cr_2O_3$  приводит к увеличению температуры ликвидуса на  $495^\circ C$  (с 1017 до  $1512^\circ C$ ). Столь значительный рост ликвидусной температуры сопровождается большими изменениями хром-алюминиевого отношения  $Cr/(Al + Cr)$  с 0.29 до 0.60, но незначительным увеличением  $\#mg$  с 0.73 до 0.69 и понижением отношения  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  с 0.29 до 0.21.

**Влияние содержания воды в расплаве** моделировалось на интервале 0–10 мас. % при давлении 6 кбар и содержании  $Cr_2O_3$  в расплаве 0.1 мас. %. Результаты расчетов представлены на рис. 3в и 4д, е. В редокс условиях, соответствующих буферу QFM, температура ликвидуса понижается на 184 с  $1280^\circ C$  в сухой системе до  $1096^\circ C$  при содержании 10% воды. На составе шпинелида влияние воды

отражается увеличением отношения  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  с 0.26 до 0.48.

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

Вариации кремнекислотности не сильно влияют на эти характеристики, сказываясь главным образом, на  $Cr/Al$  отношении. При увеличении  $SiO_2$  на 2 мас. % температура падает на  $10\text{--}20^\circ C$ , отношение  $Cr/(Al + Cr)$  увеличивается на 0.03–0.04 при понижении показателя  $\#mg$  на 0.01–0.02.



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

Содержание глинозема в расплаве, как минералообразующего компонента, является мощным фактором. При увеличении глиноземистости расплава, шпинель кристаллизуется при более высокой температуре, становится более глиноземистой и магнезиальной. Увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве на 2 мас. % приводит к росту температуры ликвидуса на 30–60°C, уменьшению показателя Cr/(Al + Cr) на 0.10, при этом 0.03–0.04 увеличивается значение #mg.

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

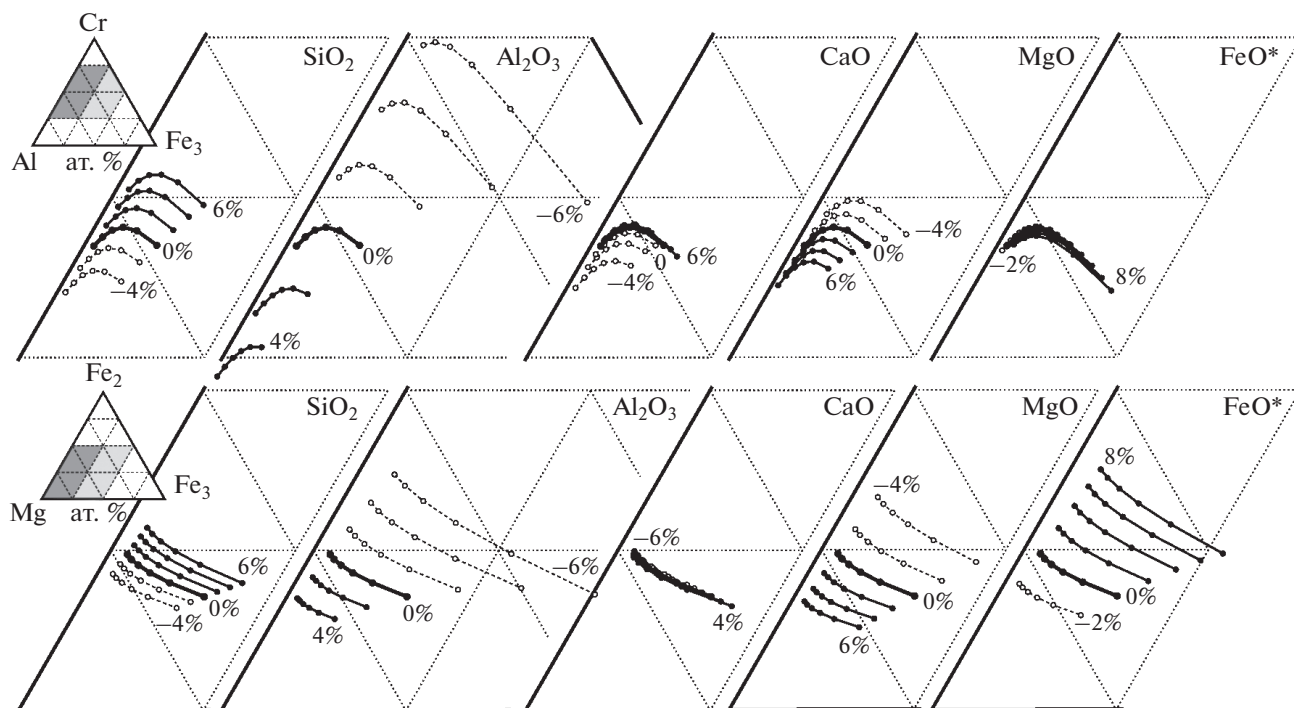
Вариации содержания магния в расплаве приводит к незначительным изменениям температуры, но существенным сдвигам в составе равновесного шпинелида. Увеличение магнезиальности расплава делает шпинель более высокотемпературной, магнезиальной и глиноземистой. Добавление 2 мас. % MgO повышает температуру ликвидуса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

