

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт земной коры
Сибирского отделения Российской академии наук.

На правах рукописи

Асавин Алексей Михайлович

Коэффициенты распределения в системе расплав- оливин- кальциевый пироксен и фракционирование редких элементов в щелочных расплавах по экспериментальным и природным данным.

Специальность:
25.00.04 – Петрология, вулканология

Диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
Доктор геолого-минералогических наук,
Иванов Алексей Викторович

Иркутск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Содержание	1
Цели работы	3
Глава 1. Коэффициенты распределения. Вариации отношений редких элементов в вулканитах и первичных магмах океанических островов	6
1.1. Термодинамическое описание коэффициента распределения редкого элемента в равновесии минерал-расплав и факторы, управляющие изменением величины Кр.	6
1.2 Современная изученность вариаций коэффициентов распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав.	13
1.3. Разработка компьютерной системы хранения данных и анализа информации по распределению редких элементов в щелочных сериях океанических островов.	25
1.4. Разработка информационной базы данных по геохимии внутриплитного океанического вулканизма (GIM).	30
1.5. Анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма	41
1.6. Петрохимическая зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана	53
1.7. Редкометальная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана.	59
1.8. Заключение	67
Глава 2. Ультраосновные расплавы.	69
2.1. Введение	70
2.2. Геологическое положение ультраосновных вулканитов провинции и каменный материал для исследования ультраосновного вулканизма и описание проб.	70
2.3. Возрастные датировки вулканизма Маймеча-Котуйской щелочной провинции	72
2.4. Петрография вулканитов и их петрохимическая классификация.	78
2.5. Петрохимические характеристики исследованных образцов.	84
2.6. Термометрия ультраосновных расплавов	97
2.7. Аналитические методы, используемые для оценки содержаний редких элементов и расчета величины Кр.	128
2.8. Распределение редких элементов в ультраосновных расплавах и вариации коэффициентов распределения.	133
2.9 Заключение.	157

Глава 3. Высоко кальциевые первичные щелочные магмы	159
3.1. Введение	159
3.2. Петрохимия исследованных природных образцов	159
3.3. Геохимия редких элементов в мелилититах.	168
3.4. Коэффициенты распределения в природных мелилититах.	171
3.5. Экспериментальная оценка Кр в фойдитовых расплавах и методика измерения содержаний Zr и Hf.	186
3.6. Экспериментальная оценка Кр в мелилитовом нефелините	192
3.7. Экспериментальная оценка Кр в турьяите.	199
3.8. Экспериментальная оценка Кр в лампроите.	209
3.9. Заключение.	218
Глава 4. Щелочно-базальтовые магмы.	221
4.1. Введение.	221
4.2. Петрохимия пород.	222
4.3. Геохимия редких элементов.	229
4.4. Заключение по разделу фракционирование редких элементов.	245
4.5. Минералогия вкрапленников и термометрия.	246
4.6. Вариации коэффициентов распределения в щелочно-базальтовых сериях.	257
4.7. Заключение.	279
Глава 5. Щелочные расплавы заключительных этапов фракционирования.	284
5.1. Кр в высоко дифференцированных щелочных и агпаитовых расплавах.	284
5.2. Кр в вулканитах завершающих этапов фракционирования островных серий.	287
5.3. Кр в агпаитовых расплавах, связанных с щелочными интрузиями.	297
5.4. Численные модели фракционирования первичных расплавов щелочно-базальтовых серий.	303
5.5. Модели фракционирования редких элементов в островных сериях.	314
5.6. Заключение.	318
6. Заключение	322
Защищаемые положения	323
Список сокращений и условных обозначений.	324
Список литературы	325
Список работ по теме диссертации	362
Список рисунков	367
Список таблиц	369

Цели работы

Коэффициенты распределения (Кр) являются фундаментальными величинами, определяющими закономерности концентрирования и рассеяния элементов в природных процессах. Вариации коэффициентов распределения, наряду с изменением фазового состава кристаллизующихся минералов, обуславливают различные тренды фракционирования редких элементов в магматических процессах. Многочисленные экспериментальные исследования зависимостей величин Кр от температуры, состава расплава и других параметров показали, что для породообразующих минералов – оливина и моноклинного пироксена (наиболее важных фаз начальных этапов кристаллизационной дифференциации щелочных расплавов, определяющих поведение редких элементов) возможны существенные вариации значений Кр, изменение соотношений Кр между разными редкими элементами. Эти вариации вытекают из фундаментальных законов термодинамики и изоморфизма редких элементов.

Целью работы является исследование вариаций Кр в природных равновесиях, получение новых данных по величинам Кр в расплавах повышенной щелочности, анализ вариаций Кр на разных этапах фракционирования расплавов и выявление основных факторов, ответственных за эти вариации. Кроме того, в работе ставится задача оценить равновесность природных минерал - расплавных равновесий и провести термометрию в пяти типах вулканитов, близких к первичным щелочным расплавам: (меймечитовом, пикритовом, щелочно-базальтовом, анкарамитовом, мелилитовых нефелинитах) и в трех дифференцированных расплавах (фонолитах, трахитах, луявритах).

На примере внутриплитного магматизма Атлантического океана выявлены значительные вариации содержаний редких элементов и реперных отношений (Zr/Hf, Th/U, Nb/Zr, La/Yb, и др.) этих элементов в первичных расплавах. Задачей работы является ответ на вопрос, можно ли объяснить эти вариации вариациями Кр в первичных магмах.

Актуальность работы. К настоящему времени прошло уже почти 35 лет как началось изучение Кр. Собран огромный экспериментальный и природный материал по различным минерал-расплавным равновесиям. Однако работ, посвященных оценкам вариаций Кр на различных этапах эволюции природных магматических систем, мало и решение (подход к решению) этой проблемы является одной из главных задач, поставленных в данной работе. Не определены интервалы вариаций Кр, не установлены закономерности в изменении величин Кр редких элементов в пределах отдельных типов расплавов, не выявлена роль вариаций Кр при фракционировании кристаллизующихся фаз на изменение отношений парных редких элементов в расплавах. Вопрос о степени постоянства Кр при эволюции магматической системы и влиянии различных факторов (температура, состав расплава) на величину Кр на разных стадиях

этой эволюции по-прежнему открыт. В основном, в существующих моделях фракционирования используются постоянные величины Кр. Исследование вариаций Кр и получение новых данных по их величинам в природных расплавах позволяет создать надежную основу для решения фундаментальных проблем геохимии редких элементов в магматических процессах.

Новизна работы заключается в получении различными аналитическими методами новых величин Кр для широкого круга (около 22 микроэлементов) редких элементов в природных равновесиях повышенной щелочности близких к первичным мантийным выплавкам. Обобщены (около 1500 использованных работ) данные по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана. На основе этого обобщения, впервые в России, в Интернете, используя современные WEB-GIS технологии, реализована информационная система по геохимии. Проведены эксперименты по оценке Кр Zr, Hf, TR, в щелочных расплавах. Разработана новая методика локального анализа на микрозонде Zr и Hf при их совместном присутствии.

Положения, выносимые на защиту, представляют собой результаты анализа вариаций Кр на каждом этапе эволюции магматической системы. Определяются закономерности в изменении величин Кр редких элементов, факторы, которые ими управляют. Выявляются геохимические следствия фракционирования кристаллизующихся фаз при переменной величине Кр. Оцениваются изменения отношений редких элементов в расплавах.

В качестве основного объекта исследования были выбраны щелочно-базальтовые серии океанических островов Атлантического океана, которые являются классическим примером проявления процессов кристаллизационной дифференциации в замкнутой магматической системе. Следовательно, вариации отношений редких элементов в этих сериях должны наиболее полно отражать вариации Кр. Проведена типизация первичных расплавов этих проявлений и выделено 5 типов первичных магм. В трех из этих выделенных типов был проведен анализ вариации Кр.

Был проведен анализ изменений соотношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Zr, La/Yb, в продуктах внутриплитного, океанического магматизма. На этом материале установлены определенные закономерности в изменении отношений геохимически парных литофильных элементов (Zr и Hf, Nb и Ta Th и U и других) как на начальных этапах эволюции (в высокомагнезиальных расплавах) так и на средних и заключительных этапах дифференциации (высоко щелочные расплавы). В последующих главах изложено объяснение этих закономерностей вариаций Кр, оценены изменения Кр на разных этапах развития магматических систем.

В последней главе рассмотрены особенности вариаций Кр в расплавах заключительных этапов эволюции внутриплитного магматизма. Подвели итог анализу вариаций реперных

отношений в процессе кристаллизационной дифференциации щелочно-базальтовых серий океанических островов. Провели математическое моделирование данного процесса.

Достоверность и апробация результатов. Достоверность полученных величин Кр доказывается специальным исследованием точности методики искровой масс-спектрометрии, расчете воспроизводимости данных анализа и вычислению дисперсии определения концентрации редкого компонента в монофракциях минералов и основной массе. Правильность анализа проверялась при сопоставлении результатов анализа одних и тех же образцов разными методами – нейтронно-активационным анализом, квантометрическим эмиссионно-спектральным методом, рентгенофлуоресцентным, ICP-MS. Проводилось сопоставление полученных величин Кр в аналогичных равновесиях, которые опубликованы другими авторами.

Параллельный анализ проб разными методами показал высокую точность анализа. Все выбранные методики для исследования распределения редких элементов между фазами характеризуются низким пределом обнаружения, используют малые навески вещества (что позволяет проводить параллельные определения из одной навески и оценивать воспроизводимость анализа). Одновременно измеряли содержания большого количества редких элементов, при этом методики отличались невысокими величинами ошибок определения содержаний. Весь комплекс аналитических методов позволяет, достаточно надежно, с ошибкой менее 20-25 отн. % определять величины Кр.

Термометрия равновесий подтверждалась совпадением результатов, полученных с помощью независимых геотермометров, данных по гомогенизации микровключений, оценками, полученными при исследовании фазовых систем близкого состава.

Сделанные выводы основывались на большом объеме измерений. Расчеты проводились с использованием всей доступной информации по природным равновесиям.

Все результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах (15 статей), трех глав в монографиях и по материалам работы было сделано 42 доклада на российских и международных конференциях. На разработанную базу данных GIM получено государственное регистрационное свидетельство №10720 от 27 декабря, 2006г.

Коэффициенты распределения. Вариации отношений редких элементов в вулканитах и первичных магмах океанических островов

1.1. Термодинамическое описание коэффициента распределения редкого элемента в равновесии минерал-расплав и факторы, управляющие изменением величины K_p

Распределение редких элементов между кристаллом и расплавом в природных системах отражает константу реакции обмена в отношении редкого элемента между структурами минерала и расплава. Отношение концентраций микрокомпонента в равновесно сосуществующих фазах называется коэффициентом распределения (K_p) этого микрокомпонента между равновесными фазами. Поскольку обычно имеется в виду распределение между минералом и расплавом, то обычно используется выражение - коэффициент распределения *элемента в минерале* (например, K_p никеля в оливине, что означает распределение никеля между оливином и расплавом).

Согласно определению И.Д. Рябчикова [Рябчиков, 1965] «микрокомпонентом или редким элементом, называют такие компоненты, концентрация которых во всех фазах рассматриваемой системы настолько низка, что их изменение не влияет на активности всех других составляющих системы». То есть присутствием микрокомпонента, изменением его химического потенциала можно пренебречь при описании поведения системы. Другими словами, энергия взаимодействия микрокомпонент-макрокомпонент много меньше энергии обратного взаимодействия - макрокомпонент-микрокомпонент.

С точки зрения термодинамики согласно закону Бертелло-Нернста (1891), при условии достижения равновесия в реакции обмена микрокомпонентом между фазами:

$$K_p = D \cdot (\gamma_a / \gamma_b) \quad (1.1)$$

где $D = C_b / C_a$ - отношение концентраций в фазах а и b; K_p константа при данных условиях - коэффициент распределения, и не зависит от концентрации компонентов. Коэффициент активности γ определяется через активность компонента $a = \gamma \cdot C$. Активность i компонента - (a_i) это теоретическая величина, а отношение концентраций в фазах C_a / C_b экспериментальная величина.

В ряде работ также указывается, что микрокомпоненты - это те элементы, для которых концентрация настолько мала, что для них выполняется закон Рауля и Генри [Рябчиков, 1965]. Ряд экспериментальных работ показал, что для микрокомпонентов в природных системах эти законы выполняются только в ограниченном интервале концентраций. Следует также

подчеркнуть, что в природных системах нередки случаи, когда концентрация микрокомпонентов возрастает до концентрации макрокомпонентов и наоборот.

Также широко используется отношение коэффициентов распределения двух взаимно замещающихся катионов – коэффициент сокристаллизации. Основным условием термодинамического равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в системе

$$\mu^L_i = \mu^S_i$$

$$\mu^{L0}_i + RT \ln(a^L_i) = \mu^{S0}_i + RT \ln(a^S_i) \quad (1.2)$$

Где μ^0_i – химический потенциал компонента i ; a_i – активность компонента в расплаве (L) и кристалле (S), Выразив активности через мольную долю N^S_i , N^L_i и коэффициенты активности γ^S_i , γ^L_i можно описать константу равновесия этой реакции или, как иногда ее называют, термодинамический коэффициент распределения.

$$\ln(N^S_i \gamma^S_i / (N^L_i \gamma^L_i)) = 1/RT * (\mu^{L0}_i - \mu^{S0}_i) = \ln(K^{S/L}_i) + \ln(\gamma^S_i / \gamma^L_i) \quad (1.3)$$

Или, раскрывая химический потенциал и пренебрегая членом $p\Delta V$ (изменение удельного объема), получаем наиболее часто используемое для описания Кр уравнение:

$$\ln(K^{S/L}_i) = 1/RT * (\Delta H_i - \Delta S_i T_i) + \ln(\gamma^S_i / \gamma^L_i) \quad (1.4)$$

Где ΔH_i и ΔS_i тепловой и энтропийный эффекты плавления чистой фазы, сложенной компонентом i . В случае идеальных твердых и жидких растворов $\ln(\gamma^S_i / \gamma^L_i) = 0$ и тогда уравнение переходит в уравнение Ван-Лара

$$\ln(K_i) = \Delta H_i / R * (1/T - 1/T_i) \quad (1.5)$$

Это уравнения позволяет описать основные факторы, управляющие изменением величины Кр. Зависимость Кр от температуры и давления определяется значениями производных по этим параметрам.

$$\partial \ln(K_i) / \partial T)_{P, N_j} = -\Delta H_i / RT^2 \quad (1.6)$$

$$\partial \ln(K_i) / \partial P)_{T, N_j} = -\Delta V_i / RT^2 \quad (1.7)$$

Где ΔV_i объемный эффект плавления чистого i компонента, величина которого напрямую определяет зависимость K_i от давления. Зависимость от температуры, как видно из уравнения, очень сильна, и при условии равных зависимостей теплоемкости твердой фазы и расплава от температуры (то есть постоянства ΔH_i) $\ln(K_i)$, будет линейной функцией от обратной температуры с углом наклона, зависящего от ΔH_i и отрезком, отсекаемым на оси $1/T$, определяемым ΔS_i . Таким образом, в случае идеальных растворов в обеих фазах термодинамическую величину Кр можно найти, зная ΔH_i и ΔS_i .

Переход от описания идеальных растворов к реальным растворам является одной из главных проблем термодинамики. Для решения этой задачи вводится понятие энергии смешения, то есть избыточной энергии при смешении данного чистого компонента в

стандартном состоянии с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянной температуре и давлении. Избыточная энергия смешения описывается теми же уравнениями, что и полные значения термодинамических функций.

$$RT \ln(K_i) = \Delta H^E_i - T \Delta S^E_i \quad (1.8)$$

обозначения те же, что и ранее, а индекс E обозначает то, что эта величина относится к избыточной энергии смешения. Один из возможных методов поиска численных решений зависимости избыточных термодинамических потенциалов от состава системы состоит в разложении этого потенциала в ряд Тейлора по произведениям избыточных энергий взаимодействий компонентов на мольную долю их компонентов.

$$H^E = \sum_{j,k} Q^H_{kj} N_j N_k^2 \quad (1.9)$$

$$S^E = \sum_{j,k} Q^S_{kj} N_j N_k^2 \quad (1.10)$$

Где Q^H_{kj} и Q^S_{kj} константы, не зависящие от состава, а j не равна k. Эта простейшая форма описания модели смешения многокомпонентных растворов, основанная на предположении, что поведение многокомпонентной смеси целиком определяется эффектом смешения бинарных систем. Растворы, в которых компоненты статистически распределяются беспорядочно, а энтропийный член избыточной энергии смешения принимает нулевое значение, называются регулярными растворами. Для таких растворов выражение, определяющее K_p принимает вид:

$$\ln(K_i) = H_i/R * (1/T - 1/T_i) - (Q^S(1-N^S) - Q^L(1-N^L))/RT \quad (1.11)$$

Где N^S и N^L содержания i-компонента в твердой и расплавной фазах, а Q^S и Q^L параметры взаимодействия в твердом и расплавленном веществе соответственно. Это уравнение является модификацией уравнения Термонда-Стразерса (1953)

$$\ln(K_i) = H_i/R * (1/T - 1/T_i) - (\Delta H^E - T \Delta S^E)/RT \quad (1.12)$$

Для идеальных условий $\Delta S^E=0$. Это условие, по-видимому, справедливо для магматических расплавов, сформированных до давления 3GPa [Hirschmann et al., 1998], хотя вряд ли справедливо при более высоких давлениях. Ряд работ показывает необходимость учета этого члена уравнения [Green & Pearson, 1983; Taura et al., 1998; Adam & Green, 1994; Adam & Green, 2003; Righter & Drake, 2004]. А в твердых фазах следует учитывать вклад колебательной энтропии смешения [Хисина, 1987]. Однако определяющий вклад в энергию смешения вносит энтальпийный член в уравнении Термонда-Страйзерса.

Из формулы видно, что величина K_p прямо пропорциональна избыточной энергии смешения в расплаве и обратно пропорциональна избыточной энергии смешения в кристаллической решетке. В общем случае величина энергии смешения в кристаллической решетке намного больше, чем в расплаве, так как кристаллы обладают более жесткой структурой, чем расплав, и свой вклад в эту энергию могут вносить взаимодействия дальних порядков. Однако с точки зрения изменения (вариаций) K_p , влияние кристаллохимических

параметров намного ниже, так как в природных условиях изменения в составе кристаллизующихся фаз являются следствием изменения состава расплава. Во-вторых, изменения в составе фаз переменного состава меньше, чем изменения состава расплава, из которого они кристаллизуются.

В настоящее время существует большое количество различных теоретических моделей расчета энтальпии смешения многокомпонентных смесей, в которых участвуют не только бинарные взаимодействия, но и учтено влияние третьих компонентов, несимметричность взаимодействия, используются различные модели изоморфизма с учетом дальних взаимодействий [Saxena, 1983; Урусов & Еремин, 2005].

Для редких элементов, величина K_r которых больше 1, предположение об идеальном твердом растворе в кристаллической фазе выполняется с хорошим приближением. Например, для энтальпий смешения Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 Fe_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 приводятся значения 2.7 и 0.9 ккал/моль [Saxena, 1983; Кравчук и др., 1982], а величины смешения в стеклах систем MeO - SiO_2 намного больше - 5-60 ккал/моль [Хисина, 1987; O'Neill & Eggins, 2002; Ghiorso, 2004].

Для случая замещения более сложного характера (гетеровалентный изоморфизм, большая разница в радиусах ионов, величина K_r много меньше 1), напротив, энергия смешения в твердой фазе намного превышает энергию смешения в расплаве.

Это приводит к большой зависимости величины K_r от состава минерала, а кроме того, зависимость от обратной температуры величин K_r таких элементов становится обратно пропорциональной. Однако и в этих случаях изменение состава минерала в результате эволюции расплава изменит величину энергии смешения в меньшей степени, по сравнению с ее значением в расплаве.

Подробный анализ изменения зависимости K_r от температуры при различных соотношениях величин энергии смешения компонентов с их температурами и теплотой плавления приведен в работе Рябчикова И.Д. [Рябчиков, 1965].

Распределение редкого элемента между кристаллизующимися фазами и расплавом является сложной функцией многих одновременно действующих и взаимосвязанных факторов. С одной стороны, оно определяется механизмом изоморфного вхождения в структуру кристаллизующегося минерала, а с другой стороны - реакцией обмена микрокомпонентом между кристаллом и расплавом. Схема реакции изоморфизма для каждого минерала и элемента может быть разная в различных по составу расплавах и может зависеть от давления и температуры магматического очага. Большую роль играет режим кислорода, поскольку ряд редких элементов - Eu, Mn, Cr, V, U, Th, Ce могут в природных расплавах существовать в разновалентном состоянии [Drake & Weill, 1975; Wilke & Behrens, 1999; Canil & Fedortchouk, 2000; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2007].

Элемент - примесь при кристаллизации минералов в реальных условиях может захватываться несколькими способами

1. Путем механического захвата инородных фаз
2. При адсорбции на поверхности твердой фазы
3. При изоморфном замещении атомов или ионов в узлах кристаллической структуры минерала. При более сложных схемах гетеровалентного изоморфизма существенную роль играют различные внутренние дефекты кристаллической структуры.

Первые два способа вхождения элемента – примеси в структуру минерала носят случайный характер, в основном определяются кинетическими особенностями кристаллизации и скоростью диффузии редких элементов в расплаве.

Третий способ рассматривается геохимиками и минералогами, занимающимися проблемами изоморфизма замещения, как главный, определяющий величину K_r . Изоморфизм, по определению В.С. Урусова, можно разделить на:

- статический – определение степени смесимости компонентов между собой в зависимости от термодинамических характеристик и кристаллохимических свойств компонентов.
- динамический – выявление характера поведения изоморфных смесей в условиях различных фазовых равновесий. Именно в этом аспекте изоморфизм и отвечает за изменение K_r . По выражению Урусова «теория динамического изоморфизма есть теория коэффициентов распределения компонентов по фазам в гетерогенной системе».

Механизмы изоморфизма на макроуровне различных элементов в ведущих минеральных фазах рассмотрены в многочисленных работах достаточно детально, например, в обзорах [Хисина, 1987; Bish, 1981; Lumpkin et al., 1983; Henderson et al., 2001; и др.]. Изоморфизм редких элементов исследован значительно хуже, и многие вопросы остаются пока дискуссионными.

Наиболее важным механизмом изоморфизма для элементов с низкой концентрацией, по мнению ряда исследователей [Урусов & Еремин, 2005], является цепочечный, или гетеровалентный, изоморфизм и изодиморфизм с компенсацией заряда или размера ячейки за счет появления дефектов в кристаллической структуре минерала. Возрастание количества примесей в системе вызывает повышение ее беспорядка и увеличение энтропии и приводит, с точки зрения термодинамики, к энергетически более выгодному состоянию. Известный закон «всюдности» распространения элементов В.И. Вернадского или «эффект улавливания микропримеси» обусловлен энтропийным членом уравнения энергии смешения ($-T\Delta S^E$), поскольку он снижает энергию системы.

Энтальпия смешения определяется различием между кристаллохимическими свойствами чужого элемента и элемента «хозяина», на позицию которого он внедряется. Это различие выражается в формуле

$$Q=a(\Delta R)^2+b(\delta)^2 \quad (1.13)$$

Где ΔR - $(R_0-R_i)/R_0$, разница их радиусов, а δ - разница электроотрицательностей катионов. Более детально параметр ΔR должен учитывать длину связи кислород – катион в решетке через параметр R_0 , и мольные доли катионов. Например, для двух катионов

$$\Delta R=(R_1-R_2)/(x_1R_1+x_2R_2+R_0) \quad (1.14)$$

Подобная формула позволяет более точно учитывать кристаллографические характеристики позиции структур замещения [Урусов & Еремин, 2005]. В активно развиваемой в последнее время рядом авторов модели «упругой ячейки замещения» развивается близкий подход. Предложена формула, связывающая величины коэффициентов распределения катиона «хозяина» и замещаемого катиона [Blundy & Wood, 2003]:

$$Kp_i = Kp_0 \exp[4\pi EN_A*(R_0\Delta R^2/2+ R_0\Delta R^3/3)]/RT] \quad (1.15)$$

В которой Kp_i коэффициенты распределения внедряемых катионов i (при заданной температуре равновесия T и Kp_0 -коэффициента распределения катиона «хозяина») зависят от разности радиусов катионов $\Delta R =R_i - R_0$ (R_0 радиус катиона «хозяина») и от упругой составляющей позиции замещения структуры минерала, выраженной через модуль Юнга - E . E определяется через Z_0/d – средний заряд катиона, деленный на среднее расстояние между катионом хозяина и кислородом (рассчитывается как радиус кислорода в четверной координации $1.38\text{\AA}+R_0$). В формуле 1.15 - N_A число Авогадро и R универсальная газовая составляющая.

Данная формула задает параболический вид функции Kp от радиуса ионов одной валентности с максимумом, отвечающим радиусу иона хозяина, которые получили название диаграмм Онума.

Через упругое взаимодействие с помощью модуля Юнга вводится характеристика структуры замещения, не зависящая от интенсивных параметров - температуры и давления, и по смыслу она аналогична параметру δ в формуле 1.13 Урусова В.С.

Учет влияния давления на Kp может быть выражен через изменение расстояний кислород-катион хозяин (R_0). Урусовым В.С. сформулировано правило «депрессии изоморфизма». При возрастании давления происходит снижение Kp .

Таким образом, уравнения термодинамики устанавливают зависимости термодинамически равновесного Kp от температуры, давления, состава расплава и состава кристаллизующейся фазы, окислительно-восстановительных условий в расплаве, концентрации

редкого элемента. Эти зависимости должны привести к закономерному изменению величины K_r , вариациям величин K_r на каждом из этапов эволюции магматической системы.

Однако в природных условиях можно предполагать отсутствие равновесия между минералом и расплавом. Особенно это важно для величин K_r , полученных по концентрациям редкого элемента в минералах вкрапленниках и стекле (основной массе) порфиroidных вулканитов, часто называемых эффективным K_r .

В подобных породах степень неравновесия определяется скоростью кристаллизации или временем существования изотермической системы, содержащей расплав и кристаллы. При медленном изменении температуры в магматическом очаге диффузионные процессы в расплаве и кристалле позволяют выравнивать концентрационный профиль редкого элемента вокруг кристалла и внутри его. При резкой закалке (извержение или примерзание к стенке камеры) этот профиль будет отвечать равновесной термодинамической величине K_r .

При постепенном изменении температур высока вероятность появления зональных кристаллов или даже диффузионных «ям» вокруг кристаллов, и тогда отношение концентраций редкого элемента в кристалле и расплаве будет отвечать эффективному K_r , отличному от равновесной величины K_r .

Обсуждая различие между равновесными и эффективными K_r хотелось бы привести цитату из работы [Антипин и др., 1984]: «В связи с тем, что неоднократно обсуждались различия между равновесными и эффективными коэффициентами распределения, возникает вопрос, какие из них представляют больший интерес для геохимии. Несомненно, что применение коэффициентов распределения для геотермических оценок требует знания равновесных величин так, как только для них можно найти однозначную температурную зависимость. ... Для анализа динамики накопления микроэлемента в ходе кристаллизации нам необходимо знать именно эффективные коэффициенты распределения.»

В той же работе приводится поправочное уравнение, позволяющее с некоторой долей приближения переходить от эффективного к равновесному K_r .

$$K_r^{\text{равновесн}} = 1 - [\lg(1 - F + K_r^{\text{эффект}} \cdot F) / \lg(1 - F)] \quad (1.15)$$

Где F - степень закристаллизованности (доля кристаллов) в образце. Следует также подчеркнуть, что только прямое измерение K_r в природных образцах позволяет нам напрямую оценивать значения K_r в природных равновесиях, исследовать вариации величин K_r в магматических камерах.

К недостаткам метода оценки K_r по составу порфировых вкрапленников и основной массы можно также отнести неопределенность в оценке состава расплава, поскольку длительная история застывания интерстициальных расплавов и последующие геологические процессы значительно меняют первичный состав магматических расплавов.

Для решения поставленной задачи - оценки вариаций K_r в природных системах, данный метод представляет наибольший интерес, поскольку именно влияние эффективного K_r определяет вариации геохимических отношений редких элементов. Кроме того, вулканические породы щелочно-базальтовых серий океанических островов представляют собой серию последовательных излияний порций магмы из единого вулканического очага, что дает возможность тестировать вариации K_r редких элементов на всех этапах эволюции магматической системы.

1.2 Современная изученность вариаций коэффициентов распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав

Сложность представления данных по исследованию K_r заключается в разнообразии минеральных равновесий, большом количестве разнообразных микроэлементов, распределение которых изучается, сложном характере зависимости величины K_r от условий равновесия. Кроме того, важно различать работы, посвященные изучению распределения редких элементов в природных равновесиях и экспериментальные модельные системы. Поэтому в данном разделе использован хронологический подход. Условно выделено четыре этапа в истории изучения распределения редких элементов.

Первый этап. Одна из первых классических работ по оценке K_r в природных расплавах это работа [Philpotts & Schnetzler, 1968; Philpotts & Schnetzler, 1970; Schnetzler & Philpotts, 1970]. В ней впервые обоснована возможность использования в качестве модельного состава - равновесного расплава, состав основной массы порфирированной вулканической породы. В качестве равновесных концентраций редких элементов в кристаллах использованы концентрации в составе минералов вкрапленников – оливина и пироксена. Позднее опубликованы аналогичные работы по андезитам и базальтам [Higuchi & Nagasawa, 1969; Nagasawa & Schnetzler, 1971; Dudas et al., 1971; Dale & Henderson, 1972; Nagasawa, 1973; Ewart et al., 1973; Ewart, 1976; щелочным базальтам Maury et al., 1975; Treuil et al., 1979]. В 1968 году вышла работа [Onuma et al., 1968] и, позднее, работа [Jensen, 1973], в которой впервые применялись диаграммы K_r - ионный радиус, которые позднее получили название диаграмм Онумы. В работе [Nagasawa, 1970] были оценены K_r редкоземельных элементов апатита и циркона из кислых пород. На примере Rb, K в работе Noble & Hedge, 1970 показано существование значительных вариаций K_r санидина в кислых расплавах даже в пределах одного типа вулканитов. [Hart & Brooks, 1974] проанализировали данные по K_r клинопироксенов для K, Rb, Cs, Sr, Ba и показали, что их величины варьируют в 6-100 раз. По мнению этих авторов, это объясняется разницей между эффективным и равновесным K_r .

Помимо природных равновесий Кр начали изучать экспериментально. Методом автордиографии было исследовано распределение Th U и оценены их Кр для диопсида [Dostal & Capedri, 1975; Nagasawa & Wakita, 1968; Shimizu & Seitz, 1972; Seitz, 1973; Seitz & Shimizu, 1972]. Эти работы показали возможность фракционирования Th относительно U (уменьшение Th/U отношения), зависимость Кр от содержания SiO₂ в расплаве и от температуры.

Достаточно много данных было получено для равновесий с оливином [Leeman & Scheidegger, 1977; Wood, 1976; Irvine & Kushiro, 1976; Leeman, 1974; Mysen, 1975; Mysen, 1976; Watson, 1977; Hart & Davis, 1978; Takahashi, 1978; Leeman & Lindstrom, 1978]. Именно на примере равновесия оливин-расплав изучалось выполнение закона Генри для Кр ряда элементов [Mysen, 1978a; Mysen, 1979].

В этот же период появляются экспериментальные работы по изучению Кр [Cullers et al., 1973; Shimizu, 1974], Кр для Rb, Cs, Sr, Ba в системе Di-Ab-An-H₂O изученной [Shimizu, 1974] при 15-30 Кбар и 1100-1299⁰С. Аналогичные опыты выполнены в работах [Masuda et al., 1977; Lindstrom & Weill, 1978]. Распределение Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu между диопсидом и водным расплавом исследовано [Seward, 1971] при 1 Кбар. [Masuda & Kushiro, 1970] исследовали Кр TR, Ba в системе Di-En-SiO₂-H₂O при, 20 кбар, а [Grutzeck et al., 1973; Grutzeck et al., 1974] изучил Кр диопсида для Sr, TR.

Экспериментально оценены [Tanaka & Nishizawa, 1975; Long, 1978] Кр щелочных полевых шпатов для Rb, Sr, Ba, TR. В результате работ [Sun et al., 1974; Drake & Weill, 1975] на основе Кр Eu и Sr для плагиоклаза был разработан европиевый геобарометр для оценки летучести кислорода в расплаве. В работе [Hakli & Wright, 1967] предложен никелевый оливин-авгитовый геотермометр. В статье [Delaney et al., 1979] предложен оливиновый марганцевый геотермометр.

Было впервые установлено резкое преобладание Кр тяжелых лантаноидов над легкими для равновесия с гранатом [Shimizu & Kushiro, 1975; Irving & Frey, 1976; Irving & Frey, 1977].

В Советском Союзе одной из первых теоретических работ по Кр была работа [Рябчиков, 1965], где было рассмотрено термодинамическое описание Кр. Данные по распределению редких элементов в природных расплавах исследовали: [Ляхович, 1972, Жук-Почекутов и др., 1975; Коваленко & Коваленко, 1976 (монография по онгонитам)].

Первая экспериментальная работа по Кр была выполнена [Бармина и др., 1974] (при условиях частичного плавления перидотита изучено распределение Mn, Sr в равновесии оливин-расплав).

Итог большого количества экспериментальных работ 70-х годов был подведен в обзоре [Irving, 1978]. В результате первого этапа (1968-1978) работ по исследованию Кр предложены основные методы исследования равновесий в природных образцах, выявлены характерные

спектры TR для основных мантийных минералов – оливина, клинопироксена, граната, ортопироксена. Намечены перспективные направления исследований – геотермометры на основе распределения микроэлементов, численные расчеты фракционирования редких элементов на основе величин Кр.

Второй период активного изучения Кр пришелся на период между концом 70-х и началом 90х годов. Пик работ пришелся на освоение новых аналитических методик локального определения низких содержаний редких элементов. Активно проводились экспериментальные оценки величин Кр и выявлялись зависимость Кр от температуры, давления, концентрации микрокомпонента в расплаве.

По природным и экспериментальным данным определены Кр ряда акцессорных минералов: апатита – [Watson & Green, 1981; Watson, 1980a; Fujimaki, 1986; Baker & Wyllie, 1992; циркона - Watson, 1980; Henderson, 1979; Murali et al., 1983]; титановых оксидов (рутил, армолоксит, ильменит) – [McKay et al., 1986; McCallum & Charette, 1978; Blank et al., 1984; Wendlandt, 1990; Nakamura et al., 1986]; магнетита – [Leeman et al., 1978a; Leeman et al., 1978; Schock, 1979]; сфена [Hellman & Green, 1979; Green & Pearson, 1987]; перовскита - [Векслер и др., 1989; Nagasawa et al., 1980; Kennedy et al., 1994]; слюды - [Guo & Green, 1990], хромита [Carobianco & Drake, 1990].

Позднее исследовались Кр монацита – [Montel, 1993], магнетита и гематита – [Carobianco et al., 1994; Nielsen et al., 1994; Hack et al., 1994].

В середине 90-х годов резко расширен круг элементов, распределение которых исследовано в пироксен-расплавных равновесиях – [Hart & Dunn, 1993] (24 редких элемента включая TR, Zr, Hf, Be, Li, Ga, Nb, В, Cu), [Forsythe et al., 1994] (Zr, Nb, Та). Проведены дополнительные экспериментальные исследования по величинам Кр литофильных элементов пироксена [McKay, 1978; Dunn & McCallum, 1982; Ulmer, 1989; Watson & Ryerson, 1986; Flenocet al, 1987; Dunn, 1987; Watson et al., 1987; Latourrette & Burnett, 1992; Gallahan & Nielsen, 1992; Ewart & Griffin, 1994].

Получены первые экспериментальные данные для Кр редкоземельных элементов между амфиболом и расплавом [Nicholls & Harris, 1980; Green & Pearson, 1985]. Позднее список элементов был значительно расширен в работах [Dalpe & Baker, 1994; Adam et al., 1993; (использовался протонный микроанализ), Adam & Green, 1994; Sisson, 1994; Latourrette et al., 1995; Klein et al., 1997; Brenan et al., 1995].

К началу 90-х годов было получено большое количество данных по величинам Кр в природных вулканитах. Получены данные по кислым природным расплавам [Kovalenko et al., 1986; Антипин и др., 1979; Коваленко & Антипин, 1980; Коваленко и др., 1978; Коваленко и др., 1981; Kovalenko et al., 1988a; (онгониты), Кравчук и др., 1980; (андезиты вулкана Толбачика),

Fujimaki et al., 1984; (оценка по ксенокристам в щелочных базальтах, толеитах, андезитах), Michael, 1988; Stix & Gorton, 1990; Mahood & Hildreth, 1983; Leeman & Phelps, 1981; Reid, 1983; (риолиты), Bacon et al., 1988; (дациты), Mazzone & Grant, 1988; Nash & Crecraft, 1985; Gill, 1978; (андезиты), Dostal et al., 1983; (базальты)]. Оценены Кр в гранитных расплавах – [Самаркин & Самаркина, 1981; Бушляков, 1981; Крылов & Лобач-Жученко, 1981].

В том числе был опубликован ряд статей по оценке Кр большого числа элементов для главных минералов в природных щелочных расплавах заключительных этапов фракционирования: [Larsen, 1979; Bellieni et al., 1984; (калиевые серии Романской провинции, Италия), Drexler et al., 1983; Mahood & Stimac, 1990; (пантеллериты и трахиты), Lemarchand et al., 1987; Когарко и др., 1980; (щелочные базальты и фонолиты), Кравченко & Беляков, 1981; (щелочные луювритовые расплавы в модели Хибинского массива), Larsen, 1979; Асавин и др., 1984; (люувриты), Giannetti & Luhr, 1990 (трахиты), Worrier et al., 1983; (фонолиты Германии), Francalanci et al., 1987; Villemant et al., 1981; Villemant, 1988 (латиты-трахиты)].

В разные периоды времени эти данные обобщались как по группам элементов, так и по типу равновесных расплавов. Обобщены данные для литофильных элементов в природных расплавах различного типа (основных, средних, кислых) [Pearce & Norry, 1979; Liotard et al., 1979]. В обзорной монографии [Антипин и др., 1984] (обобщено около 100 работ, в основном по вариациям Кр редких щелочных элементов Rb, Cs, Li, Sr, Ba, и рудных редких элементов Be, Sn, W, Pb, Zn, Ga, а также летучих элементов F, B в кислых породах). В работе [Асавин, 1994] обобщены данные примерно 100 работ включая 40 экспериментальных исследований по Кр геохимически парных редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U. В работе [Irving & Frey, 1984] рассмотрены равновесия для широкого круга минералов на основе анализа природных мегакристов и вмещающего базальтового базиса.

В это время появились новые аналитические методики, позволяющие с высокой локальностью определять низкие содержание редких элементов – [Ray et al., 1983; Kovalenko et al., 1988; Коваленко и др., 1989; Johnson & Kinzler, 1989] (это одни из первых работ с применением методики ионного зонда).

Методика ионного зонда, использование которого для оценки распределения редких элементов при изучении фазового состава, рассмотрена в работах [Muir et al., 1987; Bottazzi et al., 1992; Weinbruch et al., 1993; Hawthorne et al., 1995; Jeffries et al., 1995; Sisson, 1991]. Более поздняя работа – [Nikogosian & Sobolev, 1997], также выполненная с помощью ионного зонда, позволила оценить Кр оливина для широкого круга элементов. Также Кр оливина оценены для 37 редких элементов включая Li, B с использованием LA-ICP-MS методики [Jeffries et al., 1995]. Была выполнена первая работа [Green et al., 1989] с использованием протонного микроанализа для оценки экспериментально полученных Кр граната и пироксена. Позднее этому же методу

посвящены работы [Paktunc & Cabri, 1995; Ewart & Griffin, 1994; Horn et al., 1994] по исследованию распределения редких элементов в шпинелях. Были разработаны специализированные микронзондовые методы для оценки низких концентраций TR, Zr, Hf [McKay, 1986; Сенин и др., 1989; Kuehner et al., 1989]. Методами автордиографии исследовались Кр в базальтах [Миронов и др., 1981] (одни из первых оценок по Au, Sn), [Flenocet al, 1987; Latourrette & Burnett, 1992] изучены Кр пироксена для урана и тория.

Итоги применения новых аналитических методов микроанализа и новые возможности для оценки Кр, полученные за 16 лет научно-исследовательских работ, подведены в специальном выпуске, 1994г. журнала *Chemical Geology* [Green, 1994].

За второй этап исследования Кр до конца 90х годов, был выполнен большой круг исследований по главным минералам, участвующим в процессах частичного плавления мантии.

Изучались экспериментально при давлениях до, 20 кбар Sc, Yb для оливина и пироксена [Colson et al., 1988].

В работах [Harrison & Wood, 1980; Harrison, 1981; Irving & Frey, 1978; Mysen, 1978b; Jenner et al., 1993; Jenner et al., 1994; Johnson, 1998] обобщены данные по высокобарным равновесиям с гранатом. Были получены первые данные по высокобарическому гранату - мэйджориту [Ohtani et al., 1989; Kato et al., 1987; Yurimoto & Ohtani, 1992], силикатному перовскиту [Kato et al., 1988]. В начале и середине 90-х годов количество работ на тему изучения Кр для фаз сверхвысоких давлений растёт. Можно отметить работы с Кр мэйджорита [Moriyama et al., 1992; Yurimoto & Ohtani, 1992; (до 16ГПа), Tronnes et al., 1992; (до 27ГПа), Gasparik & Drake, 1995; Gebmann & Rubie, 1998; (до 9ГПа)]. Получены данные для Кр магнезиовюститита [Gessmann et al., 1999] при давлениях 9-18 ГПа.

Эффект давления на величину Кр клинопироксена был рассмотрен в экспериментальных работах [Shimizu, 1980; Harrison, 1981; Green & Pearson, 1985a; Green & Pearson, 1983; Jones, 1984; Colson & Gust, 1989; Skulski et al., 1994].

Активно изучалось влияние состава расплава на Кр клинопироксена [Mysen & Virgo, 1980; Nicholls & Harris, 1980; Zack & Brumm, 1998]. Влияние щелочности расплава на Кр редкоземельных элементов пироксен-расплав через возрастание доли чермакитового минала было показано в статье [Gaetani & Grove, 1995; Blandy et al., 1996; Wood & Blundy, 1997]. В работах [Hauri et al., 1994; Johnson, 1994] наряду с Кр пироксена для Th, U, TR рассмотрены Кр граната.

Одновременно с клинопироксеном в ряде работ были экспериментально исследованы Кр ортопироксена [Nielsen et al., 1992a; Kennedy et al., 1993; Schwandt & McKay, 1998]. Изучалось влияние окислительных условий в расплаве на Кр ортопироксена для ванадия –[Canil, 1999] и хрома [Hanson & Jones, 1998]. Интересная работа была выполнена в конце 90-х годов по

распределению Li, В, Ве для Кр ортопироксена, оливина и других минералов в широком интервале составов расплавов [Brenan et al., 1998].

Данные для Кр полевого шпата изучены в работах [Guo & Green, 1989; Icenhower & London, 1996]. Кр плагиоклаза исследовал экспериментально [Bindeman et al., 1998].

Первый обзор по влиянию давления на Кр опубликован в статье [Green & Pearson, 1983]. Однако в конце 90-х годов было проведено еще большее количество экспериментов по оценке влиянию давления (до 14Гпа) на Кр оливин-расплав – [Taura et al., 1998; и Suzuki & Akaogi, 1995; Colson et al., 1988], а также на равновесие амфибол-расплав [Fujinawa & Green, 1997]. Изучались Кр Zп, Мп оливина в зависимости от состава расплава [Kohn & Schofield, 1994]. Интересная работа по влиянию фугитивности кислорода на Кр оливина для ванадия и других элементов переменной валентности выполнена [Gaetani & Grove, 1997]. В работе [Nabelek, 1980] исследовано влияние содержания Ni на величину Кр оливина. Эффект улавливания микропримеси TR оливином рассмотрен в работе [Урусов и др., 1989; Дудникова & Урусов, 1992; Дудникова & Урусов, 1992а; Урусов & Дудникова, 1993]. Обобщены данные по Кр Са для оливина [Libourel, 1999]. Обобщение данных по распределению редких элементов в оливин - расплавных равновесиях выполнено в работе [Beattie, 1994].

Третий этап исследований по тематике распределения редких элементов начался после, 1995 года, когда появляются персональные компьютеры. Одновременно с активным внедрением компьютерных вычислений в геологических исследованиях начинаются разработки обобщенных моделей равновесий кристалл-расплав в магматических системах. Первые подобные работы были основаны на термодинамических представлениях о структуре расплава и результатах экспериментального изучения фазовых диаграмм близких к природным составам [Ghiorso, 1985]. Наиболее известным программным комплексом являлся MELTS разработанный как в Unix, так и позднее в Windows версиях [Hirschmann et al., 1998; Hirschmann et al., 1999], основной алгоритм программы - LSEQIEQ разработан Ghiorso, 1983. В России таким программным комплексом явился INFOREX [Meshalkin et al., 1996; Ariskin et al., 1993; Ariskin et al., 1996а], работающий в офф-лайновом режиме. Имеются и менее известные системы - MINMELT [Zeki, 1996], PTMAFIC [Soto, 1993].

В офф-лайновом режиме были доступны также системы, обобщающие информацию по более локальным равновесиям: обобщающая модель (для макрокомпонентов) по равновесиям кальциевый пироксен-расплав [Nielsen et al., 1988], шпинель-расплав [Ghiorso & Carmichael, 1981; Ghiorso & Sack, 1991; Ariskin & Barmina, 1999], гранат - расплавное равновесие [Putirka, 1998; Van Westrenen et al., 1999]. Разработана программа BIRG [Nielsen, 1992] для оценки Кр редких элементов в основных и средних расплавах. В обзоре Jones, 1995 сделана попытка представить вариации Кр различных элементов через линейные уравнения, как функцию

температуры, и через линейные зависимости Кр микроэлемента от Кр макрокомпонента (например, для клинопироксена Кр Zr, Hf, Nb, Ta от Кр Ti). Однако, в целом, до начала, 2000 г., количество подобных работ и их использование было достаточно ограничено.

Современные методики эксперимента позволили в 90х годах получить первые данные по Кр из редких щелочных расплавов карбонатитового состава: [Brenan & Watson, 1991; Sweeney et al., 1992; Green et al., 1992; Green et al., 1993; Walker et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995], и расплавов лампроитового состава – [Foley et al., 1996; Schmidt et al., 1999].

Количество классических работ по оценке Кр в природных порфириновых вулканитах к концу 90-х годов резко сократилось. К таким работам можно отнести [D'Orazio et al., 1998] (по гаваит-трахитовым лавам Италии) для широкого круга редких элементов (24 элементы) были изучены равновесия пироксен-, плагиоклаз-, керсутит-, магнетит- расплав. Ряд интересных оценок Кр в мантийных условиях выполнен по данным исследования мантийных ксенолитов, содержащих включения стекла [Beattie, 1993a; Witt-Eickschen & Harte, 1994; Chazot et al., 1996; Zack et al., 1997; Vannucci et al., 1998].

Четвертый этап. Таким образом, к концу 90-х годов были получены данные по главным равновесиям минерал-расплав для широкого круга редких элементов, изучены Кр наиболее распространенных акцессорных минералов. После, 1999 г. количество исследований по тематике Кр несколько снизилось. Большая часть новых работ касалась малоизученных элементов, или редких типов расплавов, или экспериментального изучения равновесий при высоких и сверхвысоких давлениях. Продолжались исследования, начатые в 90-х годах, по обобщению собранной информации, разработке компьютерных информационных систем по магматическим равновесиям. Изучались фазовые ассоциации, моделирующие обстановку плавления в зоне субдукции.

В, 2000-х годах достаточно много работ было посвящено Кр акцессорных минералов.

Изучены равновесия с рутилом: [Hornig & Hess, 2000; Foley et al., 2000; Tiepolo et al., 2000; Zack et al., 2001; Zack et al., 2004c; Schmidt et al., 2004; Klemme et al., 2005; Klemme et al., 2008; Xiong et al., 2005]. Интересно отметить, что на основе распределения Zr в равновесии рутил-расплав был предложен геотермометр [Zack et al., 2004] позднее рассмотренный в работе [Watson et al., 2006].

Равновесия с титанитом рассмотрены в статьях – [Prowatke & Klemme, 2000; Prowatke & Klemme, 2005; Tiepolo et al., 2002]. В работе [Prowatke & Klemme, 2006] изучена зависимость Кр редкоземельных элементов для титанита от их концентрации в расплаве

Равновесия с другими редкими титановыми фазами: ильменитом, армоколлитом рассмотрены в работах [Klemme et al., 2006; Lundstrom et al., 2006; Thacker et al., 2008; Klemme et al., 2008; Klimm et al., 2008].

Новые данные получены по Кр циркона и апатита в природном дацитовом расплаве – [Sano et al., 2002], и циркона из гранитов [Thomas et al., 2002]. Кроме того, распределение TR между цирконом и расплавом исследовалось в работах [Hanchar & Van Westrenen, 2007; Watson et al., 2006]. Другая важная аксессуарная фаза циркония в щелочных породах – бадделеит, рассмотрена в статьях [Klemme & Meyer, 2003].

Много работ посвящено равновесиям с апатитом. Результаты экспериментальных исследований изложены в работах: [Klemme, 2003, Klemme & Dalpe, 2003] для карбонатитовых расплавов (изучалось распределения Cl, F, H₂O и около, 20 редких элементов в апатитах разного состава). Кроме того, в статье [Pan et al., 2003] показана существенная зависимость величины Кр редкоземельных элементов между апатитом и богатым фтором расплавом от содержания TR в расплаве. В природных карбонатитах оценены Кр апатита и доломита [Dawson & Hinton, 2003]. Исследовано влияние серы на кристаллизацию апатита и получены Кр серы между апатитом и расплавом [Parat & Holtz, 2004], а позднее рассмотрено еще в одной статье [Parat & Holtz, 2005]. Распределение фтора и хлора рассмотрено [Mathez & Webster, 2005]. Обзор информации по Кр апатита выполнен в статье [Prowatke & Klemme, 2006a].

Получены первые данные по Кр цоизита, фазы, которая может играть важную роль при плавлении субдуцированных участков коры, для широкого круга редких элементов [Frei et al., 2003]. Позднее равновесия с этой фазой исследованы в работе [Feineman et al., 2007]. Также изучалось равновесие с кордиеритом [Evensen & London, 2003].

Получены новые экспериментальные данные по Кр магнетита (Zr, Nb, Ta, Hf) [Nielsen & Beard, 2000; Toplis & Corgne, 2002].

Кроме того, было исследовано хромитовое равновесие в отношении элементов платиновой группы [Satta, 2000; Righter et al., 2002; Righter et al., 2004], редкоземельных элементов – [Yigang, 2000], элементов группы железа, ванадия [Righter et al., 2006]. Длительно дискутируемая проблема кристаллизации хромитов в ультраосновных расплавах обобщена в виде численной модели в работе [Poustovetov, 2000; Poustovetov, 2001; Poustovetov, 2001a].

В работе [Green & Adam, 2003; Adam & Green, 2006] получены первые данные по Кр флогопита в условиях генерации мантийных расплавов для 38 редких элементов.

После 2000г. начался новый виток по экспериментальному изучению Кр ведущих минералов магматических равновесий.

В работах [Hilyard et al., 2000; Baker & Dalpe, 2000; Dalpe & Baker, 2000; Tiepolo et al., 2001; Tiepolo et al., 2003; Tiepolo et al., 2007] изучены Кр TR, Nb, Zr, Nb, Ta, Hf и других элементов для амфибола.

Много данных получено по Кр граната для TR, Nb, Zr, Nb, Ta, Hf, Th, U, Cs, Li, Be, Sr и др. [Klein et al., 2000; Klemme et al., 2002; Barth et al., 2002; Pertermann et al., 2004]. На основе

своих экспериментальных исследований [Van Westrenen et al., 1999] и литературных данных в работах этого автора [Van Westrenen et al., 2000; Van Westrenen et al., 2001a; Van Westrenen & Draper, 2007; Draper & Van Westrenen, 2007] была разработана модель Кр редких элементов гранат-расплав, позволяющая учитывать давление и температуру равновесия, и состав граната.

Получены новые экспериментальные данные по Кр плагиоклаза для TR, Sr, U, Y – [Bindeman & Davis, 2000; Ren et al., 2003; Miller et al., 2006; Miller, 2007; Aigner-Torres et al., 2007]. В работах [Wilke & Behrens, 1999; Shearer et al., 2006a] еще раз был рассмотрен европиевый геобарометр на основе Кр плагиоклаза. По Кр полевого шпата опубликованы данные [Evensen & London, 2002] (Be), [Morgan & London, 2003] (Ba, Cs), [Ren, 2004] (TR, Sr, Ba, Rb, Y). Эффект улавливания для полевых шпатов на пример Cs, Rb рассмотрен в работе [Tauson et al., 2001]. Обобщение по равновесиям полевой шпат-расплав, проведенное в работе [White et al., 2003], позволило построить линейные зависимости Кр широкого круга редких элементов от состава расплава и содержания ортоклазового минала. По Кр плагиоклаза обобщающая работа опубликована – [Bedard, 2006].

Эксперименты при высоких давлениях по исследованию Кр клинопироксена проводились в работах [Green et al., 2000; Green & Adam, 2003] (до 7.6 Гпа), [Pertermann & Hirshmann, 2002] (до 3 Гпа), [McDade et al., 2003a] (до 1.5 Гпа), [Gaetani et al., 2003; Gaetani, 2004] (до 1.6 Гпа), [Johnston & Schwab, 2004; Tuff & Gibson, 2007; Elkins et al., 2008; Francis & Minarik, 2008]. Получены новые данные по Кр ортопироксена, клинопироксена и шпинели в условиях выплавления высокомагнезиальных расплавов (до 1.3 Гпа) из мантии [McDade et al., 2003].

Роль состава расплава на состав пироксена и величину Кр рассмотрена в работах [Huang et al., 2006; Lofgren et al., 2006]. В работе [Heber et al., 2007] получены первые данные по Кр благородных газов (He, Ne, Ar, Xe) для пироксена и оливина. Детально исследовано распределения Li и B в условиях частичного плавления мантийного вещества [Ottolini et al., 2009].

Целый ряд недавних работ был посвящен изучению влияния активности кислорода в расплаве на Кр пироксена для элементов переменной валентности, особенно ванадия [Toplis & Corgne, 2002; McCanta et al., 2004a; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2006; Karner et al., 2007; Karner et al., 2007a; Karner et al., 2008; Mallmann & O'Neill, 2007; Mallmann & O'Neill, 2009].

Равновесия с оливином рассматривались в работе [Zanetti et al., 2004] оценено соответствие Кр 24 редких элементов модели Вуда-Бланди. В работах [Kinzler et al., 1990; Mysen & Dubinsky, 2004; Mysen & Shang, 2005; Mysen, 2007a; Mysen, 2008; Evans et al., 2008; Wang & Gaetani, 2008] исследованы зависимости Кр Ca, Mn, редких элементов группы железа от состава расплава. Впервые оценены Кр элементов платиновой группы для оливина в работах

[Brenan et al., 2003; Brenan et al., 2005]. Эффект супернизких содержаний TR на величину Кр оливина рассмотрен в работе [Urusov et al., 2006]. Еще раз обобщен материал по влиянию концентрации редкого элемента на величину Кр оливина в расплаве [Grant & Wood, 2007]. Обзор величин Кр редких элементов для оливина выполнен в работе [Bedard, 2005], а модель равновесия по макрокомпонентам разработана в работе [Toplis, 2005].

Новые данные по Кр ортопироксена были экспериментально получены в работах, [Hellebrand et al., 2005; Witt-Eickschen & O'Neill, 2005]. Из последних работ по Кр ортопироксена можно отметить работы – [Bedard, 2007; Frei et al., 2009; Van KanParker et al., 2009].

Актуальной темой после, 2000г. было продолжение изучения фазового состава и распределения микроэлементов в условиях верхней и нижней мантии. Были рассмотрены величины Кр силикатных фаз с перовскитовой структурой при сверхвысоких давлениях [Taura et al., 2001; Corgne & Wood, 2002; Hirose et al., 2004; (до 26 ГПа), Liebske et al., 2005; Corgne & Wood, 2005; Corgne et al., 2005; Auzende et al., 2008]. Изучались равновесия с гранатом мэйджоритовой структуры [Draper et al., 2003] (до 9 ГПа), [Corgne & Wood, 2004] (до 25 ГПа). Накопленные данные по Кр при сверхвысоких давлениях обобщены в обзоре [Righter & Drake, 2004].

Интересные попытки расчета Кр оливина (Ca, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba) были предприняты в работе [Purton et al., 2000] с помощью методов компьютерного моделирования. Эта работа крайне важна для оценок Кр в экстремальных параметрах по температуре и давлению, которые не могут быть воспроизведены в экспериментах.

Продолжалось исследование Кр в высоко щелочных системах и карбонатитовых расплавах.

Кр клинопироксена из этих систем изучены в работах [Blundy & Dalton, 2000; Hill et al., 2000; Law et al., 2000; Wood & Trigila, 2001; Adam & Green, 2001; Dalou et al., 2009]. Равновесия с кимберлитовым расплавом изучалось в работах [Keshav et al., 2005; Girnir et al., 2006].

В природных равновесиях Кр почти не исследовались. Из единичных работ можно отметить работу [Brunet & Chazot, 2001] (Кр фосфора для оливина и клинопироксена из мантийных ксенолитов). В статье [Thompson & Malpas, 2000] приведены результаты исследований Кр в щелочных базальтах. По составу расплавных включений в минералах вкрапленниках из дацитов оценены Кр плагиоклаза, пироксена [Severs et al., 2009]. По ксенолитам, содержащим стекло, выполнена работа [Downes et al., 2004], в ней оценены Кр горблендита, клинопироксена, флогопита и апатита. В работе [Foley & Jenner, 2004] приведены Кр оливина, клинопироксена и получены первые данные по лейциту для 32 редких элементов из порфиروهого лампроита. Кр пироксена, оливина, мелилита, нефелина из щелочных дайковых

пород определены в работах [Arzamastsev et al., 2005; Arzamastsev et al., 2009]. Еще раз были оценены Кр пироксена оливина и плагиоклаза в толеитах в статье - Norman et al., 2005. Интересная работа – [Zajacz & Halter, 2006] выполнена по Кр в андезитах на основе исследования расплавных включений.

Важнейшей для систематизации данных по коэффициентам распределения стала разработанная в начале, 2000г под руководством Nielsen R.L. онлайн-база данных. Она создавалась в рамках конструирования портала Geochemical Earth Reference Model (GERM) [Staudigel et al., 2003]. Вначале она содержала только результаты экспериментальных работ по Кр минерал-расплав, а примерно с, 2007г. в нее вводятся данные и по природным равновесиям. В настоящее время она содержит результаты примерно, 200 работ, посвященных Кр. Менее известна база данных DC_BASE [Torres-Alvarado et al., 2003] содержащая данные о значениях Кр для условий частичного плавления мантии.

Развивались и старые системы по макрокомпонентным равновесиям – MELTS (PMELTS), INFOREX. Дальнейшая разработка системы, выраженная в увеличении информационного наполнения баз данных и улучшения пользовательского интерфейса, частично отражена в работах [Smith & Asimow, 2004]. Активное использование компьютерных информационных систем, разработанных в 90х годах, на данном этапе позволило провести их сравнительное сопоставление [Thompson et al., 2003; Slate et al., 2003]. Разработана новая численная модель PETROLOG III. [Плечов & Данюшевский, 2006].

Разрабатывались и более локальные расчетные модели. Например, для равновесия клинопироксен - расплав такая модель была предложена [Putirka et al., 2003], он же предложил модель для равновесия плагиоклаз-расплав [Putirka, 2005].

Очень краткий обзор работ, выполненных за 35 лет исследования распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав, показывает, насколько сложна данная тематика. Несмотря на большие успехи в разработке теоретических проблем изоморфизма редких элементов, теоретический расчет Кр, и особенно представления о его вариациях при эволюции магматической системы, остается задачей будущих исследователей. Особенно большие сложности возникают, когда приходится рассматривать природные равновесия. Одновременное изменение большого количества факторов, которые определяют величину Кр – температура, давление, концентрация редкого элемента, влияние изменения состава расплава на состав кристаллизующейся фазы, крайне усложняет задачу учета влияния каждого из них в отдельности на величину Кр и поиск совокупного их влияния на вариации Кр на разных этапах эволюции магматической системы.

Наряду с огромным количеством работ по экспериментальным оценкам Кр количество работ по природным равновесиям не так заметно. Эти работы показывают, что даже в

отдельных близких по составу группах пород вариации Кр весьма велики. Много работ по кислым и средним составам нормальной щелочности, существует длинный список работ по высокощелочным вулканитам, но работ по ультраосновным расплавам крайне мало. Особенно мало данных по фойдитовым расплавам – высокомагнезиальным и высокощелочным. Исследователи обычно ограничиваются единичными определениями Кр в одном образце, тогда как вариации Кр могут быть выявлены только при анализе серии образцов, что обычно и происходит при значительном объеме аналитических данных.

К настоящему времени для ведущих магматических минералов – оливина, пироксенов, полевых шпатов, амфиболов, гранатов установлены зависимости Кр большинства редких элементов от основных факторов магматического равновесия (температуры, давления). Большое количество работ выполнено по оценке Кр акцессорных минералов – хромистых шпинелей, магнетита, циркона, сфена и ряда других. В тоже время данных для ряда редких щелочных минералов (например, слюд, фельдшпатоидов – нефелина, мелилита) мало и они противоречивы. Разработанные численные модели кристаллизации расплавов в основном ограничены расплавами нормальной щелочности и не включают в рассмотрение кристаллизацию водосодержащих и высокощелочных фаз – слюды, лейцита, нефелина, мелилита и т.п.

Все это свидетельствует об актуальности получения новых данных по величинам Кр в магматических расплавах, особенно в расплавах высокой щелочности, а также исследования вариаций Кр в порфировых вулканитах – природных моделей кристалл - расплавных равновесий.

Необходимо выявить закономерности изменения Кр в расплавах разного типа. Выяснить, какие факторы важны для этих изменений, а какие играют второстепенную роль. Сейчас мы хорошо представляем себе, насколько меняются величины Кр от одного этапа фракционирования к другому, но можно ли рассматривать Кр как постоянные величины в пределах одного этапа развития магматической системы?

Прямым следствием изменения величин Кр в природных магматических процессах будут значительные вариации содержания редких элементов в породах близкого состава. Особенно интересно провести анализ вариаций близких по геохимическим свойствам редких элементов - так называемых парных элементов: Zr-Hf, Nb-Ta, Th-U, La-Yb. До последнего времени отношения этих элементов рассматривали как постоянные величины, не меняющиеся во время эволюции единой магматической системы.