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

## ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ

В качестве природных объектов для приложения предлагаемой модели были выбраны вулканы Горелый и Плоский Толбачик на Камчатке. Выбор молодых вулканов обусловлен характерными для подобных объектов минимальной термической историей пород на субсолидусном этапе и отсутствием в породах признаков метаморфических преобразований.

**Вулкан Горелый** находится в 75 км к ЮЗ от г. Петропавловск-Камчатский и расположен в пределах Южно-Камчатской грабен-синклинали на восточной периферии депрессии Толмачев дол. Он представляет сложный вулканический центр с широким спектром дифференциации: от высокомагнезиальных известково-щелочных базальтов до риолитов. В его основе находится плиоцен-реннеплейстоценовый щитовой вулкан диаметром ~30 км (т.н. Старый Горелый). Верши-



**Рис. 6.** Фрагменты диаграмм состава шпинелида демонстрирующие влияние вариаций компонентов расплава на состав ликвидусного хромшпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. Изоплеты проведены с шагом 2 мас. %; на них крайне левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайне правые – QFM+ 2; по  $f_{O_2}$  расчет велся с шагом в 1 лог. ед.

на вулкана осложнена среднеплейстоценовой кальдерой диаметром 10–13 км. Дно кальдеры залито лавами пяти слившихся позднеплейстоценовых конусов (т.н. Новый Горелый).