1.3. Разработка компьютерной системы хранения данных и анализа информации по распределению редких элементов в щелочных сериях океанических островов

Выполненный обзор Кр в петрологически важных природных и искусственных системах заставляет предполагать, что в процессах эволюции магматических систем весьма вероятны существенные вариации величины Кр большинства редких элементов для ведущих породообразующих минералов. В качестве основного объекта исследования в работе выбраны проявления внутриплитного магматизма океанических островов Атлантического океана. Внутриплитный магматизм в океане является на сегодня одним из наиболее изученных представителей щелочного магматизма. Он включает в себя широкий спектр расплавов различного типа, как близких к первичным мантийным выплавкам, так и к расплавам прошедших длительную историю эволюции. Благодаря этому, можно на его примере проследить вариации Кр в различных условиях и выявить закономерности поведения редких элементов связанные, с величиной Кр. Исходя из этого предположения, была поставлена задача анализа вариаций содержаний и отношений редких элементов, существующих в щелочно-базальтовых сериях, и выявления закономерностей их изменения.

Вслед за большинством исследователей [Miyashiro, 1978; McKenzie & O’Nions, 1998; Halliday et al., 1995; White, 2010] можно предположить, что редкометальная специализация расплавов во многом зависит от типа исходной магмы, которая сформировалась при непосредственном выплавлении расплавов из мантийного источника. Для оценки состава таких первичных расплавов необходимо проведение систематизации данных по составам вулканитов океанических островов и подводных гор. После выделения типов первичных расплавов можно провести анализ вариаций Кр на конкретных вулканических проявлениях и в расплавах данных типов.

Для проведения такой работы была разработана специализированная база данных по геохимии океанического внутриплитного магматизма GIM (geochemistry intraplate magmatism). Необходимость разработки собственной информационной, компьютерной системы была обусловлена значительным объемом информации, который необходимо было обрабатывать и хранить, и отсутствием на период начала работ по данной тематике аналогичных открытых информационных- программных решений. В настоящее время, несмотря на появление баз данных по петрохимии, по-прежнему отсутствуют системы, где решены вопросы сопряженности геохимической информации с картографическими материалами. В данной работе такая задача была поставлена и решена с использованием технологий WEB-GIS представления электронных карт.

Проведение работ по геохимии горных пород невозможно без сопоставления полученных данных с данными предыдущих исследований. Разработка обобщающих

геохимических моделей геологических процессов базируется на информации по петрохимии и геохимии большого количества собранных авторами аналитических данных по составу пород и минералов. Эта часть работы геохимика всегда являлась достаточно трудоемкой и ответственной. К сожалению, большая часть информации, собранной в результате этих усилий и проведенных обобщений в дальнейшем не могла быть использована в полном объеме, как автором, так и его коллегами. Интернет технологии предоставляют геохимическому сообществу возможности независимого хранения и реанализа данных по геохимии и петрохимии, неограниченных по объему и виду. Эти данные в Интернете накапливаются почти по экспоненте, их объем во много раз превышает возможность отдельного ученого собрать такую же информацию самостоятельно.

Инструментом для сбора, обработки и получения данных из Интернета служат базы данных. Их разработка и эволюция представляет достаточно серьезную проблему, как с точки зрения программиста, так и геохимика. В настоящее время число разработанных действующих геохимических баз данных достаточно ограничено (порядка нескольких десятков), хотя их количество все время растет. Наиболее известной и активно используемой (индекс цитирования более 3000) в настоящее время является база данных GEOROCK.

В таблице 1.1 приведены примеры наиболее близких по тематике данной работы разработанных баз данных. При этом в таблице намеренно не приведено количество записей в базе, поскольку оно достаточно быстро меняется для проектов, которые ведутся в настоящее время. В целом в указанных базах, содержится около 300000 записей с анализами пород. Часть этих данных можно получить в онлайн-режиме по запросу. Некоторые базы не предоставляют такой возможности. А ряд проектов закрылся (IGBADAT) и доступ к ресурсу отсутствует. Тем не менее в данном обзоре это проект указан, поскольку эти базы являлись первыми разработками и дали основу дальнейшим работам в этом направлении.

Кроме того, огромным шагом вперед, стала разработка обобщенного универсального языка разработки и управления базами данных – SQL. Можно, таким образом, не вдаваясь в подробности, определить базу данных как – информационную систему, отвечающую 12 правилам Кодда и созданную на основе некой СУБД. Это достаточно формальное определение, понятное в основном только разработчикам, а поэтому для пользователей практически ничего не говорящее.

Реальное воплощение выполнения теории разработки баз данных обуславливает ряд преимуществ, которые достаточно быстро проявляются в процессе эксплуатации и могут в свою очередь служить критерием отличия базы данных от набора данных. К этим преимуществам относятся три главных пункта:

1. отсутствие избыточной информации в хранимом наборе данных,

2. организация системы поиска и отбора информации по заданным критериям с помощью специального языка программирования,

3. возможности импорта и экспорта данных в другие системы и внешние наборы данных, возможности программного преобразования и изменения логической структуры данных.

Таблица 1.1. Открытые в Интернете базы данных по петрохимии и геохимии.

Название	Он-лайн доступ в Интернете	Владелец-Разработчик	Примечание-содержание
PETDB	http://ocean-ridge.ldeo.columbia.edu/	Lamont-Doherty Earth Observatory, Columbia University, City of New York	Составы океанических толеитов. Возможностью поиска по карте.
GEOROCK	http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/	Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz, Germany	Широкий спектр тектонических обстановок (океанический магматизм, континентальные базальты, Архейские кратоны и зеленокаменные пояса, рифтовые вулканы, вулканизм островных дуг)
WDC-A	http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/drill.html	Marine Geology and Geophysics (Boulder) США	Результаты рейсов DSDP, ODP,
IGBADAT			Не поддерживается
PETROS	http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/petros.html		Включает программу для обработки данных и информацию по 307 петрологических провинций
PROBA	http://www.sgm.ru	Геологический музей Вернадского Москва Ряховский В.М.	Информация широкого спектра, включая данные по составам вулканических океанических дуг.
GSJ	http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcome.html	Geological Survey of Japan	Для аналитических целей, составы стандартных пород
	http://commonground.mines.edu	Colorado School of Mines	
NAVDAT	http://navdat.geo.ku.edu	Ряд университетов США (Колорадо, Вашингтон, Канзас и др.)	WN американские вулканические и интрузивные породы
SEDBA	http://www.ige.csic.es http://www.ige.csic.es/sdbp/sedba.htm Не поддерживается	Inst. De Geologia Economica Madrid	Осадочные породы
PETLAB	http://data.gns.cri.nz/pet	Nick Mortimer Inst. of Geological & Nuclear Sci. Limited ("GNS")	Породы Новой Зеландии и Антарктиды
COMAGMAT	Не поддерживается	Инст. Геохимии им. Вернадского Москва Арискин А.А.	Экспериментальное плавление пород, составы расплавов и минералов
GEOCHEMICAL DATABASE	http://www.geologynet.com/indexa.htm	Mineral Survey Australia	Ограниченные данные по составу минералов и пород
GEOKEM	http://www.geokem.com/	В.М. Gunn	Нет данных, хотя есть готовые графики для разных стандартных типов пород

Кратко резюмируя выше изложенное, к базе данных можно отнести разработку, созданную с применением СУБД, с достаточно хорошо логически проработанной структурой хранения информации и интерфейсом пользователя, позволяющим реализовать необходимый минимум оперирования данными (поиск, ввод и вывод данных, вычисления).

Разработка баз данных по составу магматических пород практически началась около 30 лет назад с создания формата данных IGBA [Le Bas et al., 1983; Chayes, 1990]. Идея этого формата заключалась в попытке найти логическую структуру, полностью, описывающей горную породу. В современном понимании это означает разработку формата метаданных по геохимии и петрохимии. В описании формата присутствовало около 200 полей. На этой основе Феликсом Чейзом был создан достаточно простой организационно-технический механизм ведения распределенных баз данных исследователями по всему миру, пополнения и хранения данных. Это, наверное, первая грандиозная попытка создания распределенной сети данных, созданная еще до широкого распространения Интернета в эпоху больших машин и перфокарт. Кроме того, крупные геологические проекты с большим финансовым потенциалом всегда приводили к организации баз данных или набора данных, пригодных к дальнейшему использованию. Широко известный и наиболее распространенный пример - база данных по DSDP.

Практическое использование и обработка данных на основе этих информационных систем в основном определялось степенью участия исследователя в данной разработке. Их дальнейшее пополнение и анализ хранящейся информации прекращался, а более поздняя обработка проходила в рамках вновь созданных информационных систем с помощью процедур конвертации данных.

Революционный импульс получили системы хранения информации с появлением Интернета. В независимости от системы хранения, опубликованная в Интернете информация получала «вечную жизнь», отрывалась от разработчика., представительные по содержанию базы данных активно используются и сейчас, хотя их развитие уже не поддерживается разработчиками систем.

Вторым импульсом в развитии геологических баз данных в Интернете явилось изменение принципов и возможностей визуализации данных в связи с появления электронных географических систем (ГИС). ГИС системы и разработанный позднее стандарт метаданных OGC (Open GIS Consortium) на пространственную информацию ISO 19115 позволили внести унификацию доступа к распределенным базам данных, прежде всего программными способами. В последние годы была начата и практически завершается разработка тематического стандарта метаданных на геохимическую информацию, позволяющего работать с распределенными данными по геохимии.

Таблица 1.2. Краткое описание формата данных IGVA

Группа полей	Содержание	Примечание
Групповые поля для серии образцов Ссылки и Положение	Идентификационные поля	собственные
	Координаты - широта, долгота, владелец записи библиографические ссылки.	До 10 ссылок индексы для ссылок выделены для владельца по договоренности с IGVA группой
Та же общая информация, но для каждого образца по отдельности	Название и описание геологического подразделения. Координаты. Название породы по автору. Ссылки. Геологическое подразделение	
Концентрации или отношения изотопов, элементов и окислов (Блок В и С)	Описание главных оксидов (Блок В) и системный номер породы RNNUM	Умножается на 100 и в строгой последовательности в позициях
	Список редких элементов (Блок С)	Символ элемента, знак присвоения ($\langle \rangle =$), концентрация. Возможно, указание на библиографию отдельно
Перечень возрастов (Блок D)	Поля стратиграфического возраста и их подполя	Согласно стандарту
	Поля физического возраста и их подполя	Согласно стандарту
Перечень петрографических описаний (Блок E)	До 15 подполей	Согласно стандарту
Перечень минералогических описаний (Блок F)	Делится на столько подполей, сколько минеральных символов находится в кодированной форме блока F. Перечень минеральной ассоциации образца может содержать до 15 подполей и в каждом из них может содержаться до 15 информационных символов.	Согласно стандарту
Свободная дополнительная информация (Блок G)		До 500 позиций
Запись библиографии		Используется принятая в "Bulletin of the Geological Society of America" последовательность.

Например, идеология структуры данных объединения трех крупнейшего геохимических баз мира – GEOROCK, PETDB, NAVDAT использует близкую структуру. В работе Лечнерта 2000 [Lehnert et al., 2000] приведен список полей, который в общем можно разбить на такие же группы данных – 1 содержание элементов оксидов и изотопов в породах, минералах, включениях (IGVA раздел 3); 2 – метаданные по образцам – возраст (IGVA раздел 4), петрографическое описание (IGVA раздел 5), тектоническое положение, географическая позиция точки отбора (IGVA раздел 2) и методика отбора. 3- метаданные по источнику данных (IGVA раздел 8). Отсутствует 6 блок по минералогическому описанию, поскольку минералы равноправны с породами и другими составляющими, и появляется дополнительный, мощный блок по описанию характеристик, использованных аналитических методов со ссылками на стандарты, воспроизводимость, ошибку метода и

т.п. Наиболее принципиальное нововведение последнего года - разработка концепции SEZAR уникального номера образца. Если в IGBA не проводилась проверка на уникальность образца, а упор делался на уникальность ссылки (библиографии), то здесь предлагается дополнительная регистрация владельца данных и централизованная раздача уникальных номеров – подобно IP адресу, получаемому с сервера.

И еще одним важным вопросом является использование WWW- порталов. Сервисная служба, которая предлагается существующими порталами, в основном дает только литературные ссылки, часто к тому же и не отвечающие действительности. А для актуализации данных необходимо использовать специальные методики, разработанные, например, для баз данных по составам минералов [Варламов и Чичагов, 2000]. С помощью порталов можно осуществлять общий запрос ко всем базам одновременно и получать суммарную информацию.

1.4. Разработка информационной базы данных по геохимии внутриплитного океанического вулканизма (GIM)

Мы проводим разработку базы данных по геохимии магматических пород с 1994 г. Было выполнено несколько программных реализаций [Asavin et al., 1993, Asavin et al., 2006, Асавин и др., 2009, Асавин & Когарко 2009]. В настоящий момент она открыта на сервере государственного геологического музея им. В.И. Вернадского (<http://Earth.jssc.ru/gim>), как база данных GIM и получила свидетельство о государственной регистрации.

Логическая структура данных представлена на рис 1.1, а конкретная реализация структуры данных представлена на рис 1.2. При разработке структуры базы данных стремились достичь большей универсальности, чем это необходимо при использовании только петрохимической информации.

Для более полного описания породы было использовано понятие равновесия минерал - расплав, что позволяет помимо петрохимической информации хранить данные по равновесному распределению элементов, параметрам магматического равновесия (температура, давления, режим летучих и т.п.).

В предлагаемой структуре данных более логично удастся описать состав образцов, состоящих из нескольких фаз, или взаимоотношение геологических тел различного генезиса в контактовых зонах.

Для исключения дублирующих записей в базе была использована система триггеров для проверки ссылки на уникальность. Для этого при разработке GIM предусмотрено отдельное подключение источников, их проверка на этапе ввода данных. Проверка осуществлялась по вычисляемому текстовому полю, состоящему из полей – фамилии и

имена первых авторов, год издания, нумерация страниц. Практическое использование этого критерия показало, что даже при количестве ссылок в базе более 6 тысяч значение поля оставалось уникальным.

Представленная структура отличается большей сложностью от других примеров петрохимических баз данных, однако в ее устройстве заложены потенциальные возможности описания не только геохимических характеристик вещества, но и условий равновесия. При соответствующем накоплении информации это позволяет проводить с помощью базы более детальный анализ генетических взаимоотношений магматических пород и геологических процессов.

Второй особенностью разработанной базы данных ПШБ является тесная связь атрибутивной – табличной информации с ГИС-проектом. Каждая запись через таблицу описания места отбора образца связана с географическими координатами точки опробования, а через описания геологического тела или структуры связано с полигонными объектами на ГИС-карте. Карты могут быть как обзорного вида – Атлантический океан, Индийский океан, так и более крупномасштабные – о-в Тенериф (<http://earth.jssc.ru/tenerif/>). Это снимает проблемы визуализации картографического блока (который отсутствует у разработчиков SEZAR, и GEOROCK и заменяется обобщенными тектоническими характеристиками). Позволяет нам подключить полную информацию по геолого-геофизической обстановке места локализации образца, строить запросы с помощью ГИС технологии непосредственно по картам. Данная технология позволяет проводить эффективную визуализацию поиска данных и оценивать их представительность на реальных геологических объектах. На примере геологической карты о-ва Тенериф реализовано хранение на ГИС-сервере MSN и связь с данными из базы GIM (MSN – программное обеспечение, разработанное в университете Миннесоты [MINNESOTA_UN-<http://Mapserver.gis.umd.edu>]).

Логическая схема взаимодействия процедур и сервисов представлена на рисунке 1.1. Выделяется три уровня взаимодействия – пользовательский интерфейс, служба сервисов и передачи данных между приложениями и уровень хранения и обработки данных.

Нижний уровень хранения данных обеспечивается работой СУБД PostgreSQL. Стандартные средства языка SQL с помощью запросов средствами WEB интерфейса реализуют передачу данных. Подготовленные блоки информации администратором базы данных в пакетном режиме передаются в базу.



Рисунок 1.1. Логическая структура базы данных по геохимии вулканических пород

Службное обслуживание базы и согласование данных также проводится с административными правами. Особенностью, использованной СУБД является возможность применения пространственных функций PostGis, поддерживающих ряд операций с пространственными объектами. Хотя основная нагрузка на хранение карт и хранение легенды к картам ложится на СУБД Mapserver. Третьим блоком на этом уровне является хранимые шаблоны легенд и документов.

На следующем уровне (служб и приложений) Рис.1.3. отображена область активности служб передачи данных. Если релятивистская база данных пользуется протоколами http, для передачи запросов с помощью языка PHP, то картографические службы доставки данных пользуются специализированными протоколами WSDL/SOAP, WMS (протокол получения изображений) и WXS (протокол передачи атрибутивной информации) по слоям карт.

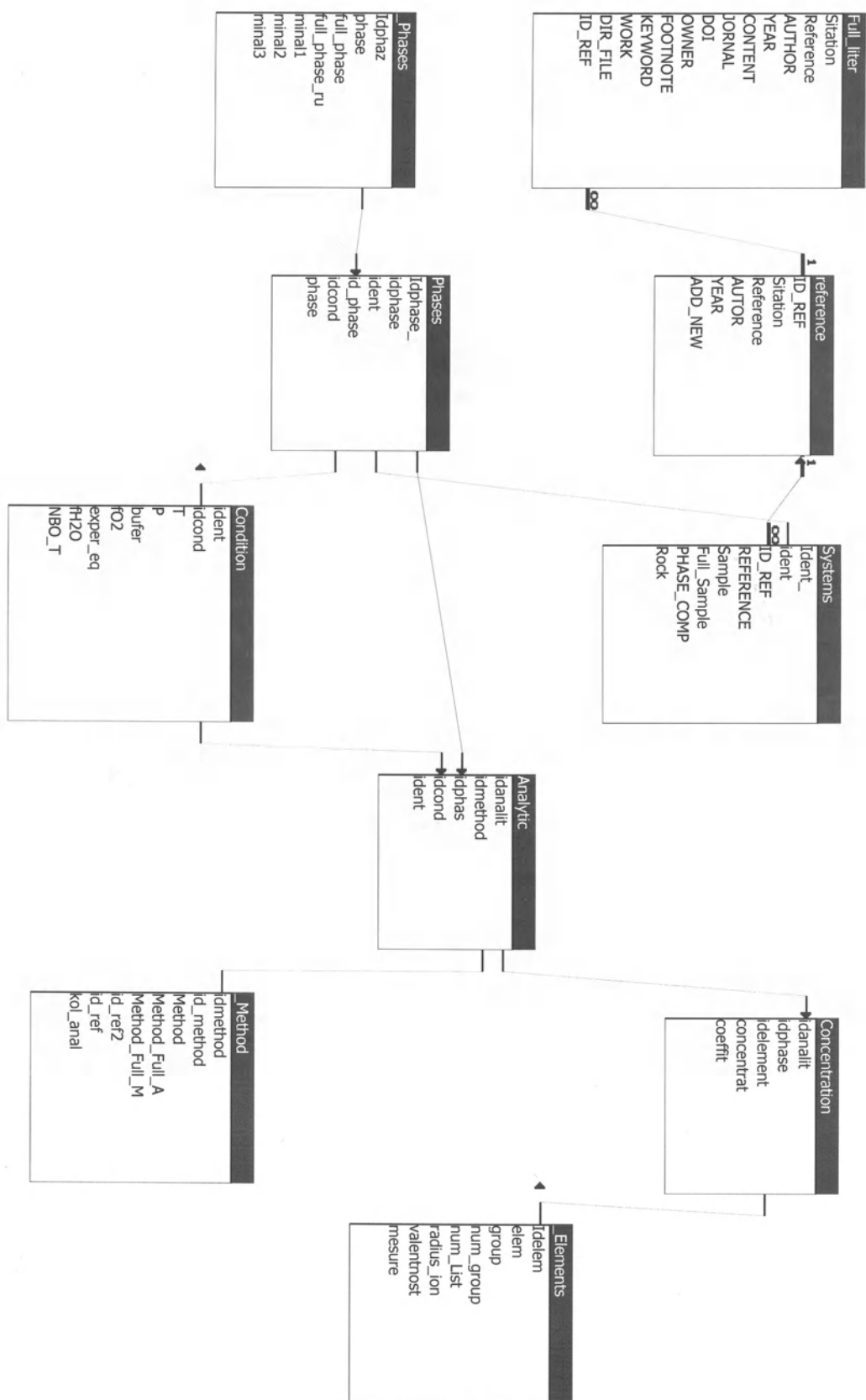


Рисунок 1.2. Структура данных базы GIM, реализованная в СУБД ACCESS.

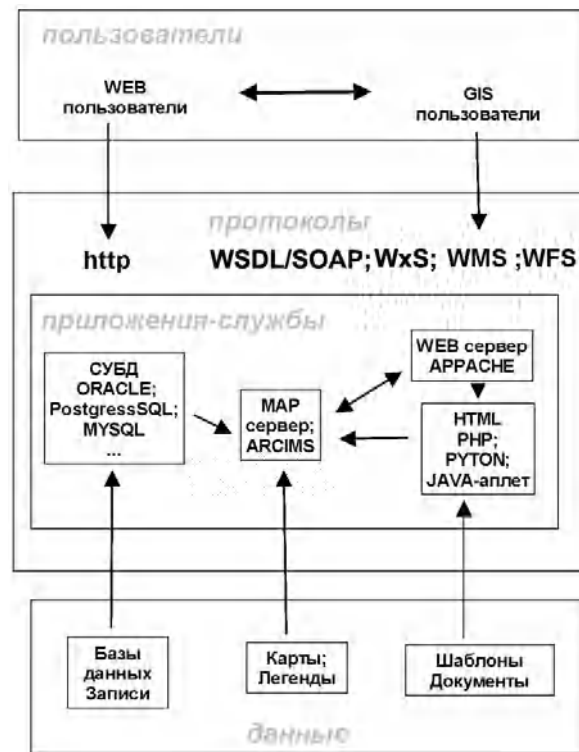


Рисунок 1.3. Схема взаимодействия Интернет протоколов, процессов и служб передачи данных реализованная на портале <http://earth.jssc.ru/gim.html>.

Приложением, реализующим доступ к этим протоколам, является JAVA апплет. В настоящее время в свободном доступе существует ряд реализаций таких апплетов. Например, широко известен апплет, разработанный в GOOGLE Earth. На этом же логическом уровне работает службы WEB сервера (Apache), обеспечивающие обработку запросов драйверов и взаимодействия с ГИС серверами WMS, WFS.

Технология публикации и работы с картографической информацией в Интернете основана на стандарте Open Geospatial Consortium (OGC), которым был предложен свой стандарт web-сервисов, реализованный на языке ArcXML – специальном диалекте языка расширяемой разметки XML.

Из многочисленных сервисов, описываемых стандартами OGC, можно выделить два основных – Web Map Service (WMS) – служба Интернет - картографии и Web Feature Service (WFS) – служба запросов и совместной работы над картографической информацией. Был использован один из наиболее распространенных в мире пакетов Mapserver v.4.8. с открытыми исходными кодами, разработанный в Университете Миннесоты.

Существующие ГИС-пользователи посредством протокола WMS или WFS обращаются к серверу карт (Mapserver v.4.8.), который обрабатывает информацию о слое карты, хранящуюся на сервере в виде файлов или таблицы в базе данных под управлением СУБД PostgreSQL. Запрос пользователя через CGI-интерфейс, или через интерфейс одного из транслируемых языков (например, PHP), поддерживаемых WEB-сервером, переводиться на

язык запросов к `mapserver`, а получаемый ответ пересылается обратно клиенту. В зависимости от программы, отправившей запрос, результат может быть отображен либо в WEB-браузере клиента, либо в специализированной программе (апплете). Эта программа не обладает функциональными возможностями полноценной GIS-системы, но может получать различные слои карт, а также дополнительную информацию, необходимую для обработки полученных изображений в том виде, в каком это требуется пользователю. Подобная функциональность традиционно осуществляется через WEB-сервисы (то есть набор программных интерфейсов, к которым можно по стандартизированному расширению `http`-протокола обращаться и получать информацию с любой машины, подключенной к сети Интернет).

Объекты могут быть заданы в виде набора многоугольников, линий или точек. С каждым объектом векторной карты, может быть связано произвольное количество метаданных, которая используется при раскраске векторного слоя, а также может содержать интересующую пользователя информацию об объекте (Например, название данной местности, периметр/площадь объекта, данные о проводимых в данной местности измерениях и т.д.) Одним из достоинств `mapserver` является его модульная архитектура.

Функциональное ядро написано таким образом, что к нему можно подключать разнообразные источники данных и модули растеризации полученной информации. В стандартный набор источников картографической информации входят: растровые изображения, `shp`-файлы, OGC, WMS и WFS сервисы, картографическое расширение базы данных PostgreSQL PostGIS. Также такая четырех модульная система позволяет легко писать интерфейсные библиотеки для различных интерпретируемых языков программирования, таких, например, как PHP и Python.

Карта, доставляемая пользователю, состоит из нескольких слоев. Каждый слой состоит из растрового или векторного изображения, и правил отображения, из которых впоследствии может быть сформирована легенда для данной карты. Основным объектом, с которым работает ядро `mapserver`, является картографический проект, представленный в адресном пространстве `mapserver` структурой `map_obj`.

В этом объекте содержатся основные свойства растеризуемой карты (например, такие как размер, глубина цвета, выходной формат, масштаб, а также проекция, в которой карта должна отображаться), и ссылки на другие объекты. Всякий проект должен содержать один или несколько слоев. Слои растеризуются в том порядке, в каком они перечислены в проекте. Для каждого слоя определен тип и ссылка на источник данных (файл, база данных или другой OGC-совместимый сервер). Слои могут быть объединены в группы, что очень часто используется при формировании легенды, а также для совершения коллективных операций над несколькими слоями одновременно. Если слой содержит растровую информацию, то после масштабирования

и кадрирования она просто будет скопирована в выходное изображение. Если же слой содержит векторную информацию, и проекция слоя отличается от проекции проекта, то векторное изображение будет перепроецировано и лишь затем растеризовано в соответствии с правилами, существующими для этого слоя. Так как векторный слой не содержит информации о цвете, эта информация должна быть задана в картографическом проекте. Для этого все векторные объекты, содержащиеся в слое, разбиваются на несколько классов. Разбиение на классы обычно происходит по значению (или диапазону значений) одного из атрибутов, связанных с каждым векторным объектом. В более сложных случаях, для каждого класса задается специальное правило, определяющее принадлежность векторного объекта к классу. Эти правила состоят из булевых операций сравнения атрибутов векторных объектов с константами или другими объектами, над которыми производятся простейшие логические операции. Каждый класс содержит одно или несколько правил растеризации объектов данного класса, называемых стилями. Стиль содержит информацию о цвете, толщине линий, а также ссылку на специальный объект, называемый символом, который используется при сложной заливке. Mapserver может читать картографические проекты из специально сформированного текстового файла, обычно имеющего расширение `map`. Каждый объект начинается специальным ключевым словом, описывающим данный объект, и заканчивается ключевым словом `END`. Между ключевым словом, описывающим объект, и ключевым словом конца, могут быть заданы атрибуты этого объекта, или объекты, иерархически подчиненные текущему. В вершине дерева иерархии объектов всегда находится объект, описывающий картографический проект, начинающийся с ключевого слова `MAP`. Каждый слой, начинается с ключевого слова `LAYER`, и содержит атрибуты `DATA` и `TYPE`, описывающие источник данных и тип данного слоя. Каждый векторный слой, должен содержать, по меньшей мере, один класс, для того, чтобы иметь результаты растеризации отличные от тривиальных. Таким образом, простейшая карта будет описываться следующим файлом:

```
MAP
NAME EXAMPLE
STATUS ON
SIZE 800 600
UNITS DD
EXTENDS -180 -90 180 90
LAYER
NAME Layer1
TYPE line
DATA layer1.shp
STATUS ON
CLASS
NAME line
STYLE
COLOR 255 0 0
END
```

END # OF CLASS
END # OF LAYER
END # OF MAP

На рисунках 1.4-1.5 приведена карта мирового океана, привязанная к базе данных GIM. Треугольники являются графическим объектом точек опробования соответствующих записям с химическими анализами внутриплитных вулканитов. Дополнительным слоем желтым на Рис.1.4 и коричневым на Рис.1.5 нанесены области внутриплитного магматизма – области океанических островов, архипелагов, подводных поднятий хребтов и линейных цепей подводных гор. На этих рисунках показан пример реализации добавления на готовую карту (геологический ГИС глобус, <http://www.sgm.ru> разработанный коллективом ГГМ РАН под руководством Ряхровского В. М. на основе Тектонической карты мира М 1:10000000 ред. Зоненшайн, 1995) нового авторского слоя картографической информации. На рис.1.5 показан пример пользовательского интерфейса для выбора информации. Возле левого верхнего угла карты видны кнопки основных инструментов операций с картой. Сверху – вниз: масштабирование, передвижение по карте, выбор атрибутивной информации к объекту (i). Справа раскрыто подменю выбора слоев карты. Следует отметить, что работа со слоями в основном отрабатывалась на проекте по вулканизму о-ва Тенериф, где можно более полно посмотреть возможности подключения и комбинации разных слоев карты (<http://earth.jscc.ru/tenerif>).

Отдельной проблемой при публикации карт в Интернет являлось преобразование информации о раскраске карты. Большинство опубликованных на данный момент на Портале карт было создано, когда Интернет GIS системы еще не получили широкого распространения.

Правила раскраски карт хранились в формате, воспринимаемым коммерческий клиентским GIS приложением ESRI ArcView. ArcView версии 3.2 для хранения легенды слоя использует avl- файлы, структурно представляющие из себя корректное определение вложенного списка, записанное в формате, поддерживаемом функциональными языками, такими как Lisp или Schema.

Стиль каждого класса слоя задавался отдельно, без использования общей таблицы символов или шрифтов. С одной стороны, это давало разработчикам гибкость при изменении правил закраски для каждого стиля, но с другой – делало этот формат слишком громоздким и требующим существенных вычислительных мощностей при растеризации. Если обработки одного запроса занимает несколько секунд – это допустимо для клиентского приложения, но неприемлемо для серверного, так как серверу зачастую необходимо обрабатывать 10-15 запросов одновременно от разных пользователей.

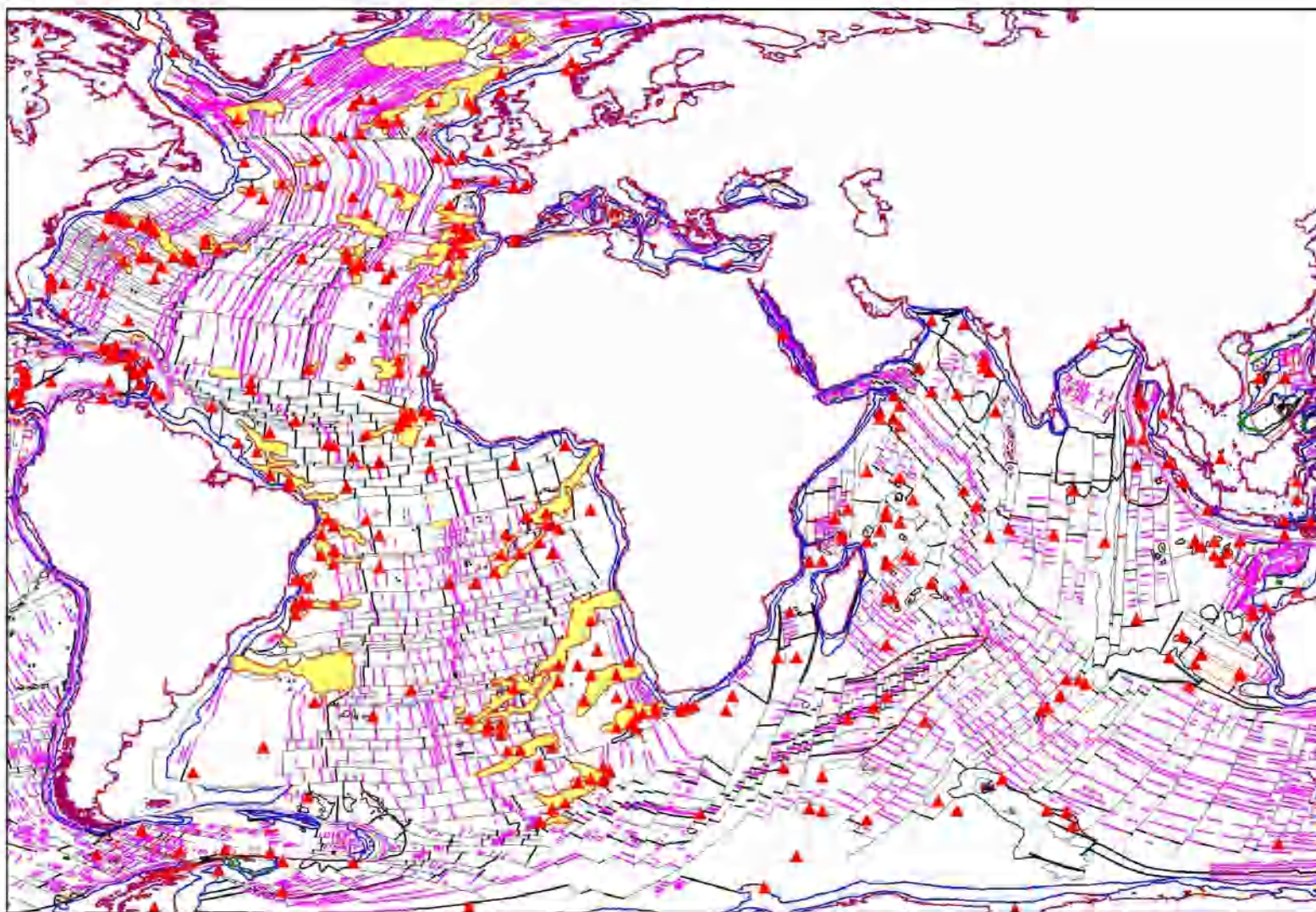


Рисунок 1.4. Локализация проявлений внутриплитного магматизма из базы данных GIM. Красные треугольники – подводные горы. Желтые полигоны – области активности внутриплитного магматизма, архипелаги, поднятия и цепи подводных гор.

Digital Earth RAS project/Geology section - Oceanic intraplate alkaline region on Atlantic ocean - Mozilla Firefox

File Edit View History Bookmarks Tools Help

http://earth.jssc.ru/gim/

Most Visited Advanced Search Customize Links DC++ DCHublist.com... Free Hotmail Windows Marketplace Windows Media Windows

aaalex06@inbox.ru: экспери... Digital Earth RAS project/... Digital Earth RAS project/Geol... DB GIM Query: Results

Geology section of Digital Earth RAS project

Eng Rus

About project About system Participants Maps Databases Software Links

Geodynamical globus Vulcanology of Tenerif island Geological Map of Russia Super Deposits

Oceanic intraplate alkaline region on Atlantic ocean

Layers

- structure boundary and faults in ocean
- region of the hot spot and hot line track
- Point of sample localites from GIM database

0 370 740 1110 1480 km

0 600 1200 1800 2400 km

Done

Пуск EN 18:47 04.03.2010

Рисунок 1.5. Копия экранного интерфейса базы данных GIM реализованная на портале <http://earth.jssc.ru/gim/?lang=ru>



Рисунок 1.6. Копия регистрационного свидетельства на разработанную базу данных GIM (geochemistry intraplate magmatism)

Как уже упоминалось выше, основной задачей mapserver является растеризация картографических данных, а также обеспечение совместного доступа как этим данным через WFS-сервис. Но помимо этого можно настроить mapserver для работы с конечным пользователем через web-клиент. В настоящее время представление геологических карт в Интернете не стандартизировано, хотя в картографии такие стандарты имеются. Эта задача ближайшего будущего и ряд работ [Helly et al., 2003; Staudigel et al., 2003] посвящен этому вопросу. Можно упомянуть стандарт на раскраску согласно RGB схеме стратиграфической шкалы [Ogg & Gradstein, 2005; Ogg, 2004].

В настоящее время в базе данных собрана информация примерно по 500 проявлениям внутриплитного магматизма Атлантического и Индийского океана. Количество записей с химическими анализами минералов, интрузивных пород составляет более 30 тысяч. Количество обработанных литературных ссылок составляет около 1636 наименований.

База данных реализована на СУБД PostgreSQL. ГИС-проекты первоначально разработанные на ARC/INFO v 9.0 на локальном рабочем месте, преобразовывались в тиф-файлы и публиковались с помощью программы Mapserver. В отличие от рассмотренных выше мировых баз данных по данной тематике в GIM полностью реализована технология поддержки электронных карт. В России данная разработка является первой, которая использует GIS-WEB технологии. На данную базу в 2006г. получено свидетельство в государственном регистре баз данных №10720 (Рис.1.6.).

1.5. Анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма

Огромное количество данных, собранных и систематизированных в базе данных GIM по геохимии продуктов внутриплитного магматизма Атлантического океана, позволяет проанализировать поведение породообразующих и редких элементов при эволюции магм этого типа от начальных, мантийных этапов генерации магм до формирования заключительных высокодифференцированных расплавов. Эта работа была выполнена для Атлантического океана [Когарко и др., 2002, Когарко & Асавин 2007, Асавин & Когарко 2009]. Предварительно была проведена статистическая обработка всей совокупности данных. В результате этой работы были выделены граничные классы пород по степени дифференциации. Частотное распределение главных компонентов – SiO₂, MgO представлено на рис 1.7., 1.8.

Наиболее интересно распределения кремния и магния. На гистограмме кремния выделяется ассиметричный пик в интервале 47-50% и затем практически равномерная встречаемость дифференциатов от 52 до 70% SiO₂. Более мелкий максимум отмечен на гистограмме в районе 59-62%, то есть выделяется пик составов близких к фонолитовой эвтектики, и в области менее дифференцированных расплавов локальный максимум на 42-45 процентов SiO₂, близкий к слабо дифференцированным породам.

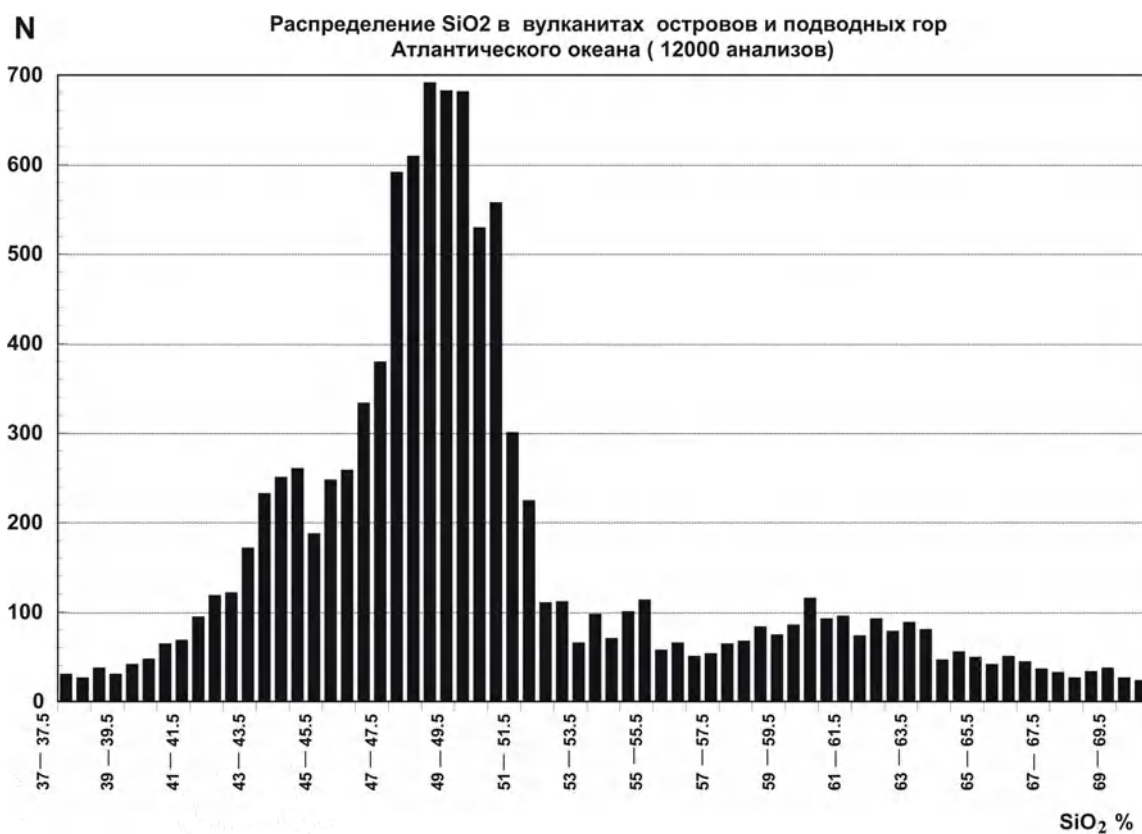


Рис 1.7. Гистограмма распределения кремнезема в продуктах внутриплитного магматизма.

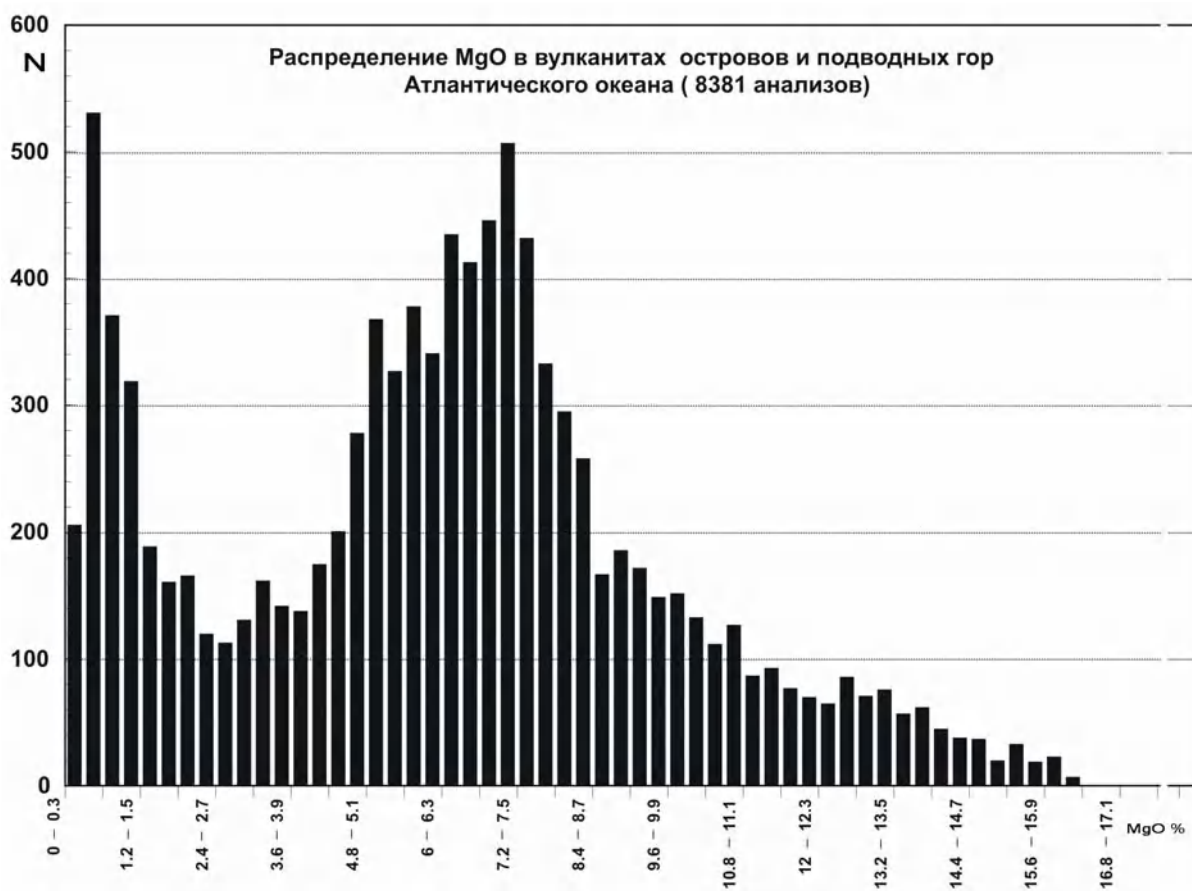


Рисунок 1.8. Гистограмма распределения магния в продуктах внутриплитного магматизма

Следует подчеркнуть, что глобального бимодального распределения для кремнезема, известного в литературе как «разрыв Дэйли», не выявлено, на его месте в районе 44% имеется очень небольшой минимум. Анализ диаграммы для магния, напротив, выявил бимодальность распределения этого элемента в продуктах внутриплитного щелочного магматизма. Первый мощный максимум примерно на 7% MgO и второй на 0.5%. Интерпретация второго максимума достаточно очевидна – это следствие резкого обеднения расплавов магнием в процессе дифференциации, все крайние дифференциаты и породы средних этапов (трахиандезиты и трахибазальты) с низким содержанием магния формируют этот максимум. Процесс обеднения расплавов магнием отражает левая ветвь пика на гистограмме, а правая, более пологая ветвь отражает многообразие выплавляющихся мантийных выплавок с различной степенью плавления. Если эта интерпретация верна, то пиковое содержание является граничным значением, отделяющим первичные выплавки из мантии и дифференцирующие расплавы. На рисунке хорошо видно, что главный максимум частот встречаемости вулканитов отвечает величинам 6.8% MgO. Именно это значение отвечает наиболее устойчивой ассоциации при формировании первичных магм. Собственно, «разрыв Дэйли», не выраженный на диаграмме кремния, хорошо выявлен на магнезиальной диаграмме. Минимум в интервале значений 3-1.5% MgO отражает незначительную распространенность пород средних этапов фракционирования, именно на это обстоятельство и указывал «разрыв Дэйли».

Аналитические возможности базы данных позволяют легко создать выборку по достаточно сложному алгоритму, в том числе, включающему пространственные признаки. Эти возможности были использованы для решения одной из наиболее фундаментальных проблем щелочного вулканизма - выявления закономерностей распространенности первичных расплавов и пространственных вариаций состава проявлений магматизма. Составы первичных магм могут отражать латеральную и вертикальную гетерогенность мантийного субстрата, первичную специализацию данного магматического центра на редкие элементы. Задача выделения петрохимических провинций затрудняется тем, что в сложных и многостадийных процессах эволюции первичных выплавок происходит значительное изменение исходного состава расплавов. Практически сразу при отделении расплава от мантийного субстрата его состав меняется, и на поверхность поступают магмы, значительно отличающиеся от первичных магм. Поэтому для решения данной задачи из общей выборки по составам расплавов необходимо выделить составы наиболее близкие к первичным.

Первичные расплавы характеризуются высокими магнезиальными числами $Mg/(Mg+Fe) = 0.7-0.8$, значительным содержанием никеля и являются жидкостями, равновесными с оливином мантии в области высоких температур и давлений [Green & Ringwood, 1967]. Выборка из созданной базы данных была получена, ориентируясь на указанные параметры.

Для дальнейшего анализа были отобраны только высокомагнезиальные составы пород океанических островов и подводных гор, с интервалом содержаний MgO от 6.8 до 24 процентов

и представляющих котектические жидкости, насыщенные, в основном, только в отношении оливина. Выбранный интервал по содержанию MgO был обоснован проведенными статистическими исследованиями.

Достаточно большая выборка позволяет надежно охарактеризовать как соотношение типов первичных расплавов, так и их средние составы, представленные ниже. Хотя из таблицы 1.3 видно, что изменения химического состава в пределах каждой группы достаточно велики, расчет статистического среднего для большинства элементов попадает в три-четыре сигмы среднеквадратичного отклонения для условий нормального распределения.

Данные по составу первичных магм представлены на рис 1.9. Это классификационная диаграмма «сумма щелочей – кремнезем», предложенная профессором М. Ле Ба (Лидский университет), рекомендована Международной Ассоциацией по Номенклатуре Горных Пород [Le Bas & Streckeisen, 1991; Классификация магматических... 1997; Андреева и др., 1985]. На диаграмме точки первичных магм попадают, в основном, в четыре поля: фойдиты, пикробазальты-пикриты, тефриты-базаниты, базальты.

Таблица 1.3. Средние составы и интервалы содержаний главных компонентов в первичных расплавах Атлантического океана.

Окислы	Фойдит (306) ¹	Пикрит (151)	базаниты-нефелиниты (892)	щелочные оливиновые базальты (714)	Толейты (1870)
	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)
SiO ₂	38.74 (29.07-40.99)	43.48 (41.2-45)	43.14 (41-46.9)	46.77 (45.07-50.42)	49.08 (45-52.95)
TiO ₂	3.77 (0.09-7.23)	2.37 (0.04-5.07)	3.22 (0.05-7.42)	2.58 (0.77-4.72)	1.51 (0-9.7)
Al ₂ O ₃	11.2 (0-18.97)	12.41 (4.97-26.92)	12.89 (2.58-18.9)	13.53 (3.96-19.56)	14.31 (0.97-25.26)
Fe ₂ O ₃	5.95 (0-17.42)	6.11 (0-15.21)	5.82 (0-16.2)	5.18 (0.62-55)	5.13 (0-15.79)
FeO	8.08 (1-15.28)	7.4 (2.1-11.44)	7.86 (1.23-12.78)	8 (0-14)	7.37 (0-12)
MnO	0.21 (0-0.82)	0.17 (0-0.32)	0.18 (0-0.49)	0.18 (0-1.53)	0.15 (0-1.21)
MgO	12.78 (7.04-23.71)	12.55 (7-23.53)	10.64 (7-23.92)	9.87 (7-19.65)	9.08 (7-22.32)
CaO	12.49 (0-22.08)	12.27 (4.22-23.63)	11.1 (0.01-15.87)	10.44 (7.08-14.74)	12.33 (0.37-23.65)
Na ₂ O	2.67 (0.03-8.5)	1.54 (0.12-3)	3.09 (0.59-17)	2.78 (1.43-4.41)	2.13 (0.02-3.71)
K ₂ O	1.28 (0.03-10.27)	0.51 (0-1.28)	1.37 (0.36-8.72)	1.12 (0-2.80)	0.24 (0-2.05)
P ₂ O ₅	1.04 (0-3.33)	0.36 (0-1.17)	0.87 (0.04-1.86)	0.68 (0-0.97)	0.17 (0-1.4)

1 – в скобках количество образцов в выборке

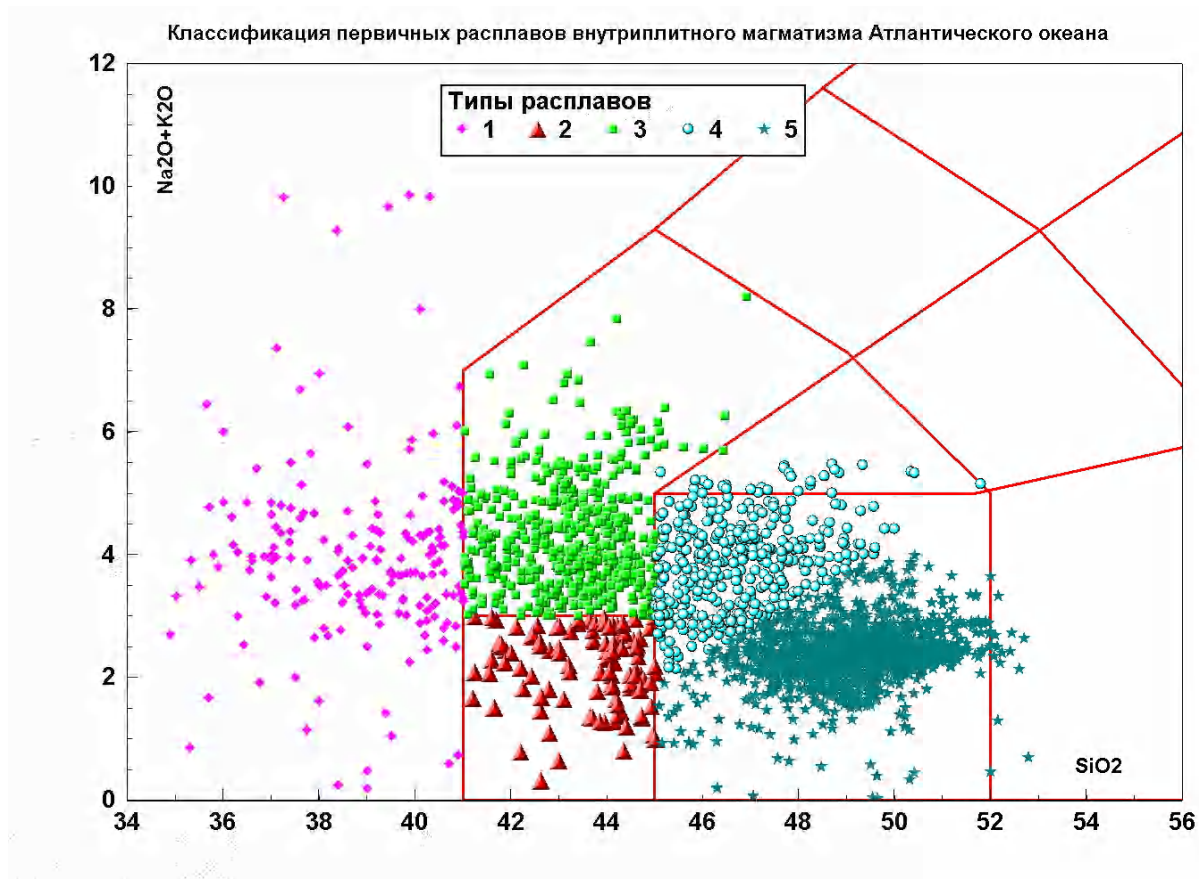


Рисунок 1.9. Классификация по выборке первичных расплавов 1- фойдит, 2- пикрит, 3 –базанит, 4- щелочной оливиновый базальт, 5 – толеит.

Кроме того, среди базальтов были выделены две группы, граница между которыми проходит по линии Макдональда и Кацуры раздела пород нормальной щелочности и субщелочных пород [Macdonald, 1974; Андреева и др., 1985]. Таким образом, среди первичных составов выделено пять петрохимических типов магм:

Фойдиты – низко кремнеземистые (41% SiO₂) породы, часто с высоким содержанием щелочей и нормативного нефелина (до 15%).

Пикробазальты - для них, наряду с высоким содержанием MgO, характерны низкие значения нормативного нефелина (около 5%), очень редко отмечалось кварц нормативные составы, велики вариации концентраций MgO и нормативного нефелина

Базаниты-тефриты - наиболее представительная группа, отличается от предыдущей по уровню содержания суммы щелочей - около 6-8%. Наряду с высоким содержанием MgO характерно высокое содержание нормативного нефелина, часто наблюдается модальный нефелин или другие фельдшпатоиды. В этой группе очень сильно варьируют содержания щелочей. При относительно узком интервале содержаний SiO₂ (41- 45%), для этих пород характерны очень сильные вариации по остальным компонентам – MgO, Na₂O, K₂O.

Щелочные оливиновые базальты - выделены в пределах поля базальтов на диаграмме, как породы, содержащие нормативный нефелин. Линия раздела примерно отвечает границе между нефелиннормативными и кварцнормативными породами (граница Мак Дональда – Кацуры).

Базальты нормальной щелочности - толеиты. Необходимо отметить, что доля этих пород в выборке достаточно велика. По составу это толеитовые базальты, часто кварцнормативные или с очень низким содержанием нормативного нефелина. Однако эти породы нельзя отнести к типичным толеитам (MORB) океанического дна. Поле пород располагается на границах между магмами толеитовых составов, субщелочными и щелочными вулканитами, развитыми на океанических и подводных горах.

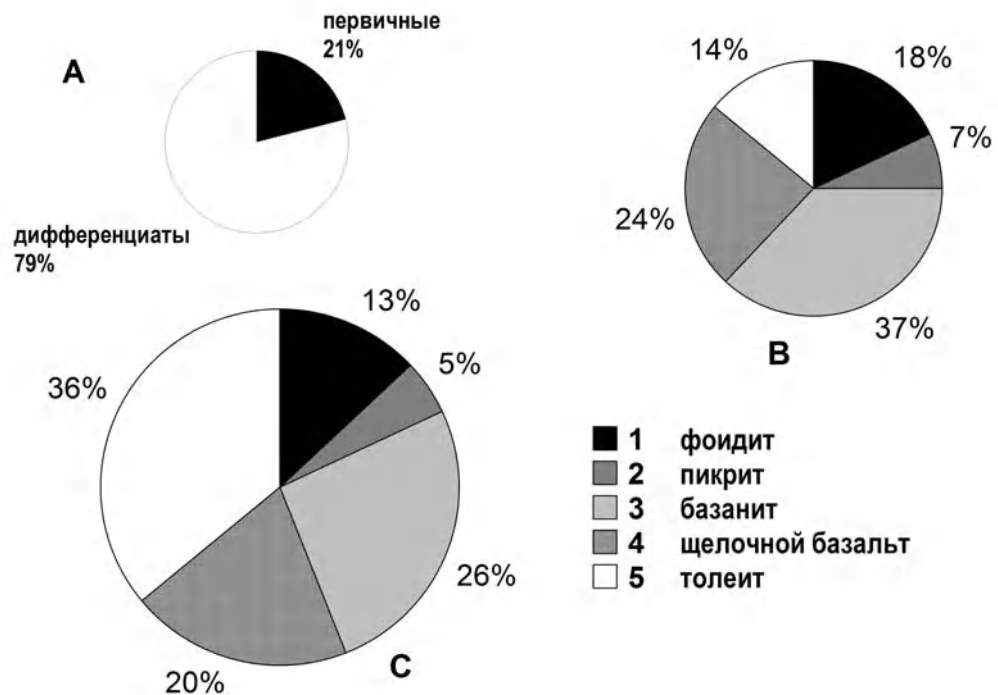


Рисунок 1.10. Диаграммы распространенности различных типов вулканитов Атлантики. А – соотношение первичных расплавов и дифференциатов; В – соотношение без учета анализов по Исландии; С – соотношение типов первичных расплавов с учетом анализов по Исландии

Необходимо подчеркнуть, что несмотря на высокое содержание магния, статистический центр этого поля смещен в сторону более кислых составов, и несколько точек даже попадают в поле андезибазальтов (более 52 % SiO₂).

Следует подчеркнуть, что и здесь, и в дальнейших рассуждениях о распространенности различных типов пород, было использовано принципиальное допущение о равномерном опробовании проявлений внутриплитного вулканизма. Однако в силу труднодоступности и разной степени изученности проявлений (а особенно подводных гор) это, конечно, не так. Например, на Рис.1.10, представлено соотношение различных типов вулканитов, с учетом

анализов по Исландии (рисунок 1.10.В) и без них (рисунок 1.10.С). Видно, что хорошая изученность Исландии и большое количество анализов толеитов из этого региона изменяет долю толеитов в общей выборке по Атлантическому океану больше чем на 10%.

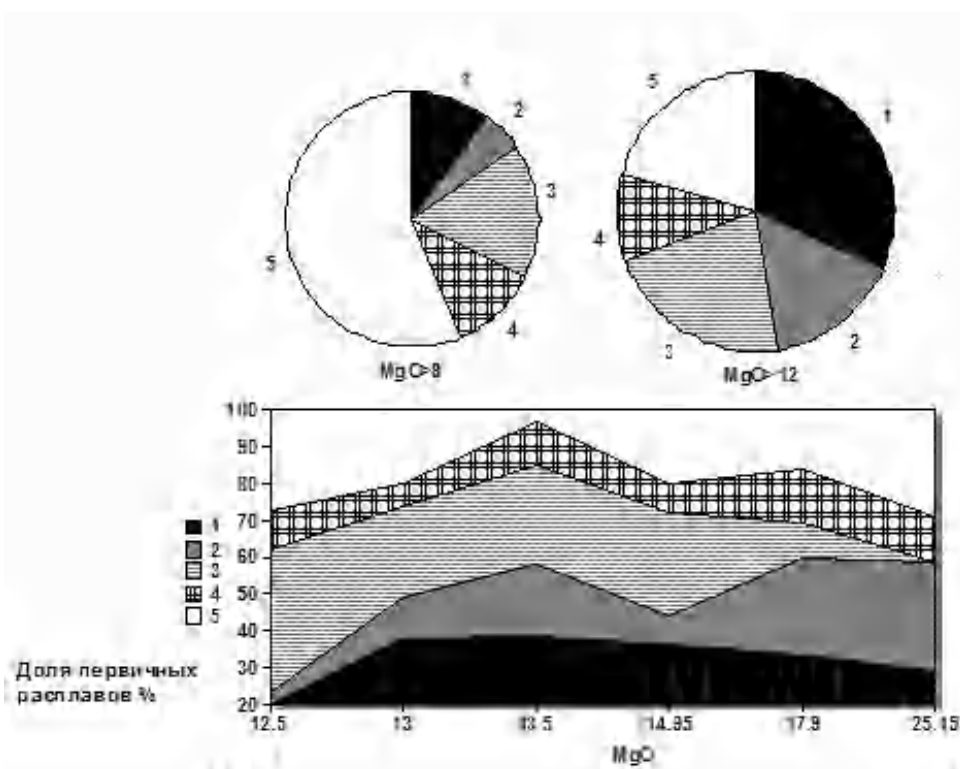


Рисунок 1.11 Изменение распространенности различных типов первичных расплавов в зависимости от их магниальности (условные обозначения типов пород как на рис.1.8).

Принципиально новым результатом, который удалось доказать нам в процессе работы, является отсутствие прямых корреляций между магниальностью первичных расплавов и уровнем щелочности. Предыдущие исследователи внутриплитного магматизма океанических регионов и других зон активизации обычно увязывали уровень щелочности расплавов со степенью плавления мантийного субстрата.

Наиболее щелочные обогащенные некогерентными элементами расплавы рассматривались как продукт малых степеней плавления, а более магниальные толеитовые или щелочнобазальтовые как выплавки, полученные при больших степенях плавления. Выделенные пять типов первичных расплавов отличаются, главным образом, по уровню щелочности, но при этом интервалы содержаний магния или индекс магниальности перекрывается (рисунок 1.11). Парадоксально, что при этом на одном и том же проявлении (острове или подводном вулкане) может присутствовать несколько разных типов первичных магм и, хотя их соотношения для каждого проявления индивидуально, но сам факт подчеркивает, что их генерация происходила за счет единого процесса. На рисунке 1.11 приведена встречаемость разных типов первичных расплавов в зависимости от содержания в них магния. Например, для щелочных оливиновых базальтов распространенность составов с

разным содержанием магния одинакова, а для толеитовых и пикритовых наблюдается бимодальность. Очень мало базанитовых составов с содержанием магния выше 18%, а для составов от 7 до 8 % резко преобладает толеитовый тип первичных магм. Фоидитовые расплавы в основном содержат более 13% магния, а при более низких содержаниях их встречаемость резко падает.

Одной из наиболее важных характеристик, отличающих внутриплитный магматизм от всего разнообразия вулканизма Земли, является его высокая щелочность. Процентное соотношение различных типов первичных расплавов представлено на рис 1.10, 1.11. Первичные, высоко щелочные составы первого (фоидиты) и третьего типов (щелочные базальты) и базаниты составляют около 50% от общего числа первичных магм. Это доказывает, что внутриплитный магматизм носит щелочной характер и коренным образом отличается от толеитового магматизма океанического дна. Еще более выражено преобладание щелочных разновидностей, если будет исключено проявление магматизма на о-ве Исландия. Этот уникальный регион, один из наиболее изученных, расположен на оси Срединно-Атлантического хребта и представляет собой регион классического развития толеитового магматизма. Поэтому статистически его вклад в выборку очень велик и, поэтому искусственно сдвигает ее в сторону толеитового магматизма.