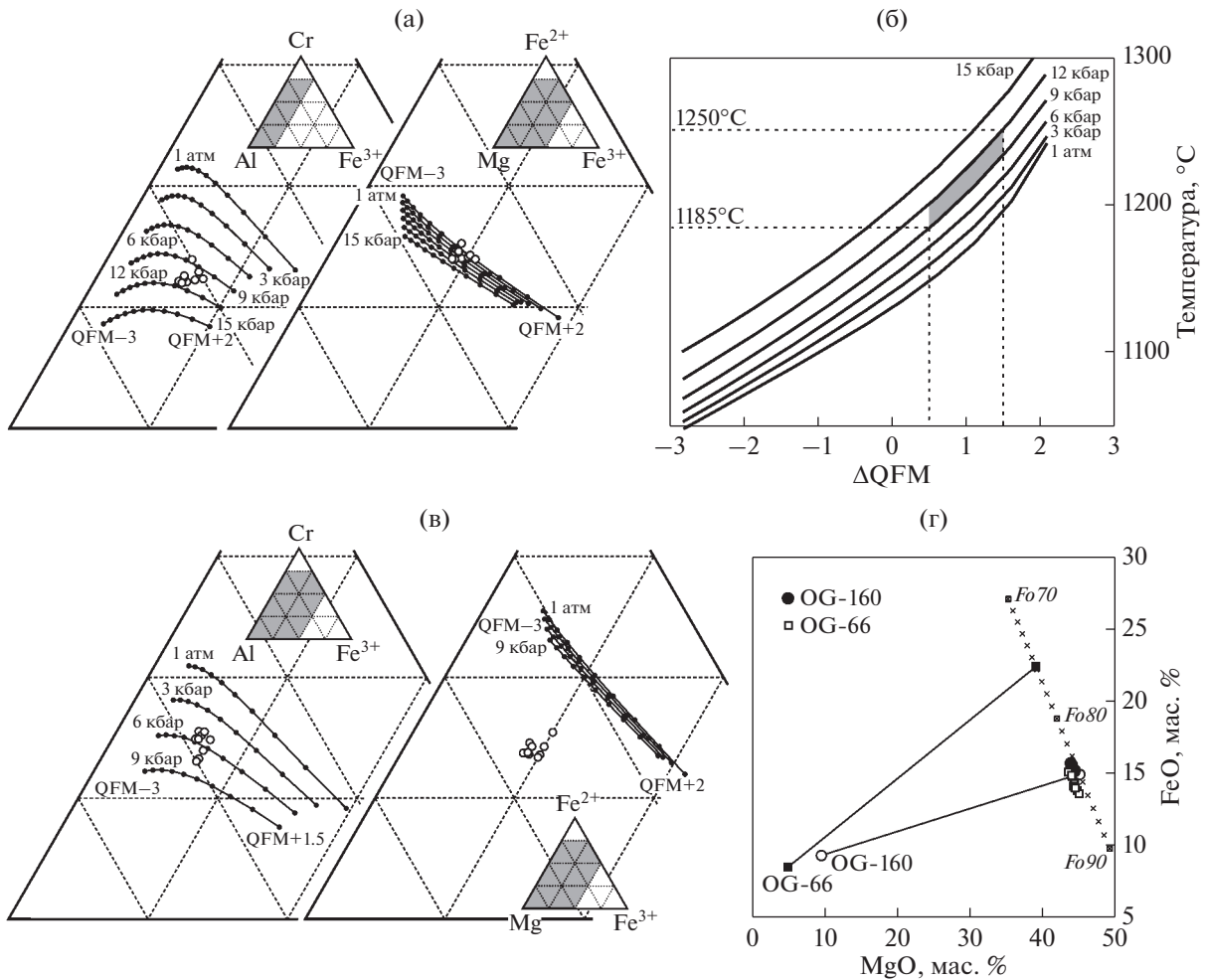
Исследованиями (Gavrilenko et al., 2016) было установлено, что на первом этапе (Ст. Горелый) ведущим механизмом дифференциации была фракционная кристаллизация. На втором этапе (Нов. Горелый) разнообразие продуктов извержений определялось процессами смешения различных дифференциатов, причем, зачастую, породы этого этапа характеризуются отсутствием равновесия между расплавом и содержащимися в нем вкрапленниками. В результате комплексного петролого-геохимического анализа полученных данных Гавриленко с соавт. получили оценки ряда петрологических параметров. Давление при формировании родоначальных расплавов составляло 11 кбар. Содержание воды в расплаве оценивается в ~3 мас. %. Окислительно-восстановительный потенциал принят QFM +1.5. Температура оливин – шпинелевой котектики определялась по геотермометру (Wan et al., 2008) и составляет 1162–1177°C (поскольку этот геотермометр откалиброван на данных 1 атм. экспериментов, то эти оценки надо полагать заниженными).