Поэтому особенно интересно было оценить распределение суммы щелочей и особенно натрий-калиевого отношения. Гистограмма величины Na/K отношения представлена на рис 1.12. Общая форма гистограммы суммы щелочей напоминает распределение кремния. Имеется резко выраженный асимметричный пик и пологая, осложненная локальным максимумом (около 2%), левая ветка и крутая ветка справа, за которой следует равномерное распределение от 6 и более процентов суммы щелочей. Более интересные результаты получены при анализе соотношения щелочей. В целом для мантии приводится значение Na/K отношения 12.4 [McDonough & Sun, 1995]. В то время как из диаграммы видно, что основные составы сдвинуты в калиевую область. Среднее значение для малодифференцированных расплавов в шесть раз ниже мантийного.

Это наблюдение достаточно хорошо объясняется для дифференцированных продуктов эволюции щелочных магм. На начальных и средних этапах в основном кристаллизуются фазы, содержащие натрий, а не калий (моноклинные пироксены, плагиоклазы); Na/K отношение сильно уменьшается до тех пор, пока не начнет кристаллизоваться калиевый полевой шпат или в водонасыщенных условиях - керсутит.

Вместе с тем существует ряд высокомагнезиальных (более 12%) расплавов, для которых трудно предполагать низкую степень плавления, одновременно характеризующихся низким Na/K отношением, иногда даже менее 1. Таким образом, наиболее вероятным объяснением

остается формирование внутриплитных щелочных расплавов в областях аномальной по составу мантии.

Анализ вариаций Na/K отношения в базальтах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавов [Когарко & Асавин 2009] выявил следующие закономерности. В целом, наиболее калиевыми являются фойдитовые расплавы, для них много проявлений с Na/K отношением меньше 1. Толеитовый магматизм наиболее натровый, однако, в отличие от толеитов MORB, существует много составов со значениями отношения ниже 12. В ряде образцов (около 10) отношение даже меньше 1. Базаниты и пикриты, несмотря на хорошо выраженный максимум, не имеют узкого интервала величины Na/K отношения.

Эти данные и отсутствие прямой корреляции между щелочностью и магнезиальностью противоречат предположению о том, что тип первичного расплава определяется только степенью частичного плавления и глубиной выплавления.

Очень интересным оказалось распределение в первичных расплавах Атлантики титана (рис. 1.13, 1.14). На гистограммах видно закономерное изменение содержаний титана в различных типах первичных расплавов. Гистограммы имеют достаточно широкий интервал содержаний титана, особенно для фойдитов, пикритов и базанитов.

Отмечается рост концентраций титана с увеличением щелочности первичных магматических расплавов. Однако, как и для щелочей прямой зависимости магнезиальности с содержанием титана и величинами Ti/Na, Ti/K отношений нет. В наиболее щелочных породах - фойдитах среднее содержание титана достигает 3.85%. Большое количество высокомагнезиальных щелочных расплавов обладают большими значениями TiO_2/Na_2O отношения (в мантии эта величина 0.6-0.7) и в значительно большей степени обогащены TiO_2 по сравнению с не щелочными магмами.

Привнос щелочей и титана в зоны глубинного магмаобразования, скорее всего, связан с мантийным метасоматозом. Многочисленные работы показывают, что титан активно переносится глубинными метасоматическими флюидами, раствор-расплавами, главным образом, щелочно-силикатного состава.

Такие минералы-концентраторы титана, встречающиеся в мантии, как рутил, армолокотит, ильменит, минералы линдслеитовой группы многими авторами рассматриваются в качестве главных метасоматических мантийных фаз [Zack et al., 2001; Menzies & Hawkesworth, 1987].

Среди первичных магм Атлантического океана выявлена группа (около 200 составов) высококальциевых пород, относящихся к породам фойдитовой группы. Содержания кальция в этих расплавах более 15%, а концентрации кремнезема чрезвычайно низкие - ниже 41%. Эти расплавы соответствуют критерию выделения ларнит - нормативных составов [Когарко, 1986] (рис. 1.15).

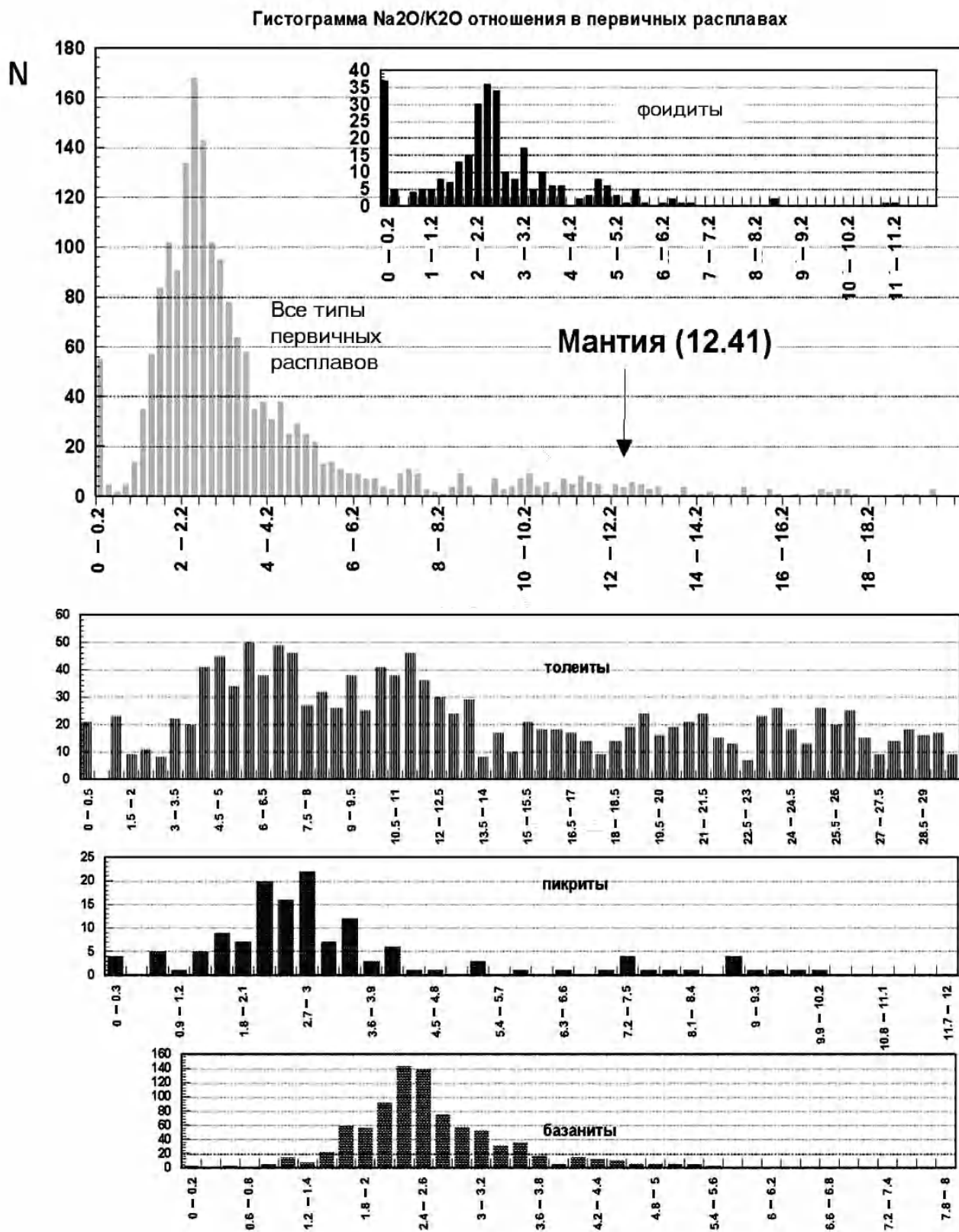


Рисунок 1.12. Гистограмма распределения отношения Na₂O/K₂O в продуктах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавах

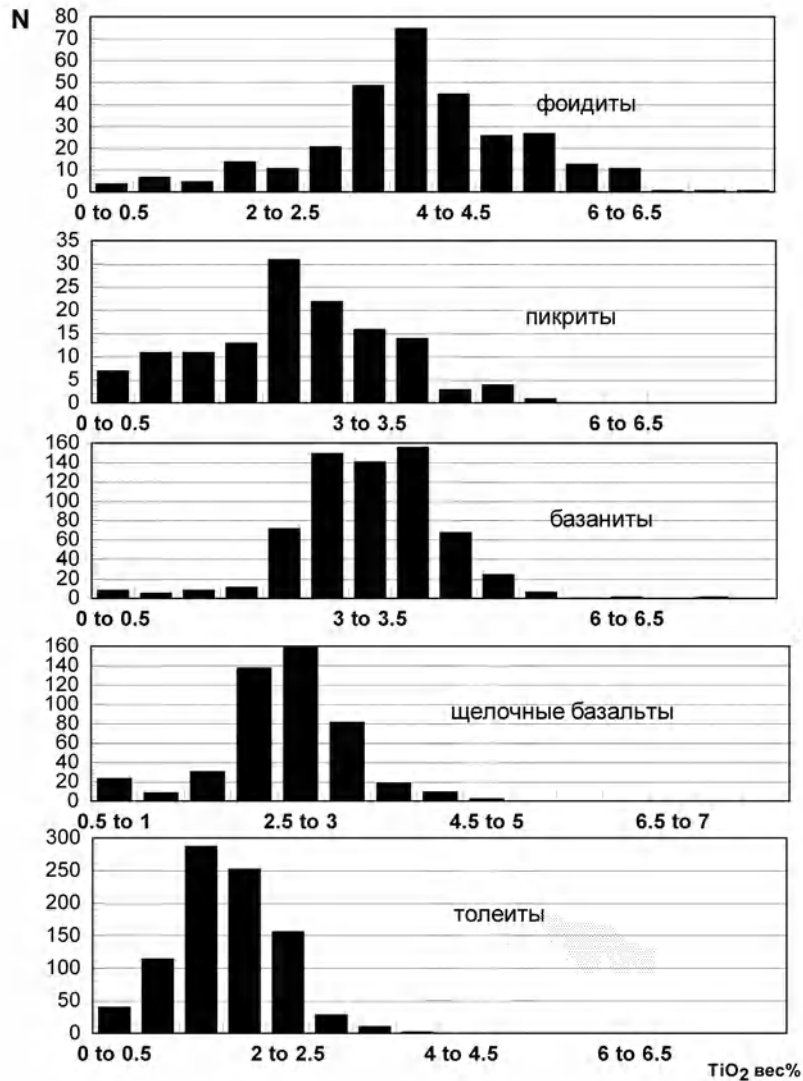


Рисунок 1.13. Гистограмма распределения TiO₂ в продуктах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавах

Эти породы представлены в основном оливиновыми (содержащими мелилит) нефелинитами. Несмотря на небольшое количество таких составов, они развиты во многих проявлениях внутриплитного вулканизма Атлантического океана: о-вах Зеленого Мыса, Канарском архипелаге, островах Мадейра, Фернандо де Норонья, Мартин Вас, Триндади, Селваген, Росс. Происхождение этих магм обычно тесно связывают с плавлением карбонатизированной мантии [Egglar & Mysen, 1976; Gee & Sack, 1988; Когарко & Грин, 1998; Kjarsgaard, 1998; Lee & Wyllie, 1998; Tatsumi et al., 1999; Markov et al., 2002], и поэтому их наличие является признаком проявления мантийного метасоматоза в зонах генерации магм.

Подводя итоги рассмотрения петрохимических характеристик щелочных вулканитов, близких к первичным магмам внутриплитного магматизма Атлантического океана, можно выделить основные положения, доказанные в результате проведенных исследований:

1. В качестве первичных расплавов могут быть выделены пять типов магм - фойдиты, базаниты, пикриты, щелочные оливиновые базальты, толеиты. Рассчитан их средний состав.

2. Для каждого из проявлений внутриплитного магматизма характерно присутствие нескольких из перечисленных типов расплавов.

3. Несмотря на высокую долю толеитового магматизма, в целом доля нефелиннормативных составов в вулканитах океанических островов и подводных гор составляет около половины от общего числа проявлений.

4. Установлено, что первичные расплавы данного типа магматизма характеризуются - высоким содержанием титана и Ti/Na , Ti/K отношения, существенным калиевым сдвигом относительно нормальных, мантийных источников, среди них присутствуют ларнитнормативные расплавы. Все это свидетельствует о существовании метасоматических явлений в процессе выплавления первичных щелочных расплавов

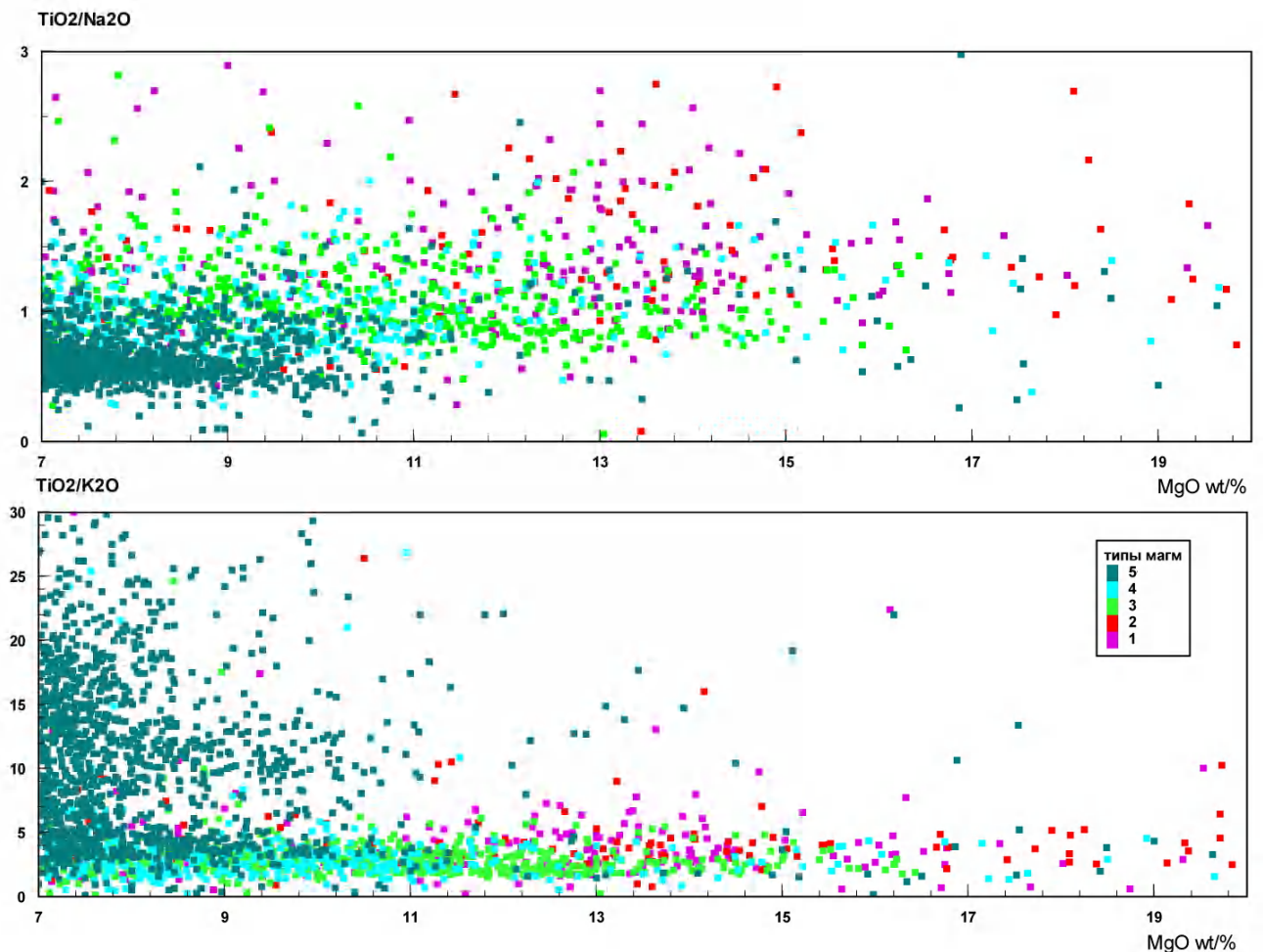


Рисунок 1.14. Распределения отношения TiO_2 к Na_2O и K_2O в продуктах внутриплитного магматизма и первичных расплавах (условные обозначения типов пород как на рис.1.9.).

5. Составы первичных расплавов имеют чрезвычайно широкий интервал щелочности, который не коррелируются с магниальностью.

6. Около 60% вулканитов на океанических островах являются продуктами длительной дифференциации первичных расплавов.

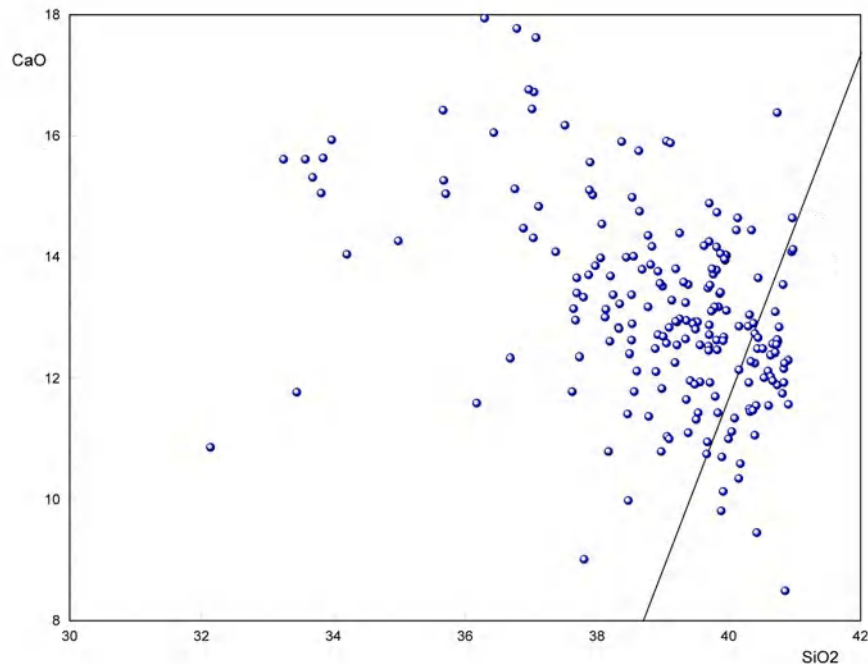


Рисунок 1.15. Составы высококальциевых пород первичных магм (ларнит нормативных). Линия на графике представляет собой дискриминационную линию, предложенную в работе [Когарко, 1986].

1.6. Петрохимическая зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана

Пользуясь возможностями ГИС-технологий разработанной системы, было исследовано пространственное распределение различных типов магм. Закономерности распространения этих типов в Атлантическом регионе будет посвящен данный раздел.

В предыдущей главе было показано, что анализ составов первичных расплавов заставляет нас прийти к предположению об аномальном составе мантийных источников. Возникает вопрос, а существуют ли закономерности пространственного распределения данных аномальных источников и связанных с этим геохимических особенностей внутриплитного магматизма?

Изучение химизма первичных расплавов позволяет говорить о достаточно сложном многокомпонентном составе первичных источников внутриплитного океанического магматизма. Пространственное распределение выделенных типов первичных расплавов на проявлениях представлено на рисунке 1.16. В каждой точке карты, где выявлены первичные расплавы, круговой диаграммой с раскраской согласно легенде - секторами представлено соотношение различных типов первичных магм. Размер значка диаграммы пропорционален общему количеству образцов, характеризующих данное проявление. Задача данной карты

является визуализация соотношений разных типов первичных расплавов в проявлениях внутриплитного магматизма Атлантики.

Границы провинций проведены по проявлениям вулканизма со сходным соотношением типов первичных магм. На Рис. 1.17, 1.18 представлены крупномасштабные карты петрохимической типизации магматизма в пределах крупных архипелагов

На первом этапе можно использовать допущение о равномерном опробовании проявлений вулканических центров и соответствия объемных характеристик вулканической активности и представительностью выборки проб первичных расплавов. Тогда можно использовать диаграммы данного типа для оценки усредненной характеристики химического состава данного вулканического центра. На карте выделяются регионы с устойчивыми ассоциациями определенных типов расплавов. Несмотря на большое разнообразие, можно предварительно выделить 8 петрохимических провинций первичных магм (Рис. 1.16), в которых статистически преобладают различные ассоциации выделенных петрохимических типов. Эти провинции можно более крупно объединить в пять зон:

1) Область северной части Атлантического океана (Исландия, Фарерские о-ва, о-в Ян Майн). Наиболее характерная черта - преобладание щелочных базальтов и толеитовых разновидностей (четвертый и пятый тип первичных магм). В ассоциациях с ними практически не встречаются фойдитовые магмы. Представители этого магматизма Исландия, о-в Ян Майен. В заметной степени представлен также пикритовый тип. На более южных подводных горах, связанных с трансформными разломами и расположенными в восточной части Атлантики подводными поднятиями, первичные расплавы представлены толеитовым типом.

2) Области западного побережья Африки, о-ва Зеленого Мыса, Канарский архипелаг, Камерунская линия (на Рис.1.16 в эту зону попадает 2 участка). Здесь широкий спектр типов, преимущественно преобладают магмы базанит-фойдитового и щелочно-базальтового типов. Крайне мал объем, или отсутствуют вообще, расплавы толеитового типа.

Отчетливая зональность прослеживается и для о-вов Канарского архипелага, однако она носит нелинейный характер (Рис. 1.18). Очень сходен с Канарским магматизмом, магматизм о-вов Зеленого Мыса, здесь также преобладают высоко щелочные расплавы первого и третьего типов. В пределах о-вов Зеленого мыса и Камерунской линии существует отчетливая зональность (рисунок 1.17, 1.18). Для восточных островов Зеленого мыса характерно преобладание фойдитовой группы с пикритами, а для западной группы (о-в Боавишта и Сал) преобладает ассоциация базанитов с фойдитами.

На Камерунской линии, при приближении к материку, ассоциация базанитового и фойдитового типа сменяется на ассоциацию щелочно-базальтового типов.

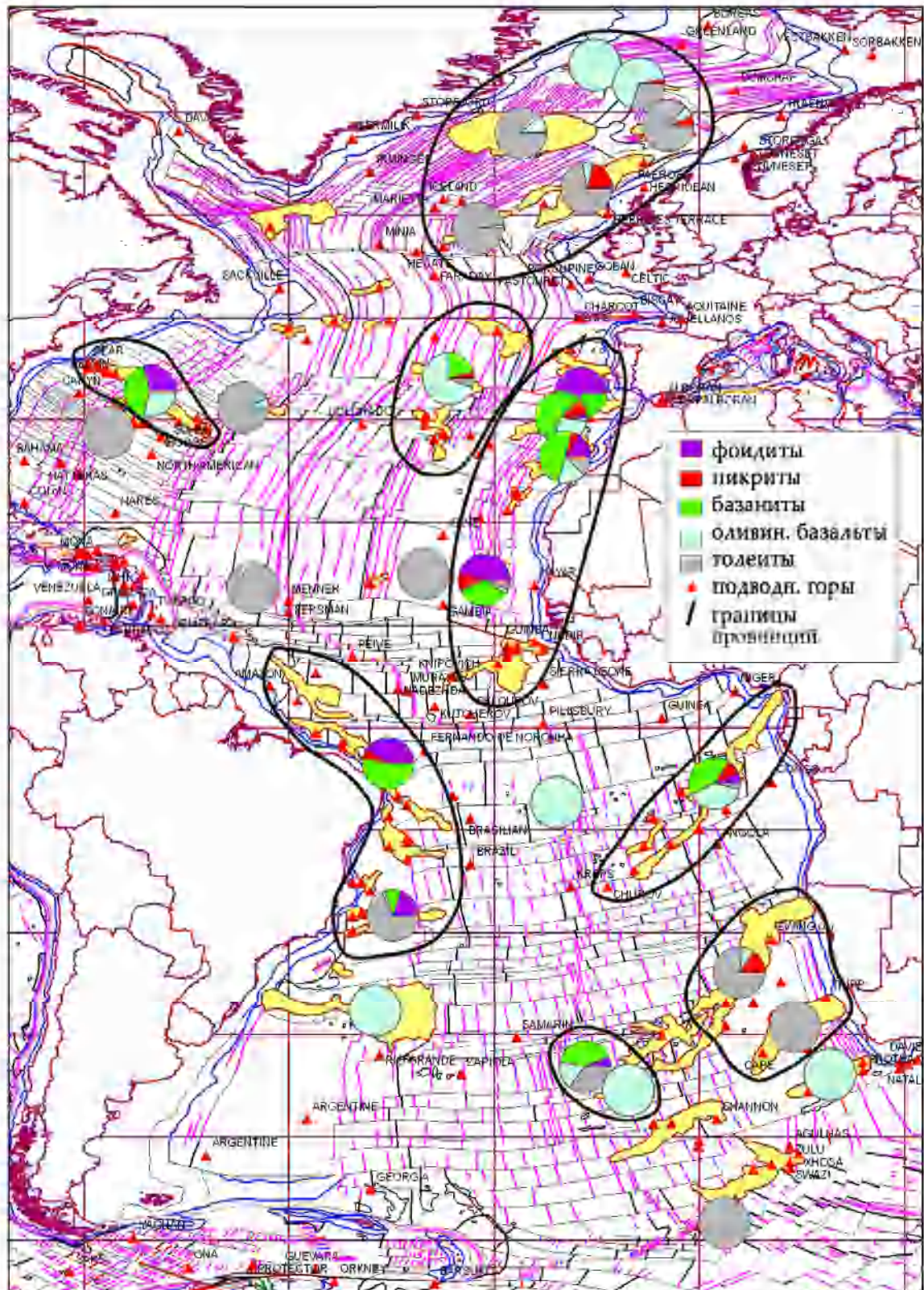


Рисунок 1.16. Карта соотношения типов первичных расплавов в вулканических центрах внутриплитного щелочного магматизма Атлантического океана

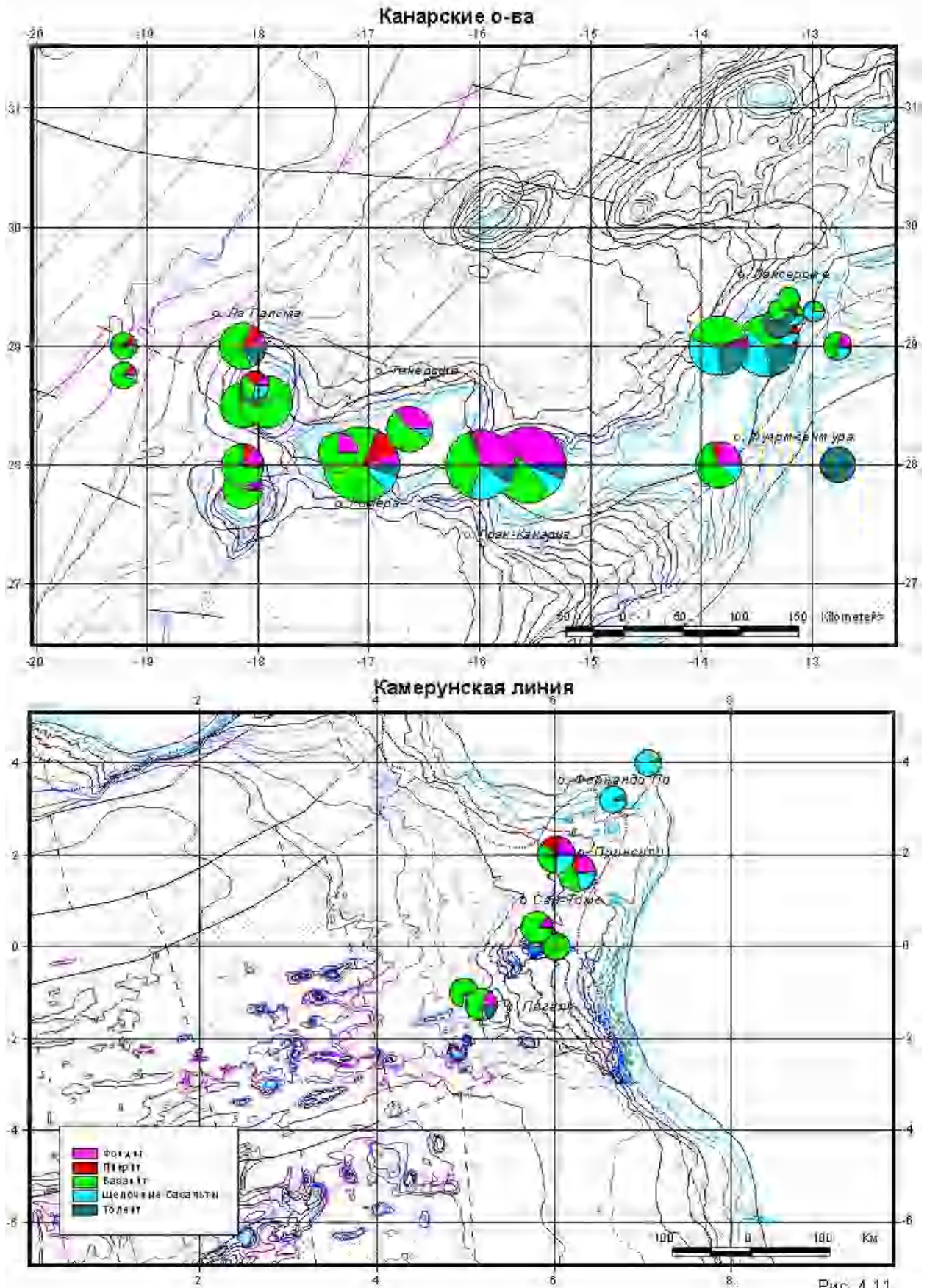


Рисунок 1.17. Петрохимическая зональность (соотношение типов пород на пай-диаграммах) в пределах вулканических центров Камерунской линии и Канарского архипелага

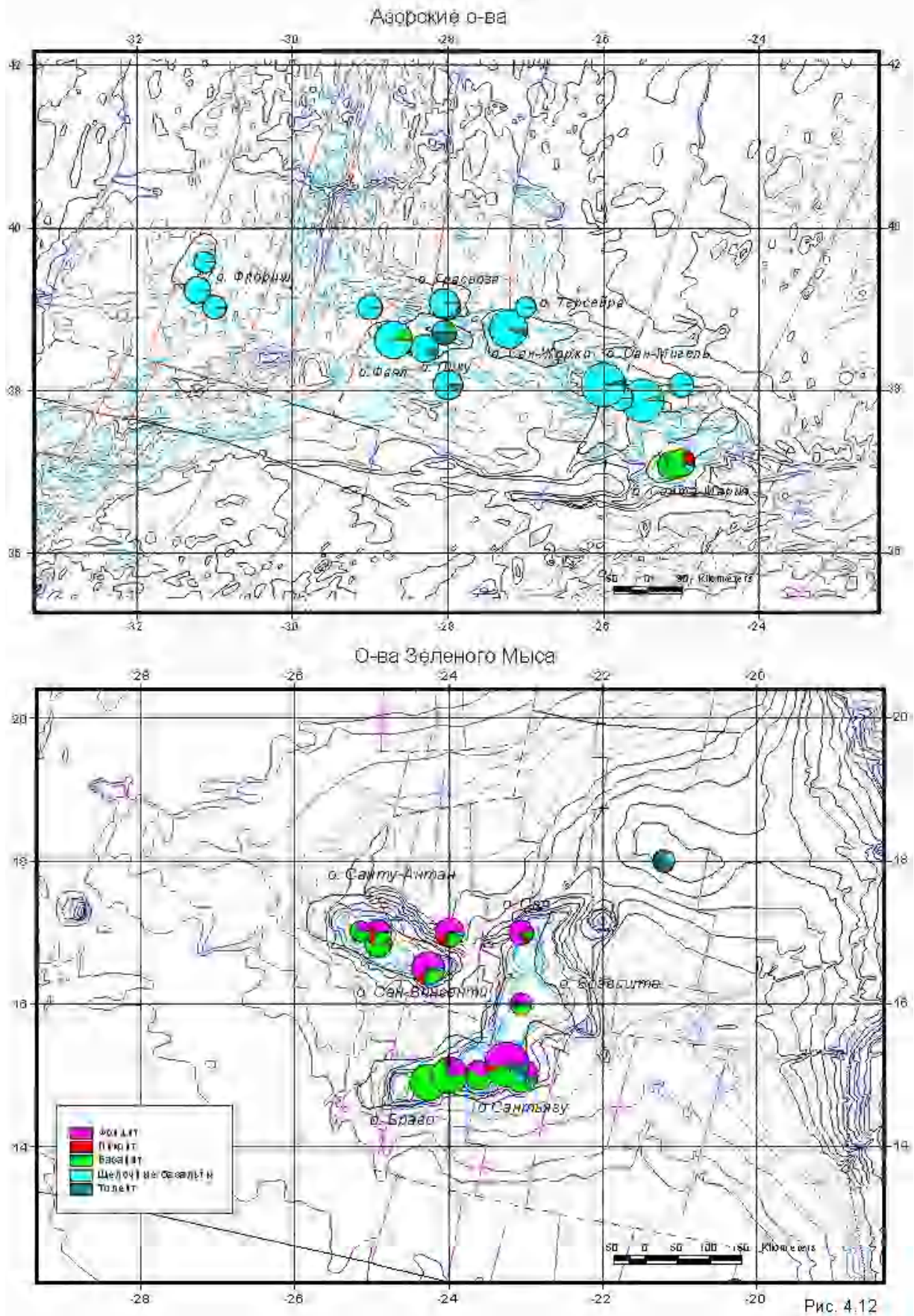


Рисунок 1.18. Петрохимическая зональность (соотношение типов пород на пай-диаграммах) в пределах вулканических центров Азорского архипелага и о-вов Зеленого Мыса.

3) Центральная и западная часть Атлантики на широте 30 градуса – Азорский архипелаг. Подводные горы Новой Англии, о-в Мадейра и сопряженные подводные горы (на Рис.1.16 в эту зону попадает 2 участка). Эти области характеризуются высокой магматической активностью, вместе с тем, в отличие от Исландии, здесь толеитовый магматизм проявлен весьма слабо, и практически все первичные расплавы представлены щелочно-базальтовыми разностями четвертого типа. В пределах Азорского архипелага отмечена закономерная смена типа магматизма с запада на восток. Доля щелочно-базальтовых расплавов уменьшается, и возрастает доля более щелочных тефрит-базанитовых расплавов третьего типа. На крайних западных проявлениях этого магматического центра доля таких расплавов близка к ста процентам, кроме того, отмечены проявления пикритового магматизма (Рис. 1.18). Эта зональность противоположна зональности Камерунской линии.

4) Зона наиболее южного проявления щелочного магматизма. Остров Тристан да кунья и проявления магматизма на Китовом хребте. Представлены щелочные оливиновые базальты и базаниты, широко проявлен толеитовый магматизм.

5) Восточное побережье Южной Америки. Горячие точки в этом районе представлены в основном островными цепями большой протяженности (о-ва Фернандо де Норонья, Триндади). Первичные расплавы представлены преимущественно первым петрохимическим типом – фойдитовым. На о-ве Фернандо де Норонья широко представлен также базанит-тефритовый тип. Характерно отсутствие толеитовых и щелочно-базальтовых разностей. Возможно, этот сегмент можно соединить с зоной возле побережья Африки.

Подводя итог, можно заключить, что разработанная база данных GIM позволила провести анализ петрохимических особенностей внутриплитного магматизма Атлантического океана на совершенно новом уровне. В результате:

- выявлена широтная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана. Зоны преобладания толеитового магматизма с севера на юг сменяются более щелочными типами магм, появляются базанит-тефритовые разности и фойдиты.
- Оценено пространственное размещение в областях внутриплитного магматизма в Атлантическом океане первичных расплавов разного типа.
- Выделено семь областей внутриплитной активности с различной петрохимической специализацией.
- Выявлена внутренняя петрохимическая зональность внутриплитных проявлений. Хотя для некоторых локальных структур отмечена связь распространенности типов магм и положением СОХР, в целом такая связь отсутствует, что свидетельствует о более глубинном, чем граница кора-мантия, заложении магмагенерирующих систем внутриплитного магматизма.

1.7. Редкометальная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана.

Выявленная по макрокомпонентам зональность в составе магм внутриплитного магматизма в свою очередь ставит вопрос о редкометальных особенностях различных проявлений магматизма, или о латеральной гетерогенности источников внутриплитного магматизма. Вопрос о существовании неоднородностей в мантии поднят достаточно давно. Изначально он основывался на факте различий в изотопных характеристиках, полученных по вулканитам океанических островов, открытием аномальных мантийных зон (зона Дюпал в южной геосфере [Hart, 1984]). Вследствие этого возникла необходимость для объяснения изотопного состава источника привлекать гипотезу существования в мантии различных резервуаров или компонентов, смешение которых позволяло добиться адекватного объяснения вариаций в изотопном составе мантийных источников [Zindler & Hart, 1986; O'Hara, 1998; Zindler et al., 1984; Sims & Hart, 2006]. Литература на этот предмет крайне обширна, однако вопросы о редкоэлементных неоднородностях в мантии затронуты в меньшей степени [Sun & McDonough, 1989; White, 2010; Weaver et al., 1987; Hofmann, 1997; McKenzie & O'Nions, 1995; Dasgupta et al., 2010]. Из недавних интересных работ можно отметить работу [Neumann et al., 2008], в которой составы мантийных источников рассмотрены на основе анализа состава мантийных нодулей из вулканических пород океанических островов. Обзор возможностей и причин крупных латеральных химических неоднородностей в мантии на различных уровнях, сделанный в работе [Anderson, 2006], определяет их возможный масштаб в десятки и сотни километров. Хотя в настоящее время этот вопрос все же остается весьма дискуссионным [Weaver et al., 1986; Graham et al., 1988; Meibom & Anderson, 2004; Kogiso et al., 2004].

Выделенные по петрохимическим данным провинции по размерам соответствуют максимальным оценкам размеров таких аномалий. Наряду с изотопными метками, некогерентные редкие элементы и особенно их отношения широко используются для оценки состава мантийных источников.

Общепринято, что:

1. за счет крайне низких величин K_r , в ходе эволюции первичных выплавок из мантии;
2. отсутствия изменения K_r этих элементов относительно друг друга при последующем фракционировании;
3. вариации содержаний Zr, Ba, Nb, Th, U, Ta, TR и их отношения (Nb/Th , Th/Pb , Nb/La , Zr/Hf и др.) в породах океанических островов напрямую отражают состав мантийных источников.

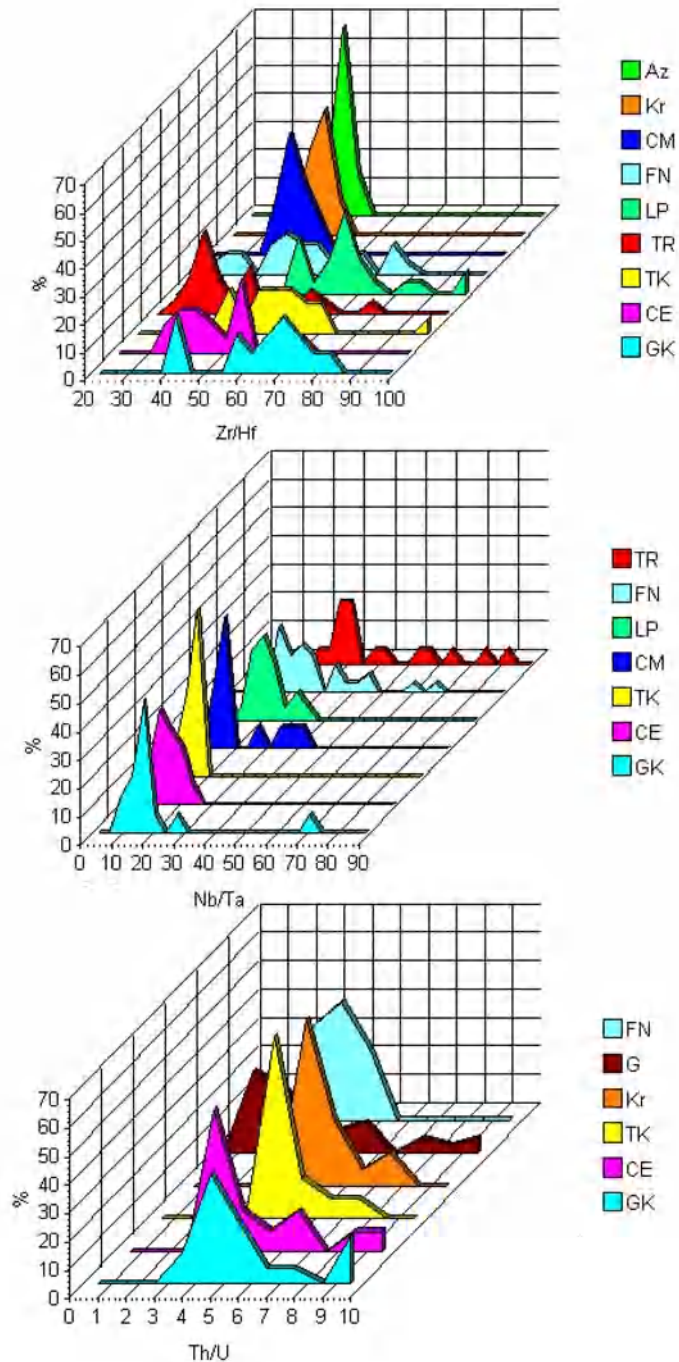


Рисунок 1.19. Гистограммы распределения Zr/Hf , Nb/Ta , Th/U в вулканических сериях океанических островов [Асавин и др. 1994, Asavin 2001]. Условные обозначения:

GK - о-в Гран Канария, **CE** - о-в Святая Елена, **TK** - о-в Тристан да Кунья. **TR** - о-в Триндади, **LP** - о-в Ла Пальма, **FN** - Фернандо де Норонья **G** - Галапагосский архипелаг - данные из работы [Асавин и др., 1994]; **CM** - о-в Мао (архипелаг Зеленого Мыса) данные [Furnes & Stillman, 1987]; **Kr** - о-в Кергелен данные [Giret, 1983]; **Az** - Азорский архипелаг данные [White et al., 1979];

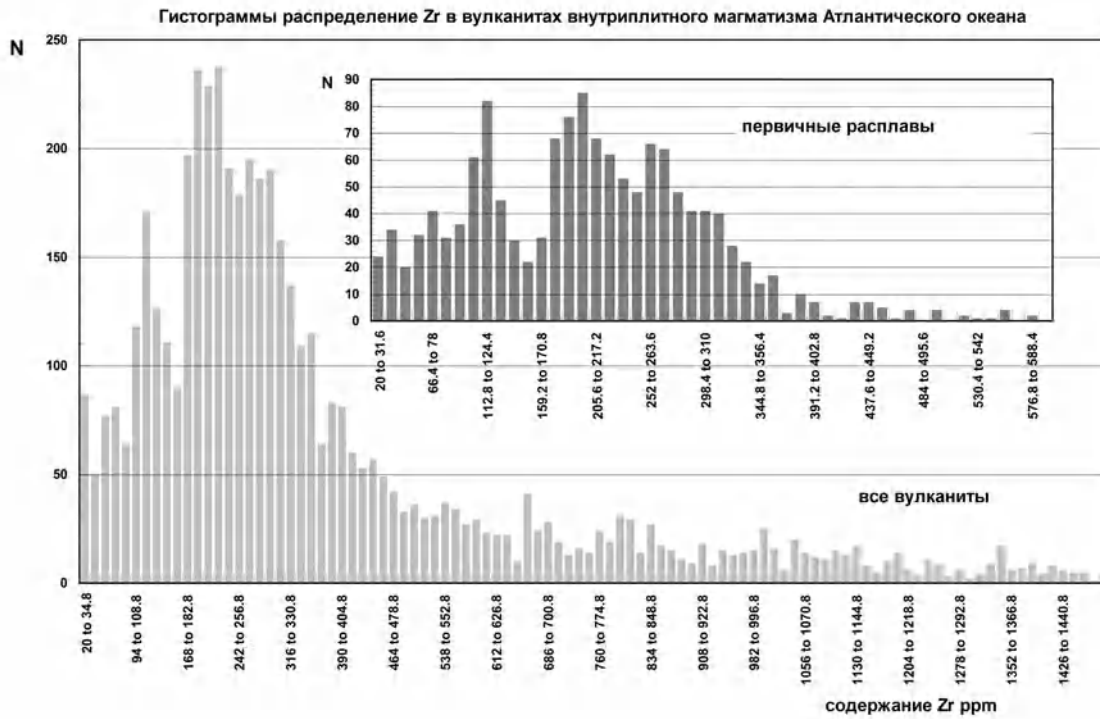


Рисунок 1.20. Гистограммы распределения Zr в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

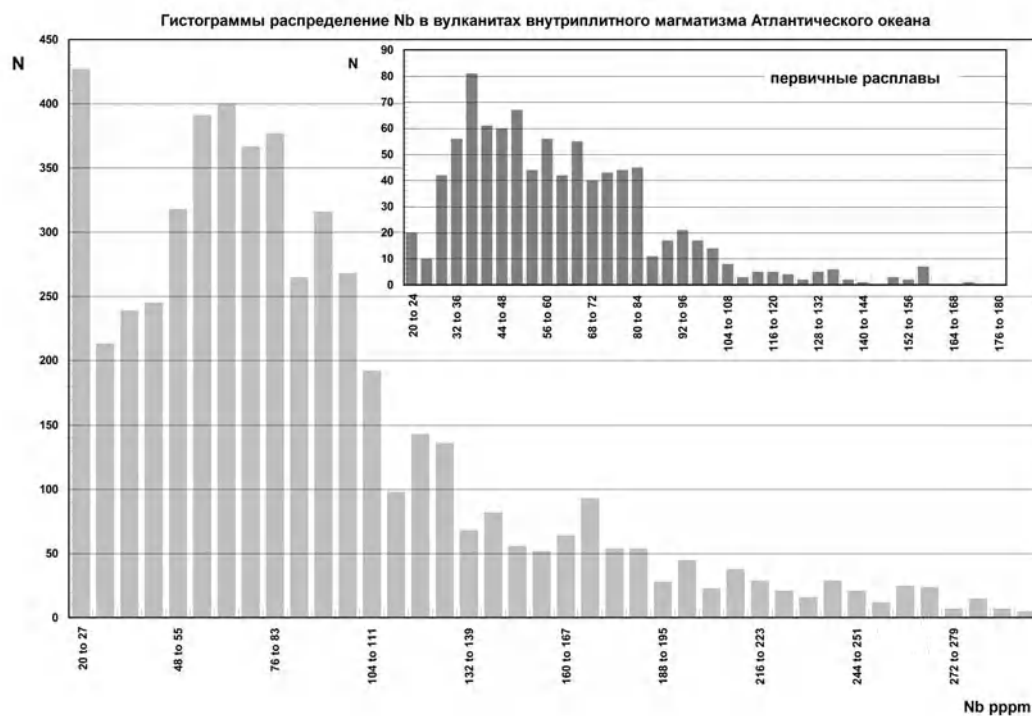


Рисунок 1.21. Гистограммы распределения Nb в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

Однако, если по изотопным меткам удалось локализовать проявления внутриплитного магматизма с определенным изотопным составом источника (по выражению из работы [Sun & McDonough, 1989] – mapping), то по редким элементам такие зоны не установлены. В

некоторых ранних работах [Allegre et al., 1987] даже предполагалось, что гетерогенность ОИВ источников значительно меньше, чем источников MORB.

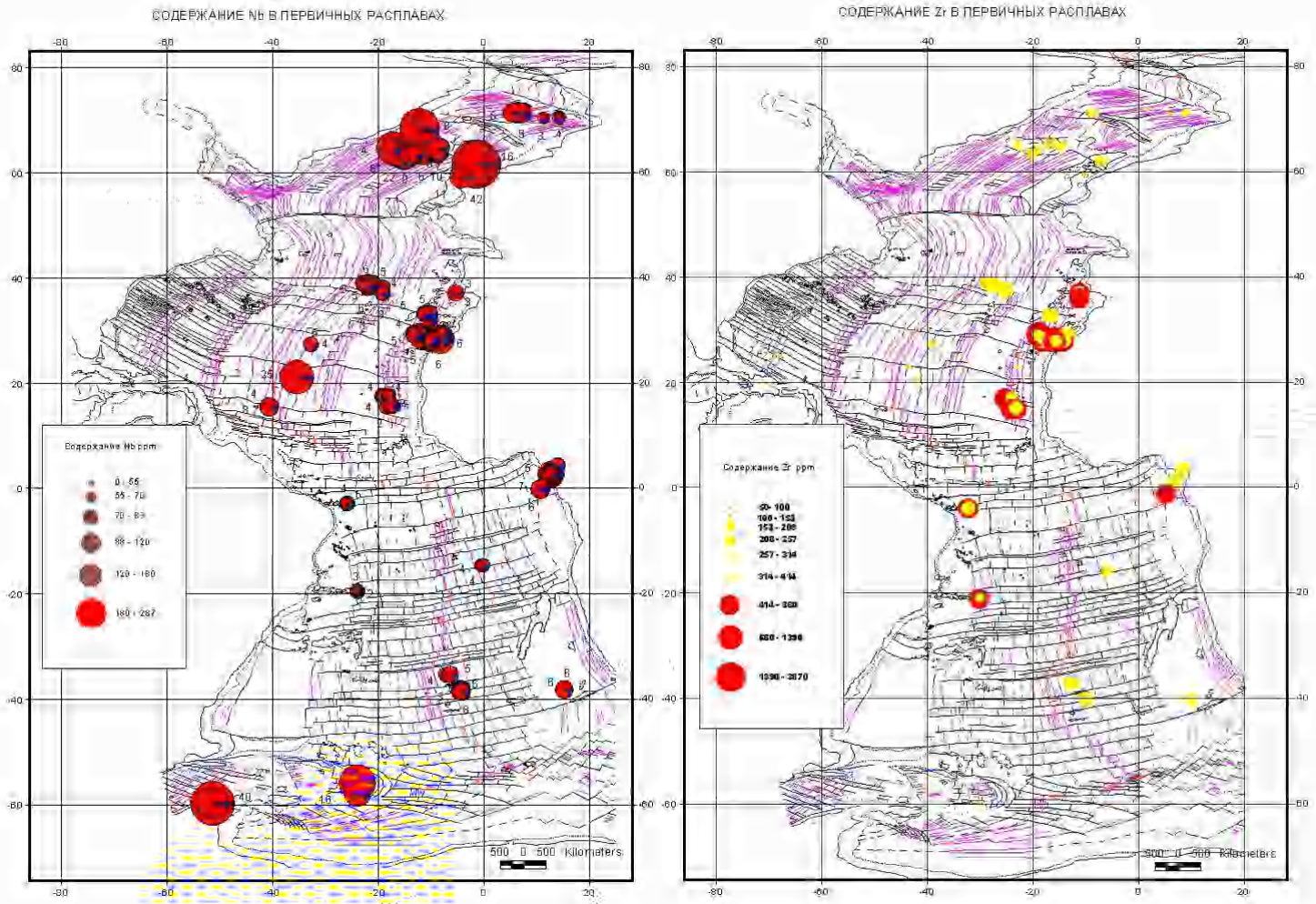


Рисунок 1.22. Распределение Zr и Nb в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

На рисунке 1.19 показаны гистограммы отношений редких литофильных элементов в вулканических сериях ряда океанических островов. Наблюдаются достаточно широкие вариации этих значений. Мантийное значение Zr/Hf отношения – 36 [McDonough & Sun, 1995], во многих сериях превышено в два и более раза, Nb/Ta отношение (в мантии 17) также варьирует, величина Th/U в вулканитах также может быть существенно больше или меньше мантийного значения (4). Наблюдаются достаточно широкие вариации этих значений. Мантийное значение Zr/Hf отношения – 36 [McDonough & Sun, 1995], во многих сериях превышено в два и более раза, Nb/Ta отношение (в мантии 17) также варьирует, величина Th/U в вулканитах также может быть существенно больше или меньше мантийного значения (4).

На картах отчетливо выделяется центральная зона Атлантики, ранее в этой зоне выделены проявления с преобладанием высокощелочных первичных расплавов – базанитов,

фоидитов. Зона характеризуется высокими содержаниями циркония и тория, пониженными ниобия, высоким Th/U отношением.

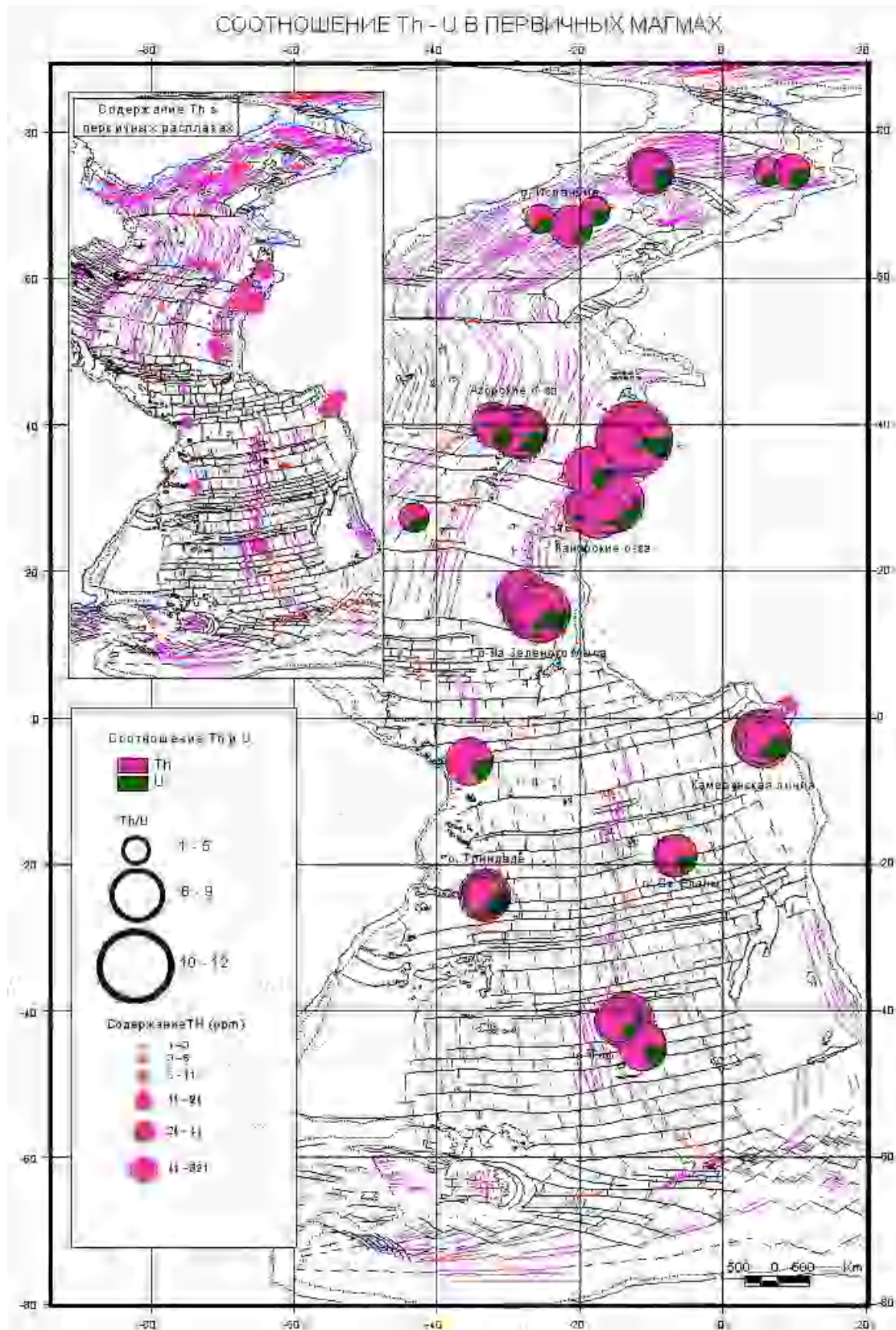


Рисунок 1.23. Распределение Th и U в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

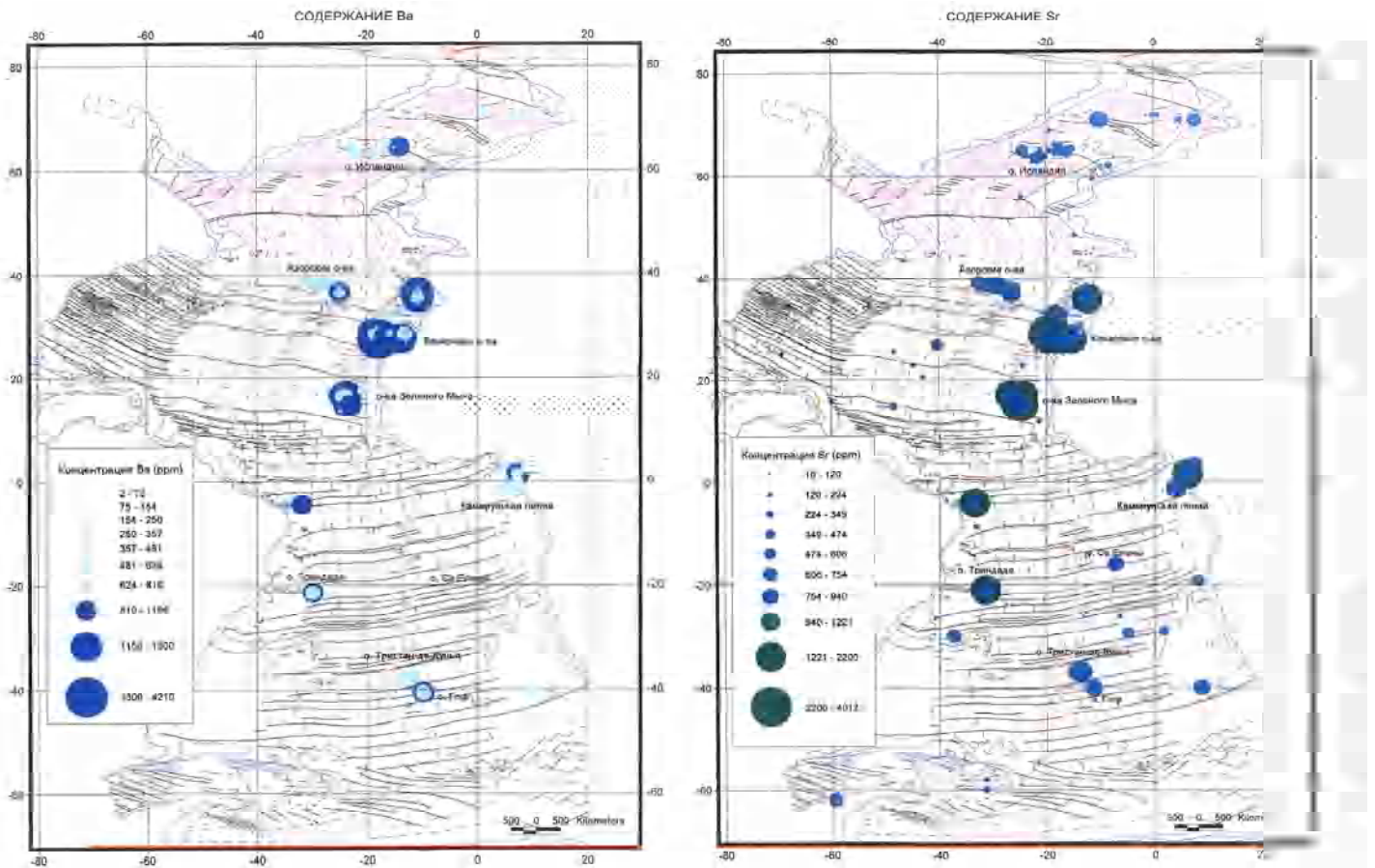


Рисунок 1.24. Распределения Ba и Sr в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

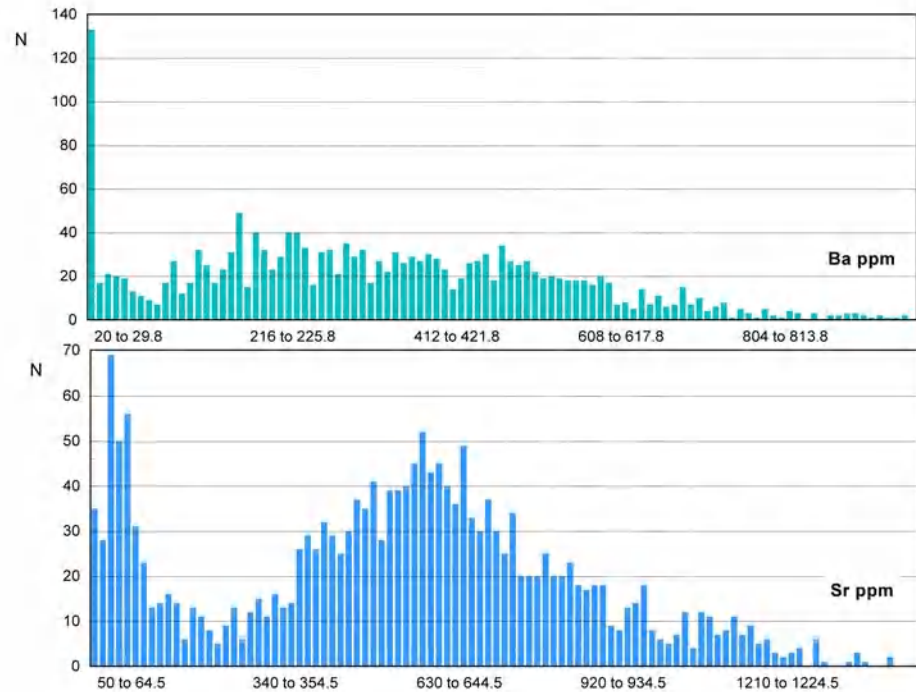


Рисунок 1.25. Гистограммы распределения Ba и Sr в первичных расплавах океанических островов Атлантического океана.