Моделирование равновесия шпинелид – расплав проводилось для двух образцов (Gavrilenko et al., 2016), представляющих оба этапа становле-

ния вулкана, для которых кроме валовых составов пород охарактеризованы составы интрателлурических вкрапленников оливина и кристаллических включений шпинелида в них. Высокомагнезиальный базальт OG-160 характеризует магматическую систему влк. Ст. Горелый, а андезитобазальт OG-66 является продуктом извержения влк. Нов. Горелый. Рассчитывались ликвидусные температура и состав шпинелида для давлений 1 бар, 3, 6, 9, 12 и 15 кбар при различных окислительно-восстановительных условиях от QFM-3 до QFM + 2 с шагом в 0.5 лог. ед. Содержание воды в расплаве вслед за (Gavrilenko et al., 2016) принято равным 3 мас. %. Результаты моделирования приведены на рис. 7.

Расчетные изобары для состава OG-160 приведены на рис. 7а, 7б. Природные составы хромшпинелида соответствуют модельным составам, отвечающим равновесию при давлении 9–12 кбар и окислительно-восстановительным условиям в интервале от QFM + 0.5 до QFM + 1.5 (рис. 7а). Эти параметры позволяют оценить для хромшпинелида ликвидусную температуру, которая находится в интервале 1185–1250°C (рис. 7б).

Аналогичные расчеты были проведены для состава OG-66 (рис. 7в). Здесь обращает внимание заметно более высокая магнезиальность природного шпинелида, которая указывает на сильную неравновесность с расплавом по отношению Mg



**Рис. 7.** Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Горелый. а – сравнение наблюдаемых составов шпинели с расчетными для базальта OG-160 (Ст. Горелый); незалитые кружки – составы шпинелида, наблюдаемые в природе. б – расчет температуры ликвидуса хромшпинелида для состава OG-160; серым цветом выделен интервал условий, соответствующий природным шпинелидам. в – сравнение наблюдаемых составов шпинели с расчетными для андезито-базальта OG-66 (Нов. Горелый); незалитые кружки – составы шпинелида, наблюдаемые в природе. г – составы интрателлурических вкрапленников оливина в лавах вулкана Горелый.

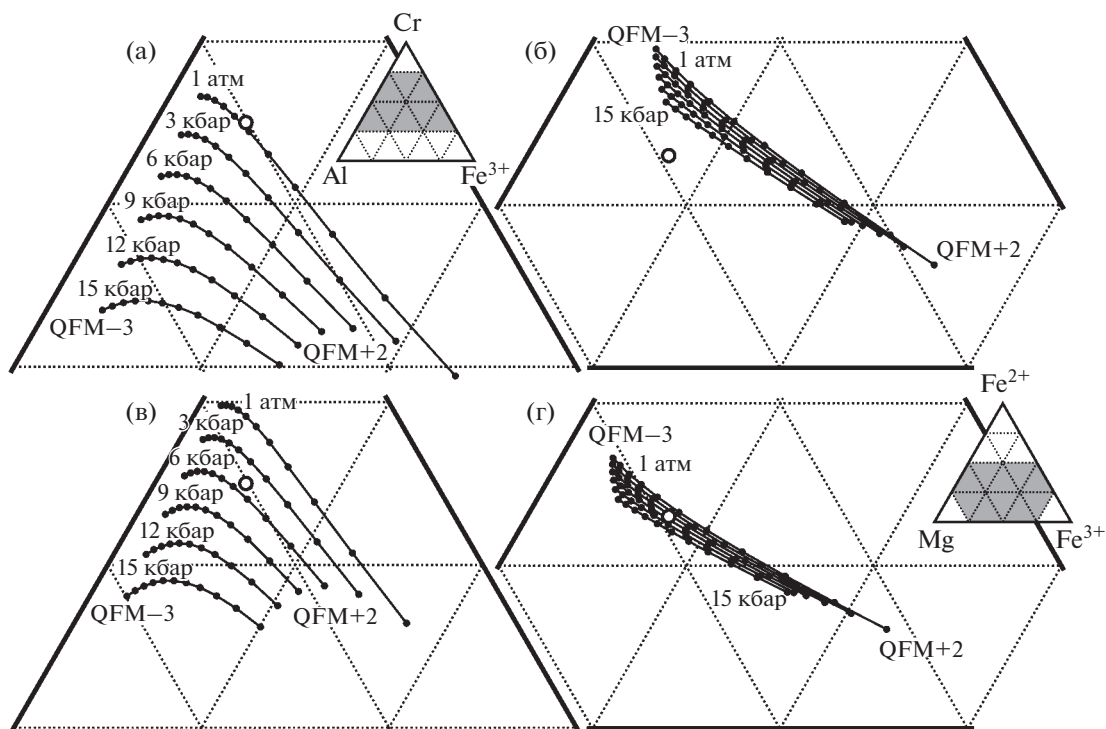
и  $\text{Fe}^{2+}$ . Этот факт согласуется с отсутствием равновесия расплава с другой котектической фазой – оливином, вмещающим зерна шпинелида. Сопоставление природных составов оливина с теоретическими, рассчитанными исходя из  $(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{ol}}/(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{L}} = 0.3$ , показано на рис 7 г.