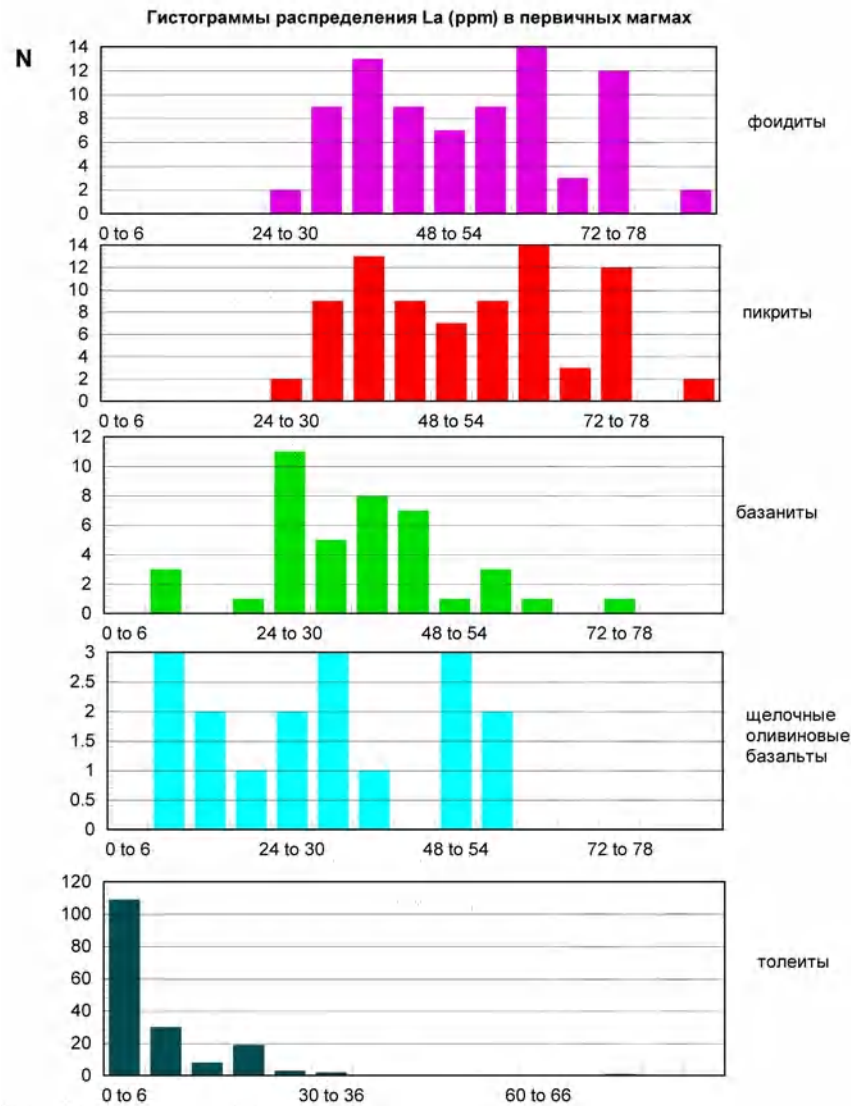


Рисунок 1.26. Гистограммы распределения La в разных типах первичных расплавов океанических островов Атлантического океана.

Северные проявления внутриплитного магматизма с преобладанием толеитового и щелочно-базальтового магматизма также отличается редкоэлементным составом – высоким содержанием ниобия, низким тория. Разница концентраций редких элементов в выделенных зонах весьма значительна и достигает порядка величин. Гистограммы распределения редких литофильных элементов (Рис. 1.20, 1.21) также далеки от гаусового распределения, что подтверждает гетерогенность распределения редких элементов в мантийных выплавках. На Рис. 1.22, 1.23 представлены карты распределения Zr и Nb, Th и U в первичных расплавах.

Гетерогенность, хорошо проявляется и на примере Sr и Ba (Рис.1.24). Максимальные концентрации этих элементов в первичных расплавах соответствуют проявлениям с большой долей базанитовых расплавов. Разница в содержаниях этих элементов в разных проявлениях также очень значительна. Отсутствие ярко выраженного максимума на гистограммах распределения Sr и Ba в первичных расплавах подчеркивает существование пространственной гетерогенности в распределении этих элементов.

Наряду с очень высокими содержаниями бария (более 2000 ppm), имеются вулканиты близкие первичным магмам с очень низкими содержаниями бария – около 50 ppm. Для этих элементов характерно наличие как аномально высоких, так и аномально низких содержаний в первичных магмах. Расплавов с низкими содержаниями довольно много, что отражается на диаграмме значительным максимумом в области низких концентраций Sr и Ba (Рис. 1.25). Аналогичные закономерности выявлены и для редкоземельных элементов.

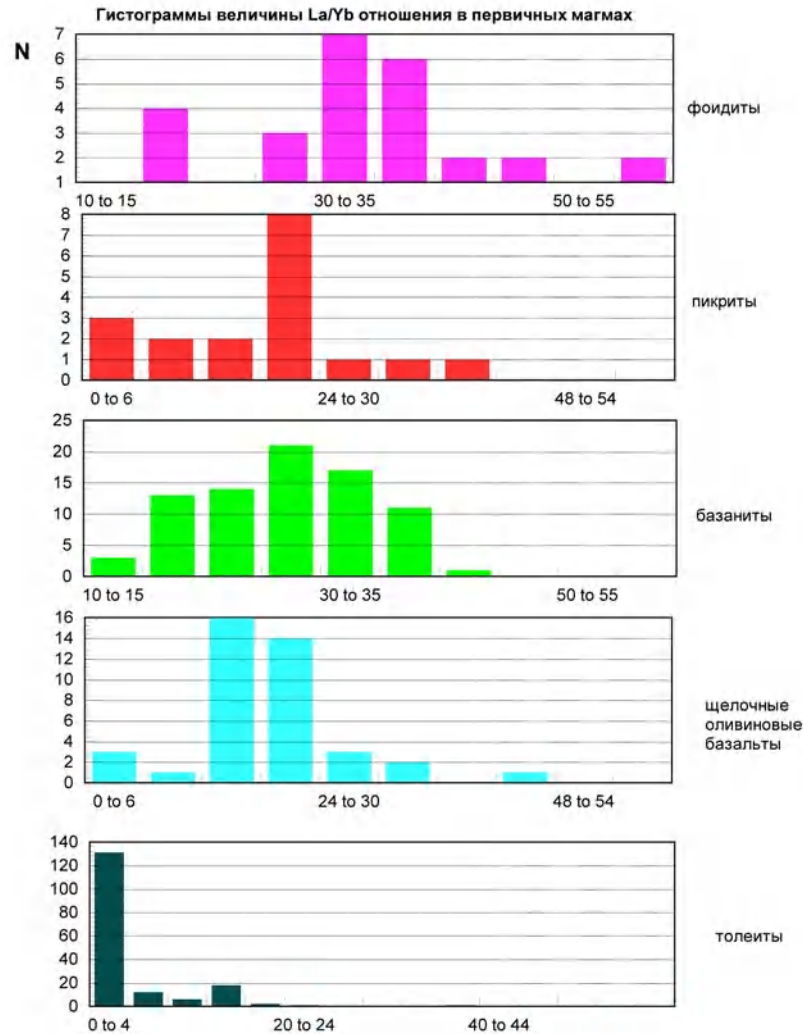


Рисунок 1.27. Гистограммы распределения в La/Yb отношения в разных типах первичных расплавов океанических островов Атлантического океана.

На Рис.1.26 видно, что в высокощелочных первичных расплавах интервал содержаний La очень широк и в разных типах перекрывается почти полностью. То же можно сказать и о соотношении редкоземельных элементов. По величине La/Yb отношения пикриты, базаниты и щелочные базальты почти полностью идентичны, несколько выше La/Yb отношения в фойдитах. Все это позволяет сделать вывод, что редкометальная специализация первичных магм часто не связана с макросоставом выплавки. Вследствие чего разные типы первичных расплавов обладают сходными содержаниями и реперными величинами отношений редких элементов. Это достаточно неожиданное наблюдение, из-за которого следует два возможных

решения. Либо нам следует предполагать существование различных по содержанию микрокомпонентов источников в мантии, в результате плавления которых генерируются сходные по макросоставу, но разные по содержаниям редких элементов первичные магмы. Либо в процессе выплавления существенно меняются величины Кр, из-за чего и редкометальный состав первичных расплавов может сильно меняться.

Причины выявленных закономерностей могут заключаться как в аномальном составе мантийных источников проявлений внутриплитного магматизма центральной Атлантики, так и в особенностях процессов генерации щелочных магм. В последнем случае наиболее разработанными механизмами, объясняющими генерацию аномальных по редкоэлементному составу магм, относят процессы метасоматической переработки зон магмагенерации, изменения температурного и окислительного режима плавления мантии. Вследствие этого происходит существенное изменение фазового состава (верлитизация, флогопитизация, карбонатизация мантии) или могут существенно измениться Кр основных мантийных минералов – клинопироксена, ортопироксена, оливина, граната.

Представление о гетерогенности мантийных источников широко обсуждается в рамках гипотез зональности мантийных плюмов [Hawkesworth et al., 1999; Lopez-Ruiz et al., 2001; Nakagawa, 2002; Spiegelman & Kenyon, 1992; Davies, 2011] и рециклинга древней коры [Allegre, 2002; Workman, 2005].

Однако тема данного исследования – вариации Кр как причина редкометальной гетерогенности первичных расплавов практически не рассматривается. С этой точки зрения анализ данных по вариациям Кр в природных магмах может дать больше оснований для заключения о первичной неоднородности мантийных источников.

В следующих разделах будет проведен анализ вариаций Кр в трех из пяти выделенных здесь типов первичных магм, наиболее щелочных: фоидитовых, пикритовых и щелочно-оливин базальтовых. Опираясь на сделанные оценки вариаций парных отношений редких элементов, попробуем выяснить, можно ли получить такие вариации за счет изменения Кр при эволюции расплавов.

1.8. Заключение

Впервые выявленная здесь геохимическая зональность в пределах отдельного проявления внутриплитного магматизма (архипелага или линейной цепи подводных гор) может быть связана с химической зональностью мантийных плюмов, в конечном счете, генерирующих вулканизм горячих точек в океане.

Не исключено, что отсадка первичных магматических фаз на начальных стадиях миграции первичных расплавов за счет вариаций Кр также могла приводить к возникновению

расплавов с разным содержанием редких элементов. Перечисленные возможные причины гетерогенного распределения редких элементов в первичных расплавах многочисленны и недостаточно изучены в настоящее время. Для однозначного выбора одной или нескольких из них в качестве ведущей необходим как минимум детальный анализ вариаций Кр при формировании первичных магм.

Кроме того, следует подчеркнуть, что выполненная работа является только первым шагом к пониманию редкоэлементной гетерогенности первичных расплавов, необходимо продолжить исследование выделенной зональности с использованием других элементов, конкретных геохимических моделей и вытекающих из них построений и расчетов.

Подводя итог анализу распределения редких элементов в вулканитах, близких по составу к первичным расплавам внутриплитного магматизма Атлантического океана, можно сделать следующие выводы:

1. Установлены значительные вариации отношений редких литофильных элементов Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U, Zr/Nb как в пределах отдельных островных вулканических серий, так и систематические для отдельных проявлений внутриплитного магматизма.
2. Установлены значительные (на два порядка величин) изменения содержаний Sr, Ba в расплавах близких первичным выплавкам, и пространственная неоднородность в распределении этих элементов. Максимальные концентрации бария и, в меньшей степени, стронция связаны с вулканизмом островов, где высока доля базанитовых расплавов.
3. Выявлена глобальная геохимическая неоднородность в отношении редкоэлементного состава первичных магм ОИВ Атлантического океана, которая совпадает с установленной по макрокомпонентам петрохимической зональностью. Проявления внутриплитного магматизма центральной Атлантики, где преобладают высокощелочные разновидности первичных магм (фоидиты, базаниты), характеризуются пониженным содержанием Nb повышенным Ba, Zr, Th, LTR.

Из полученной новой информации и материала данной главы вытекает первое защищаемое положение данной работы:

На основе оригинального банка данных по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана выявлена глобальная пространственная гетерогенность петрохимических и редкометалльных характеристик, выраженная в разном уровне щёлочности и содержаний редких элементов центральных, северных и южных проявлений магматизма океанических островов, и значительные вариации величин отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb в составе первичных расплавов вулканических серий.

Глава 2

Ультраосновные расплавы

2.1. Введение

Пикриты - один из наиболее важных типов первичных щелочных магм. Он широко представлен в продуктах внутриплитного магматизма океанических островов. Кроме того, на о-ва Горгона в Тихом океане наряду с пикритами широко представлены пирокластические и лавовые разновидности магнезиальные породы близкие к меймечитам. В полевых работах на островах Атлантики не удалось собрать достаточно представительную коллекцию пикритов, поэтому исследование данного типа расплавов было проведено на материалах, собранных на Маймеча-Котуйской провинции. Это широко известная область развития щелочного ультраосновного вулканизма, где пикритовые и меймечитовые расплавы широко представлены.

Данные по величинам Кр в пикритовых природных расплавах (преимущественно ультраосновного состава) близких к первичным магмам, представляют большой интерес. Именно на начальных стадиях эволюции на большой площади расплавленных областей мантии формируется редкоэлементная и металлогеническая специализация магматических провинций и крупных интрузивных тел. Вместе с тем, работ, посвященных вариации Кр в природных ультраосновных вулканитах, очень мало. Хотя экспериментальных исследований по Кр редких элементов в этих расплавах опубликовано достаточно много. Поэтому в данной части работы исследовали распределение редких элементов между минералами вкрапленниками и основной массой ряда ультраосновных вулканитов – меймечитов, щелочных пикритов, анкармитов (пикрито-базальтов).

Задачей исследования была оценка вариаций Кр редких элементов для основных минеральных фаз порфирированных природных вулканитов – оливина и пироксена, а также оценка основных факторов, обуславливающих эти вариации и поиск характерных отличий Кр в ультраосновных расплавах различной щелочности.

2.2. Геологическое положение ультраосновных вулканитов провинции и каменный материал для исследования ультраосновного вулканизма и описание проб

Исследованные образцы в основном были собраны во время полевых работ на Маймеча-Котуйской провинции (крайний юг Таймырского полуострова, бассейн р. Хатанги), которые проводились с 1983г. автором совместно с Л.С. Егоровым (институт ВНИИОкеангеологии г. Санкт-Петербург). С 1987 г. и по 2002г. работы проводились самостоятельно. Опробованы ультраосновные и щелочные вулканиты и дайки в обнажениях по рекам Маймеча и Котуй.

А также в районах щелочных массивов Гули, Одихинча, Долбыха, Кугда. Места опробования представлены на рисунке 2.1. Благодаря любезности сотрудников Полярной геологоразведочной экспедиции в 1987-2002г. удалось отобрать ряд образцов меймечитов и пикритов из керна пробуренных на Гулинском массиве скважин (Г-1,3, 9,11, 35). Всего изучено 97 образцов порфировидных ультраосновных вулканитов, преимущественно отобранных в дайках и лавовых потоках. Отдельные образцы взяты из пирокластических толщ, содержащих бомбы и лапиллии. На основе собранного материала разработан ГИС-проект «магматизм Маймеча-Котуйской провинции».

Отобранные ультраосновные и щелочные вулканиты стратиграфически относятся к маймечинской, дельканской и арыджанской толщам Маймеча-Котуйской провинции. Часть опробованных даек, видимо, непосредственно связаны с малыми интрузиями – Одихинча, Долбыха, Кугда.

Большинство исследователей связывают вулканизм этой провинции в более глобальном масштабе с общим проявлением траппового магматизма на рубеже Перми и Триаса [Золотухин и др. 1986; Fedorenko & Czamanske, 1997; Arndt et al., 1998, Ivanov 2007; Sobolev, 1963; Carlson et al., 2006]. На Маймеча-Котуйской провинции представлена северо-западная часть этого проявления траппового магматизма Сибирской платформы.

Тектоническая приуроченность магматизма к системе разломов, оперяющих Енисей-Хатангский прогиб, определяет преимущественно смену расположения различных фациальных зон вулканических структур с запада на восток. В то же время приуроченность к северному склону Анабарского щита и границе с Тунгусской синеклизой, по-видимому, приводит к формированию зональности интрузивной активности с ориентировкой юг-север. Зональность плутонического магматизма отражается в закономерной смене вещественного состава полифазных плутонов вероятно за счет изменении степени эрозионного среза [Егоров, 1991; Эпштейн, 1994]. В южных интрузиях щелочные, поздние интрузивные фазы преобладают над ультраосновными, тогда как на севере ультраосновные фазы распространены в большей степени.

Гулинский блок, где располагаются породы маймечинской свиты, тектонически приурочен к пограничной зоне между северной границей Анабарского щита и более поздними структурами Хатангской впадины, окаймляющей Сибирскую платформу с севера. На западе Анабарская антеклиза сменяется Тунгусской синеклизой, представляющей собой ведущую структуру, контролирующую трапповый магматизм Сибирской платформы. Вулканизм Маймеча-Котуйской провинции относительно основного поля трещинных трапповых излияний Сибирской платформы формирует северо-восточный аппендикс протяженностью около 600 км и шириной около 80 км, расположенный вдоль Хатангского палеорифта (северной части Хета-

Енисейской системы раздвигов). Эта система рифтов, по-видимому, заложена еще в раннекембрийское время, когда Сибирская плита была соединена с СевероАмериканской плитой (Лаврентием) [Веселовский и др. 2003; Веселовский 2006; Веселовский и др. 2009; Sears & Price 2000; Allen et al., 2006]. Позднее на рубеже перми и триаса в этой области произошла мощная активизация магматизма, которая, по мнению ряда исследователей [Добрецов, 1997; Saunders et al., 2005; Rosen et al., 2009], является результатом поднятия мантийного суперплюма, центр которого располагался примерно на 100 км западнее Гулинского плутона.

2.3. Возрастные датировки вулканизма Маймеча-Котуйской щелочной провинции

Со времени открытия Гулинского массива и выделения Маймеча-Котуйской щелочной провинции стоял вопрос о соотношении вулканической и интрузивной активности с магматизмом, проявленным на рубеже перми и триаса. Уже в первой работе Ю.М. Шейнманн приводит корреляцию между стратиграфическими вулканогенными комплексами Маймеча-Котуйской провинции и трапповыми комплексами западных и юго-западных регионов [Шейнманн, 1947; Шейнманн, 1955; Генштафт 2001] и пытается выяснить связь и последовательность излияния щелочных и толеитовых расплавов. Несмотря на большое количество работ на эту тему, ряд вопросов остается до сих пор дискуссионным.

Шейнманн М.И., начиная с нижних частей разреза, напрямую сопоставлял щелочные вулканы и ранние толеитовые траппы, при этом он полагал, что в Маймеча-Котуйской провинции вулканическая активность заканчивается значительно раньше, чем в центральных регионах Сибирской платформы. В результате современных исследований [Fedorenko & Czamanske, 1997; Ivanov et al., 2005; Золотухин и др., 1986; Егоров, 1995] возрастная и фациальная корреляция выполнены на большом фактическом материале.

На рис. 2.2 на основе систематизации опубликованных данных показано современное представление о совмещении стратиграфических разрезов вулканизма Маймеча-Котуйской провинции и других трапповых провинций Сибирской платформы. На рис. 2.2 приведена часть данных из этих работ для Норильско-Хараелахского, Хантайско-Рыбнинского и Хетского районов (Северо-восточных и Северных) траппового магматизма. Обзор возрастов вулканитов, проведенный в работе Иванова [Ivanov 2007] показывает, что большая часть базальтов изливалась в узком временном интервале 245-255 млн. лет. В работе [Золотухин и др., 1986] предполагалось, что вулканическая активность на Маймеча-Котуйской провинции возникла на средних этапах общей истории формирования траппового магматизма Сибири.

Возраст		Норильско-Хараелахская и Хантайско-Рыбинская провинции			Хетская			Маймечя-Котуйская			
анзейский	T ₂	Свита	Мощн., м	Главные породы	Свита	Мощн., м	Главные породы	Свита		Мощн., м	Главные породы
		Самоедская	0-300 (?)	Базальты толентовые					Гулинские карбонатиты (250.2 ± 0.3)		
олонецкий	T ₁	Куминская (250.3 ± 1.1)**	0-210	Базальты толентовые				Маймечяевая		0-800	Щелочные базальтоиды, никритовые порфириды
		Хараелахская	380-600	Базальты толентовые, андезитобазальты субщелочные с базальты и туфы				Дельманская (251.1 ± 0.5)	370-1000 (?)		Трахиадезитобазальты, трахипириды, щелочные базальтоиды, никритовые порфириды
		Мокулаевская	400-650	Базальты толентовые, туфы	Хонина-Макильская	600	Базальты толентовые	Кототокская	Тывацкая свита (трахибазальты, базальты), 700 м	1000	Базальты толентовые, субщелочные, щелочные базальтоиды
		Морошская (251.2 ± 0.3)	300-600	Базальты толентовые, субщелочные и анкармитовые, туфы	Аянская/Кототокская	120-600	Базальты толентовые и субщелочные, щел. базальтоиды (верхнекототокская подсвита)		Онкучакская свита (базальты), 750 м		
		Надеждинская	200-570	Базальты толентовые и туфы				Правоборская 250-400 м (250 ± 2)****	Арыджанская (300-600) (251.7 ± 2.5) (253 ± 1.5)*	500-600	Туфы, туффиты с прослоями толентовых и субщелочных базальтов Щелочные базальтоиды (арыджанская свита)
		Туклонская (люганчинская)	0-250	Базальты толентовые, никритовые	Правоборская/Арыджанская	0-300	Туфы, туффиты с прослоями толентовых и субщелочных базальтов Щелочные базальтоиды (арыджанская свита)				
		Хакитчинская	10-300	Туфы, туффиты, редко лавы							
		Гудининская	0-200	Базальты толентовые, никритовые, анкармитовые							
		Сыверинская	0-240	Базальты толентовые и субщелочные							
		Ивакинская (248.5 ± 1.9) (250.1 ± 1.9)***	0-330	Базальты толентовые, субщелочные, туфы, туффиты							
	P ₂						Хардакская (Егоров 1995)				

Рисунок 2.2. Стратиграфические колонки различных районов траппового магматизма Сибирской платформы и Маймечя-Котуйской провинции. Жирным шрифтом выделены оценки абсолютного возраста свит:

(252.1 ± 0.4) – млн. лет по [Kamo et al., 2003] (U-Pb метод);

* - возраста млн. лет по [Basu et al., 1995], (Ar/Ar метод);

** - возраста млн. лет по [Reichow et al., 2009] (Ar30/Ar40 метод);

*** - возраста млн. лет по [Venkatesan et al., 1997];

**** - возраста млн. лет по [Веселовский и др. 2003; Веселовский и др. 2006] (палеомагнитный метод);

По мнению этих авторов, весь вулканогенный комплекс Норильского района от ивакинской до мокулаевской свиты коррелирует с правобоярской (арыджанской) свитой.

Таким образом, щелочной магматизм начинается позже и завершает общую активность траппового магматизма. Существуют данные о более поздних внедрениях интрузий - Далдыканского траппового силла [Ivanov et al., 2005]. Время его внедрения соотносится этими авторами с низами дельканской вулканической толщи Маймечя-Котуйской провинции. Однако эти интрузии рассматриваются как последние отголоски событий главной фазы, а в целом это не меняет точку зрения, что щелочной магматизм завершает трапповый магматизм Сибирской платформы.

В старых работах Федоренко с соавторами и ПГП "Норильскгеология" [Fedorenko & Czamanske, 1997; Валетов и др., 1998] приводится сходная стратиграфическая последовательность норильских вулканических свит, однако имеются определенные отличия. Все они отнесены к раннему триасу (Т₁) и в стратиграфическом разрезе располагаются выше Самоедской свиты. К Т₂ отнесена только маймечинская толща, (тогда как в работе [Золотухин и др., 1986] к Т₂ отнесены и хаерлакская и самоедская толща). Существенным моментом является и то, что значительно опущена нижняя возрастная граница вулканизма Маймечя-Котуйской провинции. Фактически признается одновременность начала проявлений траппового магматизма на всех частях Сибирской платформы.

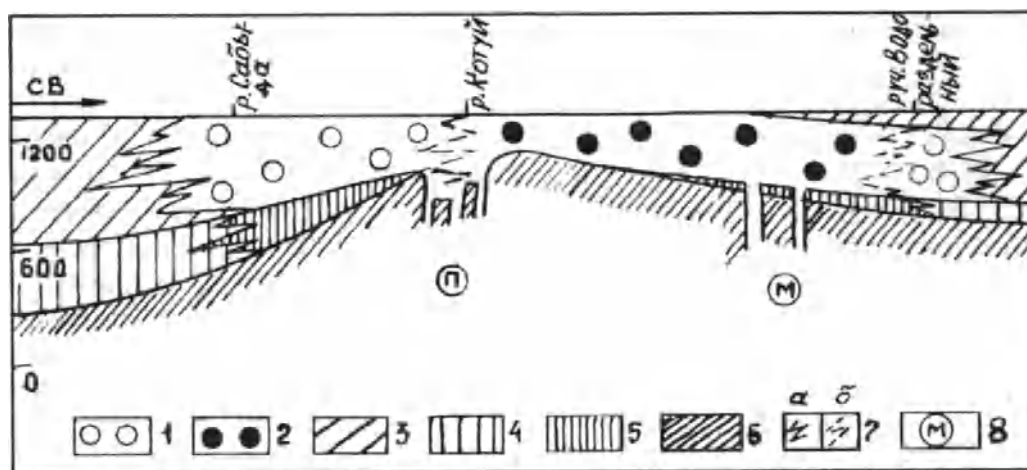


Рисунок 2.3. Схема латеральной зональности лавового поля арыджанской свиты рис 1 из работы [Егоров, 1995].

1 — арыджанская толща периферийные зоны (преимущественно авгититовые и лимбургитовые лавы); 2 — центральная зона арыджанской толщи (преимущественно мелилитовые и меланефелинитовые лавы, трахибазальты и трахиандезибазальты); 3 — базальты коготокской свиты; 4 — базальтовые туфы правобоярской свиты; 5 — щелочно-ультраосновные туфы хардахской свиты; 6 — терригенные отложения перми; 7 — латеральные переходы: а — межформационные, б — внутриформационные; 8 — пронизываемые зоны: П — Потокойская, М — Медвежинская.

Исходя из сегодняшних представлений это не так. Существовали значительные временные перерывы и миграции центров вулканических проявлений в пространстве. Оценить мощности вулканических толщ в сопоставляемых районах достаточно сложная задача. Это связано с большой фациальной изменчивостью и вариациями мощности по латерали (что, по-видимому, объясняется сложным палеорельефом Маймеча-Котуйской провинции) (Рис. 2.3).

Однако можно считать, что по мощности вулканитов Норильско-Хараелахская провинции и Маймеча-Котуйской вполне сопоставимы и близки к 2.5-3 км. Из рисунка 2.2 видно, что тем не менее, на разных этапах формирования траптовых покровов темпы накопления вулканитов в провинциях были достаточно разными. На начальных этапах вулканизм в Норильско-Хаерлакском районе был более активен, зато потом активность вулканических извержений в Маймеча-Котуйской провинции преобладала над вулканизмом других провинций.

Из оценок абсолютного возраста вулканитов (представленных на Рис. 2.2) очевидно, что магматическая активность в провинции была кратковременна, и отличалась огромным объемом извержений. Длительность вулканизма по последним данным составляет 1-2 млн. лет при общем объеме интрузивного вулканизма 748.2 тысяч км³ [Renne et al., 1995; Васильев & Прусская, 1997; Кузьмичев & Голдырев 2007]. В этой связи следует подчеркнуть ведущую роль геологических и петрографо-фациальных методов в анализе временных соотношений, построении и сопоставления стратиграфических колонок и разрезов. При таком, в геологическом смысле мгновенном эпизоде, разрешающая способность изотопно-геохронологических методик, не позволяет решать какие-либо вопросы, по оценке последовательностей геологических событий.

Существующие проблемы стратиграфического расчленения вулканитов отражаются в разнице между левой и правой колонками (Рис. 2.2). В ранних работах [Золотухин и др., 1986; Vasiliev & Zolotukhin, 1995] было принято четырехчленное расчленение проявлений вулканизма на Маймеча-Котуйской провинции (снизу в верх - арыджанская-правобоярская, коготокская, дельканская, маймечинская), более поздние детальные исследования позволили выделить среди этих толщ более дробные подразделения.

Поскольку вулканогенные образования в районе р. Котуй залегают непосредственно на пермских красноцветных отложениях, возникает вопрос о положении границы Пермь-Триас и наличии вулканической активности в поздней перми [Будников и др. 2003, Медведев 2004]. Этот вопрос решен не до конца, и, по мнению Егорова Н.В. [Егоров, 1995] можно в низах Арыджанской толщи выделить – Хардахскую серию щелочных меланефелинитов (Рис. 2.2). Фациальную границу между арыджанской и правобоярской толщей Егоров Н.В. проводит по долине реки Сабыда (Рис. 2.3). Напротив, по мнению Федоренко В.А. и геологов ПГП

"Норильскгеология" в пермское время не существовало значительных проявлений вулканизма. Низы иванкинской свиты являются первым проявлением вулканизма в отложениях поздней Перми, а основная вулканическая активность началась в раннем триасе с формирования гудчихенской свиты в Норильском районе и правобоярской толщи на Востоке, в Маймеча-Котуйской провинции. Западные исследователи в настоящее время принимают именно эту точку зрения [Arndt et al., 1995; Arndt et al., 1998; Elkins-Tanton 2005].

Исследования Федоренко [Fedorenko & Czamanske, 1997] позволили ему отказаться от выделения единого коготокского комплекса. Вместо этого он выделяет нижнюю часть комплекса под названием онкучакская свита (преимущественно базальтовая, 750 м мощности), а верхнюю часть как тыванкитскую свиту (трахибазальтов, базальтов 700 м мощности). Тыванкитская толща (T_{1tv}) впервые была выделена при геологической съемке М 1:200000 [Валетов и др., 1998]. Верхняя часть коготокской толщи хорошо дешифрируется на фотоснимках, и поэтому граница ее с остальными породами коготокского комплекса рисуется достаточно уверенно. Свита выходит на поверхность полосой шириной до 6 км субширотного простирания от низовья р. Коготок на востоке до верховьев р. Кресты на западе. Ее протяженность около 40 км. Свита сложена маломощными покровами базальтов, трахибазальтов, пород среднего состава, невыдержанными прослоями туфов и кластолав. Нижняя часть коготокского комплекса в работах Полярной партии ПГП «Норильскгеология» оставлена без переименования (коготокская толща), и слагающие этот комплекс три подпачки в сумме дают мощность около 900 м. Для понимания возраста Гулинского плутона важно подчеркнуть, что на его южных и юго-западных контактах хорошо видно прорывание этих вулканитов ультраосновными породами первой интрузивной фазы. Рвущие контакты Гулинского плутона между коготокской (тыванкинской) свитой на южном контакте и несогласие между маймечинской и дельканской свитами дают основание оценить время внедрения дунитов Гулинского плутона как после дельканское.

Еще одной важной проблемой стратиграфии вулканитов Маймеча-Котуйской провинции является соотношение дельканской и маймечинской свит. Эта проблема также тесно связана с оценками возраста внедрения Гулинского плутона и роли маймечитовых лав в формировании плутона.

Некоторое время назад активно дискутировался вопрос о маймечинской толще как о стратифицированном вулканогенном образовании. Тогда, крупнейшие исследователи Гулинского плутона и Маймеча-Котуйской провинции Ю. Р. Васильева и В. В. Золотухина [Васильев & Золотухин, 1975] полагали, что маймечиты не формируют пирокластические и лавовые толщи, а представлены субвулканическими телами, зонами закалки и тектоническими брекчиями (которые и напоминают туфы). Кроме того, считалось, что маймечитовые лавы в

дельканской толще отсутствуют. Однако работы Полярной партии показали, что пирокластические ультраосновные вулканиты существуют, и они представлены туфами, лапиллиевыми туфами и лавобрекчиями. Эта же точка зрения подтверждается и более поздними исследованиями [Васильев, 2006].

До результатов бурения на Гулинском массиве скважин Г-1, Г-2 и Г-3 Полярной партии ППП, точка зрения на соотношение вулканитов маймечинской свиты и дунитов Гулинского плутона активно дискутировалась. После бурения в разрезах скважины Г-1,2 установлено переслаивание дунитов и меймечитов (местами участки пикритов), что, по мнению геологов Полярной партии ППП [Валетов и др., 1998], доказывает факт близко-одновременного формирования дунитов и меймечитовых субвулканических тел и даек, а также более поздних лавовых и пирокластических покровов маймечинской свиты. Небольшие выходы меймечитовых лав на левом берегу р. Маймеча вплоть до устья реки Делькан гипсометрически сближают вулканиты дельканской и меймечитовой стратиграфических единиц. В устье Делькана они даже располагаются ниже, чем дельканские отложения. Чтобы объяснить возникшее противоречия между более молодым возрастом меймечитовых лав и их расположением ниже дельканского комплекса, необходимо предполагать существование мульды размыва или иной отрицательной морфологической палеоструктуры. Представление о меймечитах как части вулканоплутонического Гулинского комплекса (остатках кальдеры, системы вулканических конусов) предполагает возможность значительных локальных изменений по мощности, резкой смены фаций вулканических отложений, обусловленных сложным рельефом палеовулканического центра [Васильев & Золотухин, 1975; Васильев 2006]. Такое представление подтверждается открытиями вулканических структур центрального типа, как на правом, так и на левом берегах реки Маймечи [Васильев 2006]. Таким образом, участки меймечитовой свиты, картируемой внутри массива, рассматриваются как крупные останца кровли плутона, в дайково-субвулканический комплекс как одновременный с основной интрузивной фазой ультрамафитов.