**Вулкан Плоский Толбачик** расположен в ~340 км к СВ от г. Петропавловск-Камчатский в пределах Центально-Камчатской депрессии в ЮЗ части Ключевского дола, являясь самым южным действующим вулканом как Ключевской группы, так и всей депрессии в целом. Плоский Толбачик вместе с потухшим вулканом Острый Толбачик возникли в позднем плейстоцене на месте более древнего щитового вулкана диаметром ~22 км.

В голоценовой истории вулканической активности вулкана Плоский Толбачик выделено два

периода (Braitseva et al., 1983): I – ранний, от ~10000 до 1700 лет назад, и II – поздний от 1700 лет назад до настоящего времени. Для первого характерен преимущественно эффузивный вулканизм, представленный главным образом высококалийными высокоглиноземистыми базальтами. Второй – в значительной степени эксплозивный с широким развитием высокомагнезиальных базальтов. Исследованием геохимических характеристик вулканических пород Толбачика (Portnyagin et al., 2015) продемонстрировано, что их разнообразие может быть объяснено в рамках процессов фракционирования исходной высокомагнезиальной умеренно-калийной магмы и смешения продуктов ее фракционирования на различных этапах эволюции. В результате этой и последующей работы (Миронов, Портнягин, 2018) были оценены петрологические параметры примитивных распла-





**Рис. 8.** Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Толбачик: а, б – для состава K01-25, в, г – для модифицированного модельного состава. Незалитый кружок – средний состав интрателлурических вкрапленников шпинелида.

вов: содержание воды составляло 4 мас. %, полученные оценки давления варьируют в интервале от 5 до 8 кбар, окислительно-восстановительные условия кристаллизации, определенные разными методами, укладываются в интервал от 0.8 до 1.8 лог. ед выше буфера QFM. Этими исследователями определен состав интрателлурических вкрапленников оливина ( $Fe_{88-89}$ ) и шпинелида.

Для моделирования условий кристаллизации шпинелида был выбран состав афирового высокомагнезиального базальта K01-25 (Portnyagin et al., 2015), отобранного на шлаковом конусе Песчаные горки. Результаты расчета параметров ликвидусной поверхности шпинелида для этого состава приведены на диаграммах на рис. 8а, 8б. Незалитым кружком показан средний состав природных шпинелидов, который по данным Миронова и Портнягина (Миронов, Портнягин, 2018), характерен для высокомагнезиальных базальтов вулкана. Как видно его состав находится вне равновесия с исследуемым базальтом. Наблюдаемые в природе хромшпинелиды значительно более магнезиальны относительно модельных, а по Cr/Al отношению они соответствуют кристаллизовавшимся при 1 атм. Это может свидетельствовать о том, что выбранный расплав представляет продукт фракционирования еще более примитивного расплава, равновесию с которым

отвечали наблюдаемые интрателлурические вкрапленники оливина с включениями шпинелида.

Используя вышеустановленные закономерности топологии ликвидусной поверхности шпинелида, можно так изменить состав K01-25, чтобы привести его в равновесное соответствие с наблюдаемым природным составом хромшпинелида. Очевидно, что для этого необходимо увеличить магнезиальность расплава и повысить в нем содержание хрома. В этом случае логично воспользоваться методом принудительного насыщения расплава ликвидусной ассоциацией, который широко используется при реконструкциях фазовых равновесий первичных магм, например (Соболев и др., 1993; Sobolev, Danyushevsky, 1994). Таким образом, к составу K01-25 была добавлена смесь оливина  $Fe_{89}$  и хромита, которые соответствуют составам интрателлурических вкрапленников. Принятые весовые пропорции оливина и хромита составляли 98.5 : 1.5 и соответствовали экспериментально установленным котектической пропорциям (Базилевский, 1968). Оптимальный состав включает 85 мас. % K01-25 и 15 мас. % котектической смеси. Полученный состав и все его составляющие приведены в табл. 2.

Результаты моделирования этого нового состава показаны на графиках рис. 8в, 8г. При этом установлено, что природный состав хромшпинелида

**Таблица 2.** Состав модифицированного расплава вулкана Толбачик и его составляющие (мас. %)

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

Примечания. 1 – высокомагнезиальный базальт K01-25 (Portnyagin et al., 2015), 2 – средний состав интрателлурических вкрапленников оливина ( $Fo_{89}$ ) (Мионов, Портнягин, 2018), 3 – средний состав кристаллических включений шпинелида в интрателлурических вкрапленниках оливина (Мионов, Портнягин, 2018), 4 – смесь оливина и шпинелида в котектических пропорциях ( $0.985 Fo_{89} + 0.015 Sp$ ), 5 – модифицированный состав расплава ( $0.85 K01-25 + 0.15$  котектической смеси).

лида соответствует давлению 5 кбар и окислительно-восстановительным условиям в интервале от QFM до QFM + 0.5, при этом оценки их ликвидусной температуры находятся в интервале 1205–1223°C. Полученные оценки сопоставимы с параметрами, полученными в предшествующих исследованиях. Необходимо отметить, что проведенные расчеты не претендуют на окончательное решение проблемы исходной магмы влк. Толбачик. Для этого необходимы дополнительные исследования фазовых равновесий по другим минеральным фазам и их взаимное согласование. Думается, что эти расчеты представляют эффективный инструмент поиска и реконструкции подобных составов.

Таким образом, результаты моделирования кристаллизации хромшпинелида в лавах вулканов Горелый и Толбачик, их хорошую согласованность с результатами предыдущих исследований можно рассматривать как успешную верификацию модели SPINMELT-2.0 на природном материале.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Главные факторы, повышающие температуру ликвидуса шпинелида, это – окислительный потенциал расплава, содержания в нем хрома и глинозема. Вода сильно понижает ликвидусную температуру. Так добавление к расплаву 1 мас. % этого компонента вызывает снижение температуры на 25°C. Одновременно с этим надо отметить, что, в отличие от темноцветных силикатных ми-

нералов, для хромшпинелида наблюдается слабая зависимость его ликвидусной температуры от содержаний в расплаве железа и магния, а при их комплементарных вариациях от показателя #mg. Так увеличение #mg на 0.1 приводит к росту ликвидусной температуры на 7–8°C. Давление незначительно сказывается на его ликвидусной температуре, увеличивая ее на 4°C/кбар.

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

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

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

Для того, чтобы верифицировать установленные свойства модели, имеет смысл проанализировать полученный результат с позиций принципа кислотно-основного взаимодействия (Коржинский, 1959). Среди рассмотренных компонентов расплава крайне кислотным является SiO<sub>2</sub>, а самым основным – CaO. Компоненты шпинелида по кислотно-основным свойствам выстраиваются в следующие ряды: Mg<sup>2+</sup> основное Fe<sup>2+</sup>, а среди трехвалентных катионов самым основным будет Al<sup>3+</sup>, за

ним следует  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (Маракушев, 1982). Гео-ретически добавление как кислотного, так и основного компонента в систему расширяет поле кристаллизации среднего по кислотно-основным свойствам. Что выражается в понижении ликвидусной температуры шпинелида, как в том, так и в другом случае. Добавление кислотного компонента понижает показатель  $\#mg$  шпинелида, уменьшая в его составе количество основного  $\text{Mg}^{2+}$  и увеличивая количество более кислотного  $\text{Fe}^{2+}$ . Добавление в систему  $\text{CaO}$  приводит к обратному эффекту. Добавление  $\text{SiO}_2$  уменьшает глиноземистость, но увеличивает хромистость алюмохромита. При добавлении основного  $\text{CaO}$  этот эффект резко уменьшается. Таким образом, полученные модельные тенденции соответствуют фундаментальному принципу кислотно-основного взаимодействия.

**О шпинелиде как петрогенетическом индикаторе.** Возвращаясь к идее Т.Н. Ирвайна (Irvine, 1965) о потенциальной перспективности хромшпинелида в качестве чувствительного петрогенетического индикатора после исследования и анализа свойств модели SPINMELT-2.0, можно подтвердить, что состав шпинелида демонстрирует высокую изменчивость в зависимости от большого числа факторов состояния. Как было показано, факторы, влияющие на состав шпинелида разно- и часто противонаправлены. Поэтому один и тот же состав может быть результатом воздействия комбинаций различных факторов. Зная только состав хромшпинелида, невозможно делать однозначные петрологические выводы. Задача установления вероятного диапазона значений петрологических параметров может быть решена путем согласования модельных параметров и условий кристаллизации шпинелида с другими независимыми петрологическими оценками.

Учитывая, что реальные погрешности оценок, получаемых с помощью разных независимых друг от друга петрологических инструментов и методик, бывают значительными, проверка их согласованности очень важна. Кроме того, модель SPINMELT-2.0 позволяет осознанно их корректировать. Это особенно продуктивно при внесении поправок в состав модельных расплавов, которые характеризуются наибольшими неопределенностями, связанными, прежде всего, с геологической интерпретацией фактического материала.

По запросу авторы готовы предоставить программу SPINMELT-2.0.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенного моделирования и последующего анализа его результатов можно выделить факторы, влияющие на состав и температуру ликвидусного шпинелида. Содержания хрома и

воды в расплаве – главные факторы, определяющие температуру ликвидуса шпинелида в базальтовой системе. На состав равновесного шпинелида оказывают значительное влияние давление, редокс-потенциал, содержания в расплаве хрома, воды, глинозема, кремнезема, магния и железа.

По своему воздействию эти факторы разно- и часто противонаправлены. Зная только состав хромшпинелида, невозможно делать однозначные петрологические выводы. Реконструкция петрологических характеристик кристаллизации шпинелида находит решение как результат комбинирования расчетов при помощи программы SPINMELT-2.0 с независимыми данными о составе исходных магм и условий их кристаллизации. С помощью модели SPINMELT имеется возможность не только эффективно проверять согласуются или нет имеющиеся независимые петрологические оценки, но и осознанно их корректировать, что особенно продуктивно при реконструкции составов модельных расплавов.

На данных по молодым камчатским вулканам Горелый и Толбачик проведена верификация предложенной модели SPINMELT-2.0. Результаты моделирования хорошо согласуются с оценками, полученными в предыдущих исследованиях.

Кроме того, проведена верификация модели на соответствие фундаментальному принципу кислотно-основного взаимодействия, что еще раз демонстрирует адекватность новой калибровки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 16-17-10129).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базилевский А.Т. (1968) Эксперименты в системах, состоящих из оливина, энстатита и хромшпинелида. *Геология рудных месторождений* (6), 101-105.
- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // *ДАН СССР* 128(2), 383-386.
- Маракушев А.А. (1982) *Кислотно-щелочные свойства химических элементов и их экстремумы // в сб.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов (отв. ред. Маракушев А.А., Ракчеев А.Д.)* М.: Наука, 5-39.
- Мионов Н.Л., Портнягин М.В. (2018) Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержания меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола (Камчатка) и хребта Хуан-де-Фука (Тихий океан) *Петрология* 26(2).
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *OI-OPx-Sp* оксидометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия* (4), 323-343.
- Николаев Г.С., Борисов А.А., Арискин А.А. (1996) Расчет соотношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в магматических распла-

- вах: тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий. *Геохимия* (8), 713-722.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид–расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. I. Формулировка, калибровка и тестирование модели. *Геохимия* (1).
- Силантьев С.А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н., Бычкова Я.В., Краснова Е.А., Бельтнев В.Е. (2015) Периодит-базальтовая ассоциация САХ на 19°42'–19°59' с.ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры. *Петрология* **23**(1), 1-23.
- Соболев А.В., Портнягин М.В., Дмитриев Л.В., Цамрян О.П., Данышевский Л.В., Кононкова Н.Н., Шимизу Н., Робинсон П. (1993) Петрология ультрамафических лав и ассоциирующих пород массива Троодос, о-в Кипр. *Петрология* **1**(4), 379-412.
- Ariskin A.A., Nikolaev G.S. (1996) An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibrium in mafic igneous systems at atmospheric pressure: I. Chromian spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 282-292.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**(1), 27-40; Erratum: (1994) *Contrib. Mineral. Petrol.* **118**(1), 109.
- Braitseva O.A., Melekestsev I.V., Ponomareva V.V. (1983) Age divisions of the Holocene volcanic formations of the Tolbachik Valley. In: Fedotov S.P., Markhinin Ye.K. (Eds.) *The Great Tolbachik Fissure Eruption: geological and geophysical data 1975–1976. Cambridge Earth Science Series.* Cambridge University Press, Cambridge, p. 83-95.
- Gavrilenko M., Ozerov A., Kyle Ph.R., Carr M.J., Nikulin A., Vidito Ch., Danyushevsky L. (2016) Abrupt transition from fractional crystallization to magma mixing at Gorely volcano (Kamchatka) after caldera collapse // *Bull. Volcanol.* **78**(7), #47, doi 10.1007/s00445-016-1038-z
- Huebner J.S. (1971) Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. in *Research techniques for high pressure and high temperatures*, (ed Ulmer G.C.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 123-177.
- Jakobsson S., Oskarsson N. (1994) The system C-O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(1), 9-17.
- Irvine T.N. (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part I. Theory. *Canadian J. Earth Science* **2**(6), 648-672.
- Myers J., Eugster H. (1983) The system Fe–Si–O: Oxygen buffer calibrations to 1 500 K. *Contrib. Mineral. Petrol.* **82**, 75-90.
- Portnyagin M., Duggen S., Hauff F., Mironov N., Bindeman I., Thirlwall M., Hoernle K. (2015) Geochemistry of the Late Holocene rocks the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: Quantitative modeling of subduction-related open magmatic systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **307**. P. 133-155, doi 10.1016/j.jvolgeores.2015.08.015
- Sobolev A.V., Danyushevsky L.V. (1994) Petrology and Geochemistry of Boninites from the North Termination of the Tonga Trench: Constraints on the Generation Conditions of Primary High-Ca Boninite Magmas. *J. Petrol.* **35**, 1183-1211.
- Taylor W.R., Foley S.F. (1989) Improved oxygen-buffering techniques for C–O–H fluid-saturated experiments at high pressure. *J. Geophys. Res.* **94**, 4146-4158.
- Wan Z., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineral.* **93**, 1142-1147.