Все эти установленные геологические соотношения заставляют предполагать, что время формирования основной интрузивной фазы Гулинского плутона составляло 251 млн. лет, причем отклонения от этого возраста могло быть не более 0.2-0.5 млн. лет. Изучение геологического строения Гулинского плутона и, особенно его щелочных составляющих и карбонатитов [Егоров, 1991; Васильев & Золотухин, 1975; Эпштейн, 1994], однозначно указывает на их более поздний характер и их внедрение в уже сформировавшиеся структуры ультраосновной части плутона. Следовательно, следует ожидать их более молодой возраст относительно первых интрузивных фаз – дунитов и перидотитов.

2.4. Петрография вулканитов и их петрохимическая классификация.

Петрографическое описание меймечитовых и пикритовых пород детально представлено в работах предыдущих исследователей [Васильев & Золотухин, 1975]. Здесь важно подчеркнуть тот факт, что в подавляющем большинстве работ не только по Маймеча-Котуйской провинции, но и по другим районам Мезозойского ультраосновного вулканизма в мире указывается на совмещенность щелочных ультраосновных пикритов с субщелочными меймечитовыми породами [Asavin, 2009]. Пикриты в основном встречаются в дайках, пирокластические фации пикритов не описаны. Совмещенность щелочных и субщелочных расплавов подчеркивается тем, что дайки пикритов и меймечитов располагаются рядом, иногда они непосредственно контактируют друг с другом, может наблюдаться взаимное прорывание одних даек другими, но при этом в целом они относятся к одной стратиграфической пачке и определенно одновозрастные.

В полевых определениях пикриты обычно отличается более мелкопорфировым обликом, меньшими размерами вкрапленников оливина, наличием в основной массе заметных бурокрасных лейст слюды, выветрелая поверхность более гладкая, характерные оттенки цвета породы серые, голубоватые. В пределах даек пикритов сортировка вкрапленников слабо выражена, что напротив очень характерно для меймечитовых даек. Меймечиты в дайках характеризуются ярко выраженной порфировой структурой, наблюдаются структуры спенифекс, характерна сортировка вкрапленников параллельно структурам течения, наличие гломеропорфировых и ксеногенных скоплений оливина иногда до формирования дунитовых участков или линз. При выветривании характерные цвета зеленые, выветрелые вкрапленники оливина образуют бугристую, специфическую поверхность породы. Для вкрапленников характерна отчетливая отдельность, по параллельным трещинам которой проникает черная основная масса. Образуются характерные полосатые оливинные вкрапленники. В лавовых и туфовых разностях оливинные вкрапленники менее заметны, иногда практически не видны (особенно в лапиллиевых туфах).

Из сказанного можно заключить, что пикриты достаточно легко в полевых условиях отличить от меймечитов, но это не так. Зальбандовые зоны даек, или маломощные дайки меймечитов очень похожи на пикрит, особенно дайки с крупными вкрапленниками оливина. Только последующая петрохимическая классификация и петрографическое исследование шлифов позволяет разделить эти породы. На фото (Рис. 2.4.) показаны типичные разновидности меймечитов и типичный, свежий пикрит, поскольку взят из керна скважины с большой глубины и практически не подвергся изменениям. Надо отметить что, несмотря на большое значение фанерозойских ультраосновных магм для фундаментальных проблем петрологии их изученность остается недостаточной. Для примера, количество анализов коматиитов (архейских

и протерозойских ультраосновных вулканитов) в базе данных GEOROCK [<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>] составляет около 6000 анализов, тогда как количество валовых составов меймечитов в ней же всего 115. Петрохимическая классификация меймечита, хотя он и был открыт в 1947 г. [Шейнманн, 1947], была принята только через сорок лет, а в западной литературе она фактически появилась только после публикаций Арндта [Arndt et al., 1995], и до сих пор имеющиеся классификации несколько отличаются друг от друга.



Рисунок 2.4. Фотографии меймечитов – дайкового - 87-216, туфового - 87_218, и пикрита -9771.

В российской литературе на основании нашей выборки в 118 анализов граничное содержание для меймечитов по сумме щелочей принято менее 0.5 (0.43 ±0.14 вес.%) [Магматические горные породы... 1983; Магматические горные породы... 1988], а в западной литературе 2%. Кроме того, в западной классификации для отделения пикритов от меймечитов используется предельное содержание MgO в 18%, а в российском петрографическом Кодексе [Петрографический кодекс... 2009] этот критерий отсутствует. Вообще, в третьем издании Кодекса меймечит, как специфический вид ультраосновного вулканита (как и коматиит), отсутствует, а породы с MgO более 18% и низким содержанием щелочей определены как пикриты нормальной щелочности. Причем интересно, что граница между нещелочными вулканитами и щелочными пикритами, проводится по той же цифре - 2% суммы щелочей. Умеренно щелочные пикриты определяют по содержанию щелочей в интервале 1-3% [Петрографический кодекс... 2009]. Другими словами, нормальные пикриты согласно Кодексу, можно было бы идентифицировать как меймечиты (по классификации Арндта), если бы были приняты ограничения на содержания титана, и, если бы не приходилось бы различать пикриты от коматиитов.

С учетом выше сказанного, проблема разделения пикритов от меймечитов становится очевидной, а если учитывать, что, по мнению ведущего исследователя меймечитового

магматизма Соболева А.В., породы существенно потеряли щелочи при серпентинизации (т.е. сумму щелочей как классификационный параметр использовать нельзя) [Соболев & Слущкий, 1984], то вопрос становится еще более запутанным.

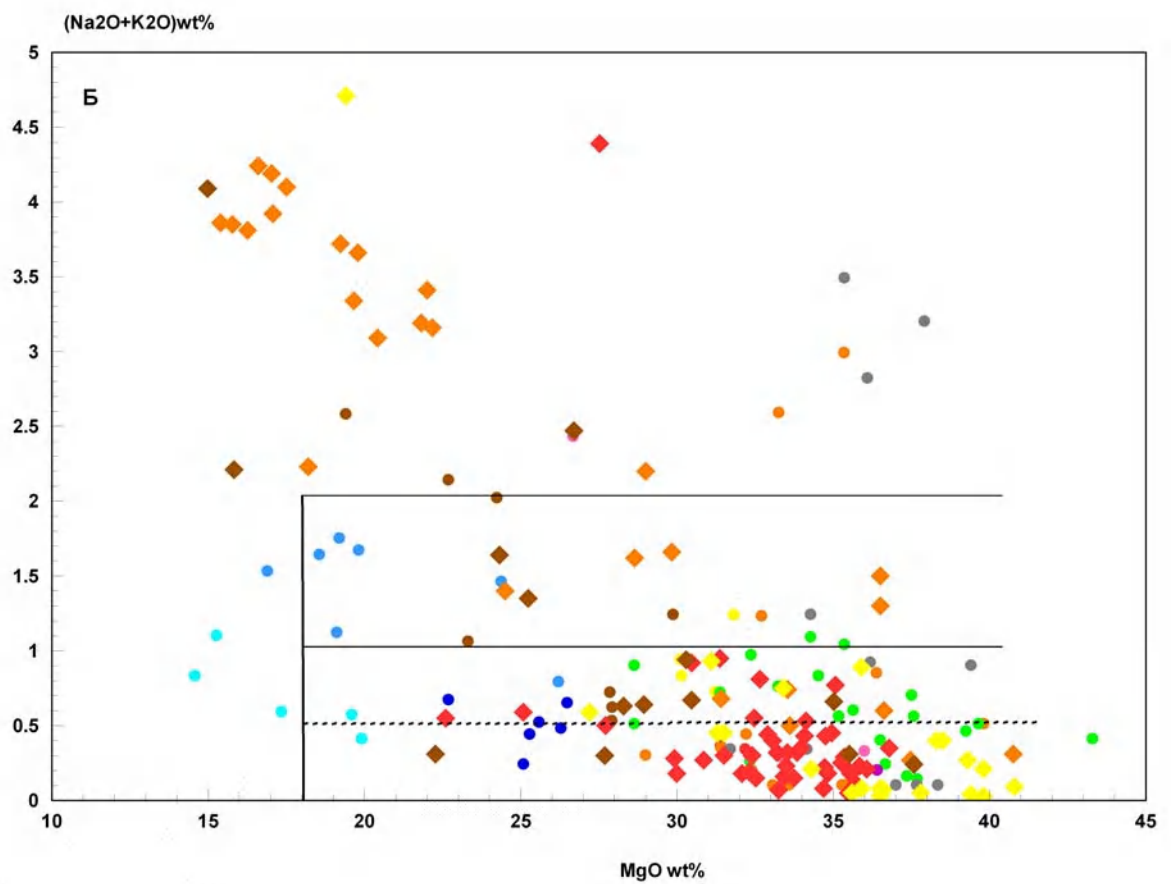
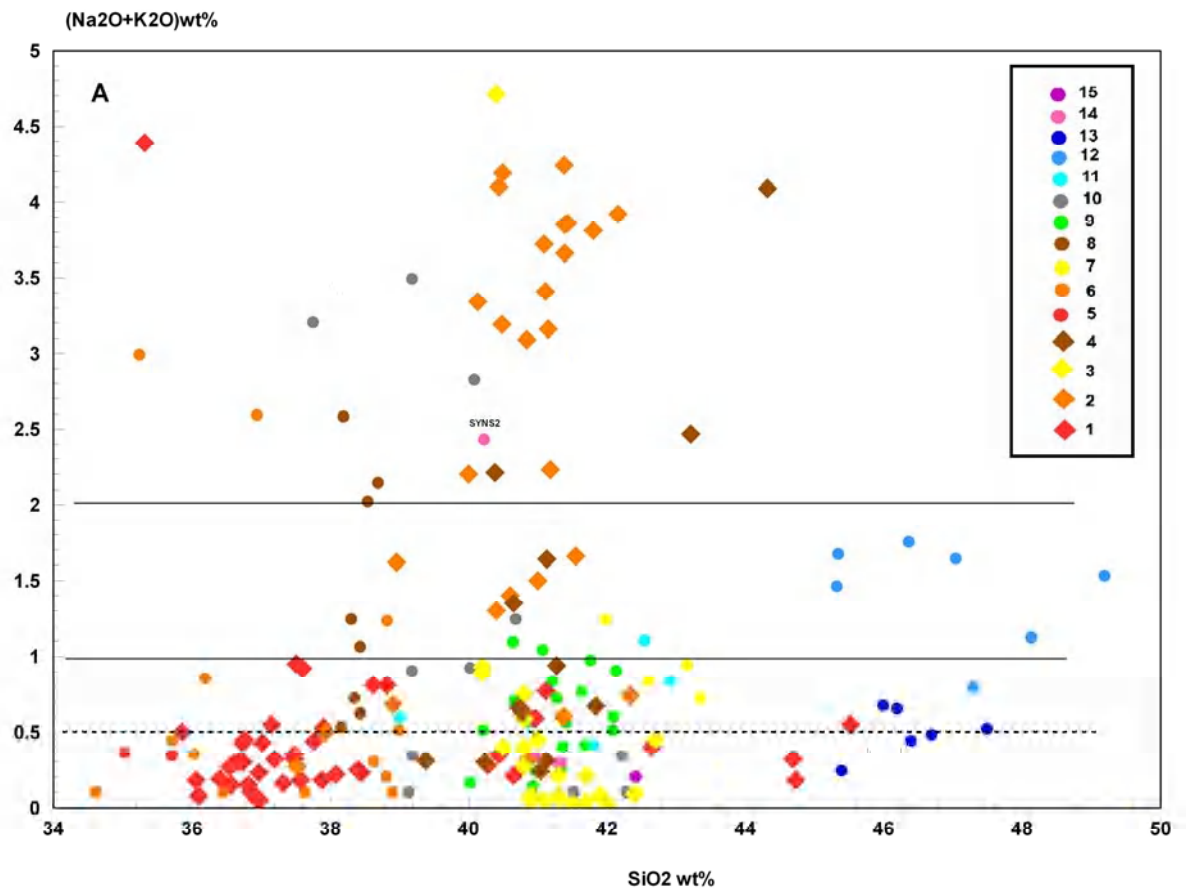
Была проведена систематизация опубликованных анализов меймечитов (как их идентифицируют сами авторы работ), и кроме того выборку была дополнена несколькими работами, в которых рассматриваются очень сходные породы, названные пикритами. Общий объем выборки составил 198 анализа. Все эти породы имеют фанерозойский возраст. Данные представлены на Рис. 2.5 (А, Б, В) и 2.6 (А, Б). На рисунке 2.5 выборки из статей различных авторов отличаются цветом. Видно, что данные большинства авторов формируют обособленные области, а в результате, полученная выборка крайне неоднородна. Например, образцы из Антарктиды (светло синие точки) и Канады (желтые точки) расположены на диаграммах достаточно компактно и не перекрываются.

В тоже время, возможно, это объясняется небольшим количеством анализов из этих проявлений. Для образцов Маймеча-Котуйской провинции выборка у большинства исследователей (Соболев, Васильев, Золотухин, Федоренко, Арндт и др.) включает более широкий спектр составов. По-видимому, это отражает реальное состояние дел – сильную изменчивость валового состава пород как по магнезиальности (количества вкрапленников оливина в образце), так и по щелочности (степени изменения).

Основной петрохимический показатель - сумма щелочей - плохо работает в качестве граничного признака. Если брать показатель 0.5% (пунктирная линия на диаграмме А), то больше половины составов следует отнести к пикритам. Если использовать величину 1%, то достаточно большое количество точек из выборок из работ Федоренко, Мунгала по скв. Г1-3 на Гулинском массиве, меймечитов из Антарктиды, остается за границей поля меймечитов. Только уровень 2% можно рассматривать как достаточно удобный для классификационных целей, за ним оказываются только образцы с очень высоким содержанием щелочей. Диаграмма Б подтверждает эти рассуждения. Уровень меньше 2% (скорее 1.8%) действительно хорошо ограничивает поле составов высокомагнезиальных и слабощелочных меймечитов.

Хорошим критерием оказалось и содержание титана, предложенное для разделения меймечитов от коматиитов (Рис. 2.5 В). Действительно большинство точек расположено выше линии 1% TiO_2 , однако 11 образцов разных авторов все-таки характеризуются более низким содержанием и, кроме того, все образцы с о-ва Горгона также характеризуются низким содержанием титана. Что касается верхней границы по титану, то большинство высокощелочных образцов (>2% сумма щелочей) одновременно обладают содержанием титана больше 3%. Анализ результативности используемых сегодня классификационных диаграмм показывает, что к наиболее удачным критериям следует отнести границу по содержанию

магния более 18%MgO (отделяющую меймечиты от пикробазальтов) и границу в 2% суммы щелочей, отделяющую пикриты от меймечитов.



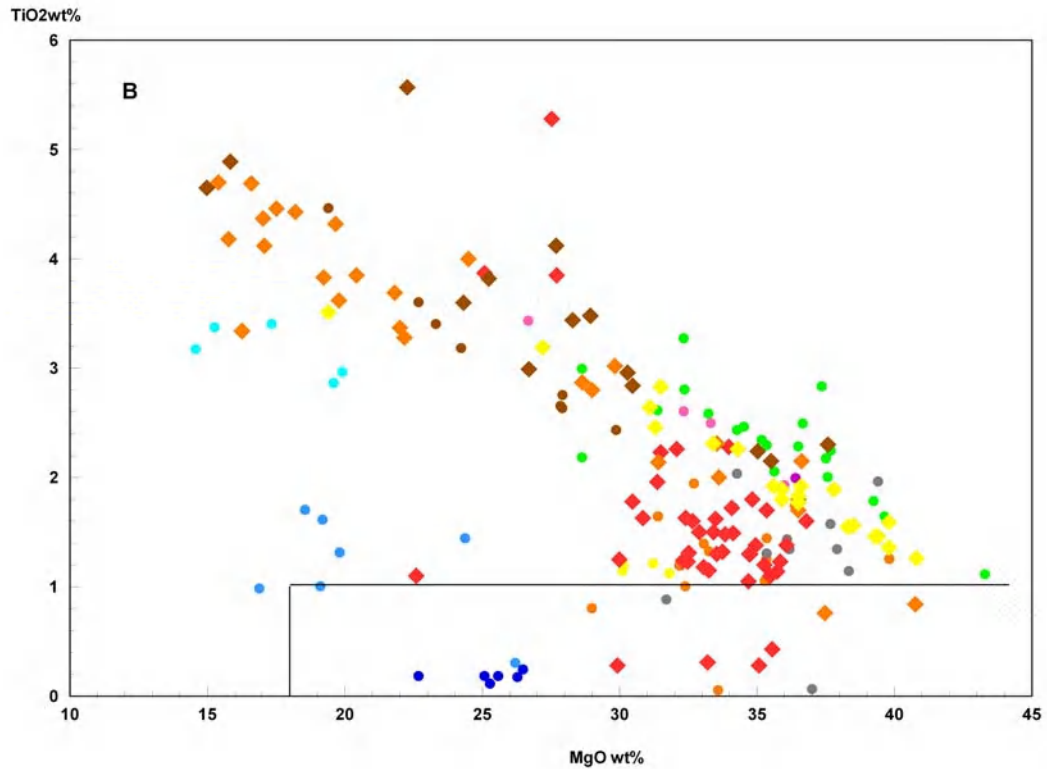


Рисунок 2.5. Валовые составы меймечитов по данным:

Маймеча-Котуйская провинция: 1- [Васильев & Золотухин, 1975], 2- [Соболев & Слуцкий, 1984; Соболев и др., 1991; Sobolev 2009], 3- [Arndt et al. 1995; Arndt, 1998], 4- [Fedorenko & Czamanske, 1997], 5- [Шейнманн, 1947], 6- [Бутакова & Егоров, 1962], 8 – [Mungall et al., 2006], 9- [Kogarko & Ryabchikov 2000], 10- [Жук-Почекутов и др., 1975], 14 – [Elkin-Tanton et al., 2007] (экспериментальная работа с составом меймечита SYNS2 отмечен на Рис 2.5 А), 15- [Carlson 2006].; **Канада:** 7- [Springer 2005], **Япония:** 11- [Ichiyama & Ishiwatari 2005], **Антарктида:** 12- [Heinonen & Luttinen 2010], **Остров Горгона:** 13 – [Echeverria & Aitken, 1986],

На трехмерных диаграммах выборка по литературным данным показывает, что в интервале 1.2-2% суммы щелочей существует область, в которую попадают единичные анализы, а свыше 2% появляется поле пикритов, в которое попадает большая группа анализов. На Рис. 2.6 (А, Б) представлена диаграмма, CaO-MgO-TiO₂, на которой представлены анализы собранной выборки меймечитов. Большинство составов с высоким уровнем щелочей на этой диаграмме (черные точки) устойчиво локализируются в области высоких содержаний TiO₂, CaO и пониженных содержаний Al₂O₃. Использовать эти диаграммы, как основные классификационные нельзя, но для дополнительного разделения пикритов от меймечитов достаточно удобно.

В целом анализ собранных данных по составам меймечитов показал, что между пикритами и меймечитами существует постепенные переходы, и всегда можно найти отдельные породы переходного состава. Сама группа меймечитов имеет достаточно широкий спектр составов, и проявления меймечитового вулканизма в каждом из регионов, по-видимому, характеризуются своими локальными петрохимическими особенностями.

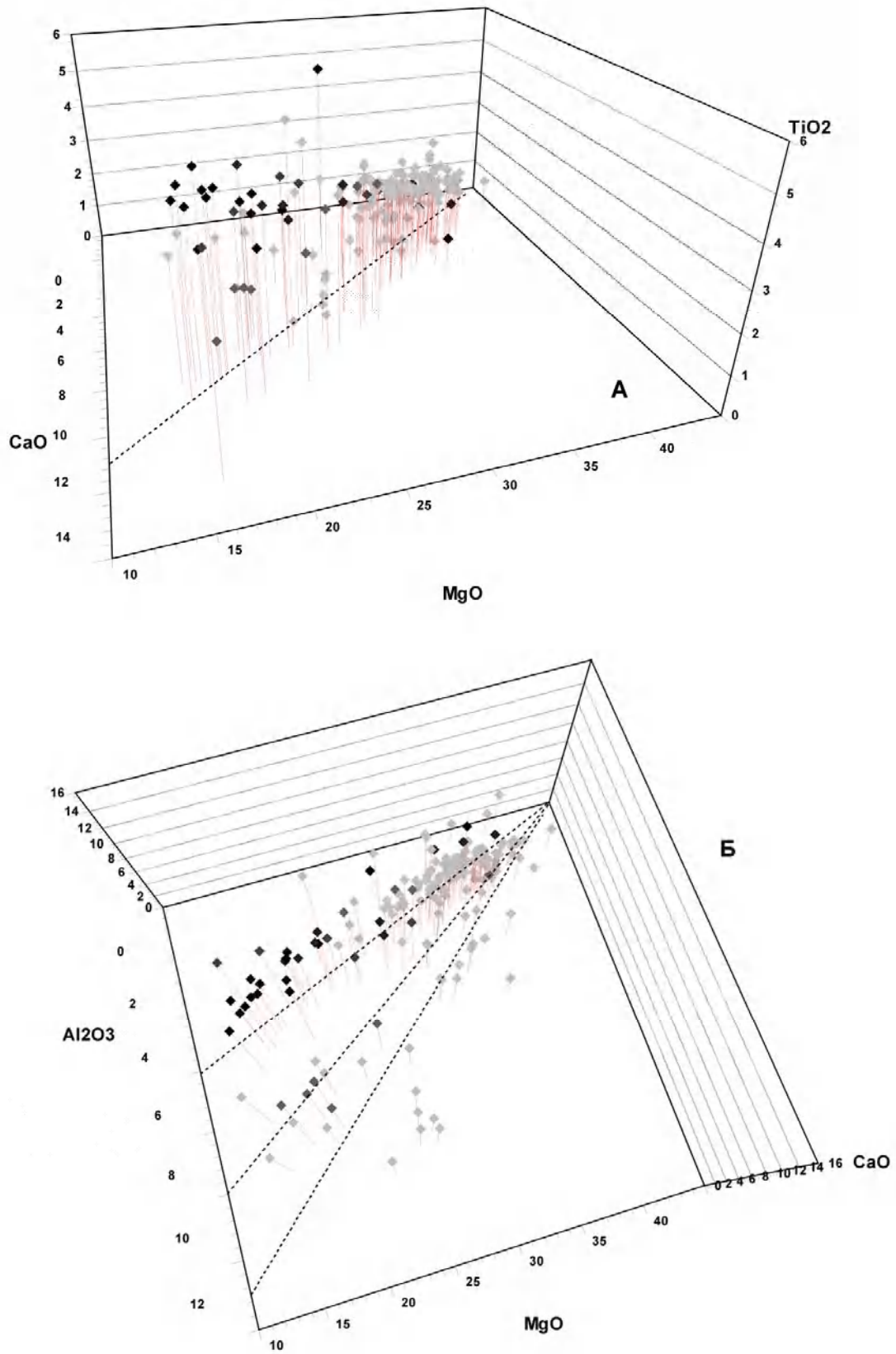


Рисунок 2.6. Валовые составы меймечитов по литературным данным (см. ссылки на Рис.2.5.). Серые точки составы с $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 2$, черные $> 2\%$.

Несмотря на открытие более 70 лет назад [Котульский, 1940] этих интереснейших пород, проведенная систематизация показала, что в настоящее время получено еще недостаточно

данных по составу этих вулканитов даже для их классификационного определения и эти вулканиты нуждаются в дальнейшем изучении.

2.5. Петрохимические характеристики исследованных образцов

Химический анализ собранных образцов проводился методом рентгенофлуоресцентного анализа (RFA) в Центральной аналитической лаборатории ГЕОХИ на спектрометре PW1600. Потери при прокаливании получены при доведении проб до постоянного веса при температуре 110°C. Результаты анализа представлены в Табл. 2.1-2.3. Кроме того были проведена отборка основной массы в порфирировидных породах и оливиновых мегакристов. Составы исследованных основных масс приведены в табл. 2.4. Отборка проводилась под биноклем из фракции 0.25-0.5 мм, структура основной массы мелкокристаллическая однородная, что позволяло из навески 0.5-1г получать достаточно представительный ее состав. В табл. 2.1 показано сопоставление анализов основных масс, отобранных в разное время как независимые пробы. Из расчета относительной ошибки определения (∂) концентраций видно, что для основных компонентов воспроизводимость находится в пределах 0.5-5%, то есть соответствует точности анализа.

Таблица 2.1. Воспроизводимость анализа основных масс.

Образец	ГХ27			85 54		
		∂ отн. %			∂ отн. %	
SiO ₂	37.64	37.38	0.69	36.76	38.03	3.39
TiO ₂	2.30	2.35	2.45	1.89	2.03	7.32
Al ₂ O ₃	2.57	2.72	5.67	2.23	2.25	0.93
FeO	10.78	10.80	0.17	11.75	10.38	12.35
MnO	0.16	0.16	2.47	0.17	0.17	0.58
MgO	34.19	34.52	0.96	33.82	35.09	3.68
CaO	4.00	4.10	2.47	3.73	3.47	7.20
Na ₂ O	0.16	0.17	6.06	0.13	0.16	19.18
K ₂ O	0.32	0.32	0.00	0.40	0.50	23.42
P ₂ O ₅	0.26	0.25	2.37	0.21	0.28	30.08
LOI	6.75	6.67	1.19	8.33	7.30	13.18
Cr ₂ O ₃	0.16	0.16	1.27	0.18	0.31	52.16
Cr	1570.00	1590.00	1.27	1752.96	2500.00	35.13
wS	0.03	0.02	36.73	0.04		
wCl	0.04	0.05	18.60	0.02		
Сумма	99.35	99.67		99.65	99.97	

Щелочи, а также микрокомпоненты – фосфор и хром - воспроизводятся хуже, по-видимому, это отражает случайный характер попадания в отборку аксессуарных минералов основной массы.

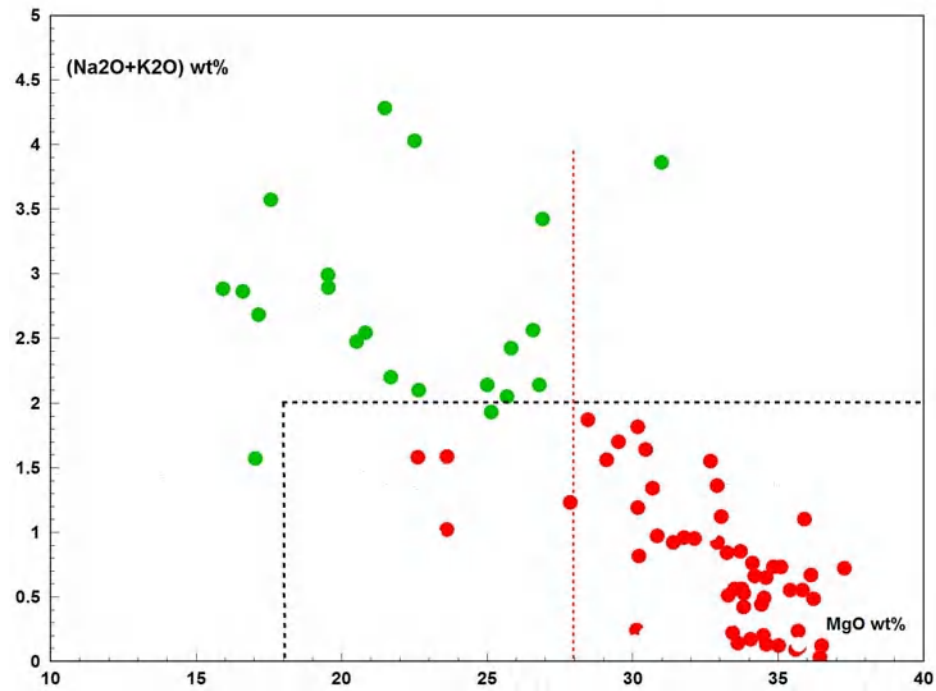


Рисунок 2.7. MgO-(Na₂O+K₂O) Составы изученных ультраосновных вулканитов (красное – меймечиты; зеленое – пикриты). Черными пунктирными линиями показано классификационное поле меймечитов. Красная пунктирная линия, предлагаемая граница для разделения по магнию щелочных пикритов и меймечитов.

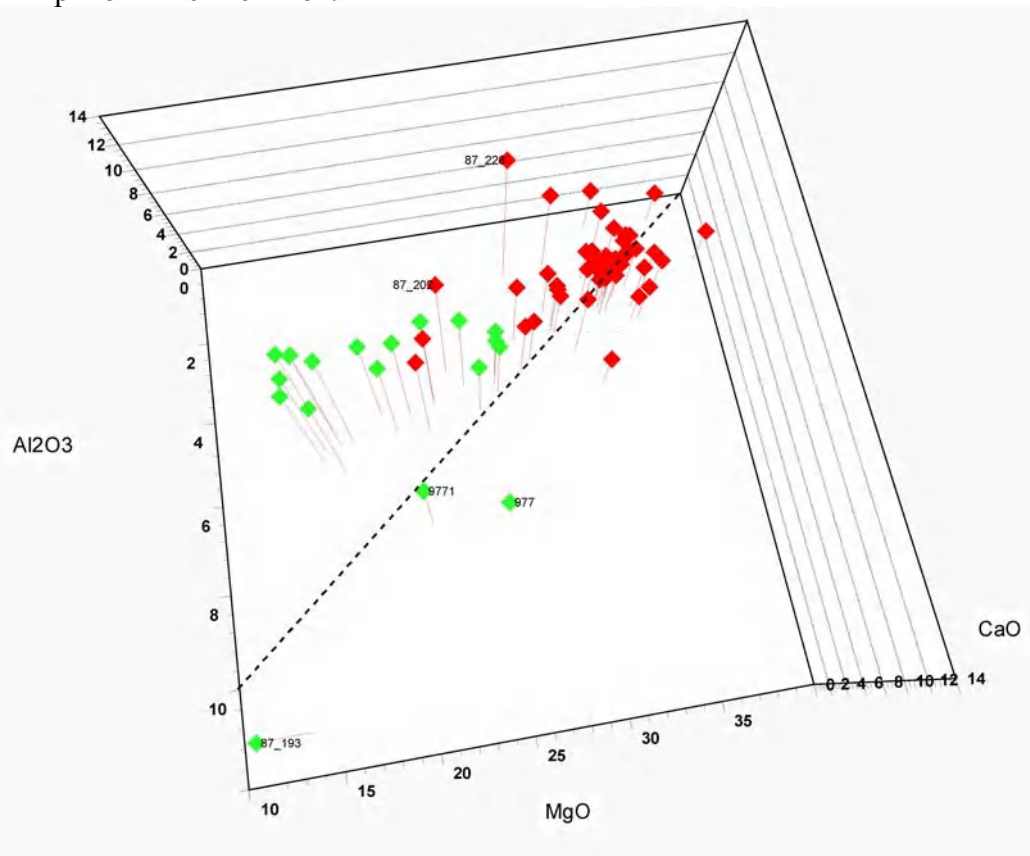


Рисунок 2.8. MgO-CaO-Al₂O₃ Составы изученных ультраосновных вулканитов (красное – меймечиты; зеленое – пикриты).

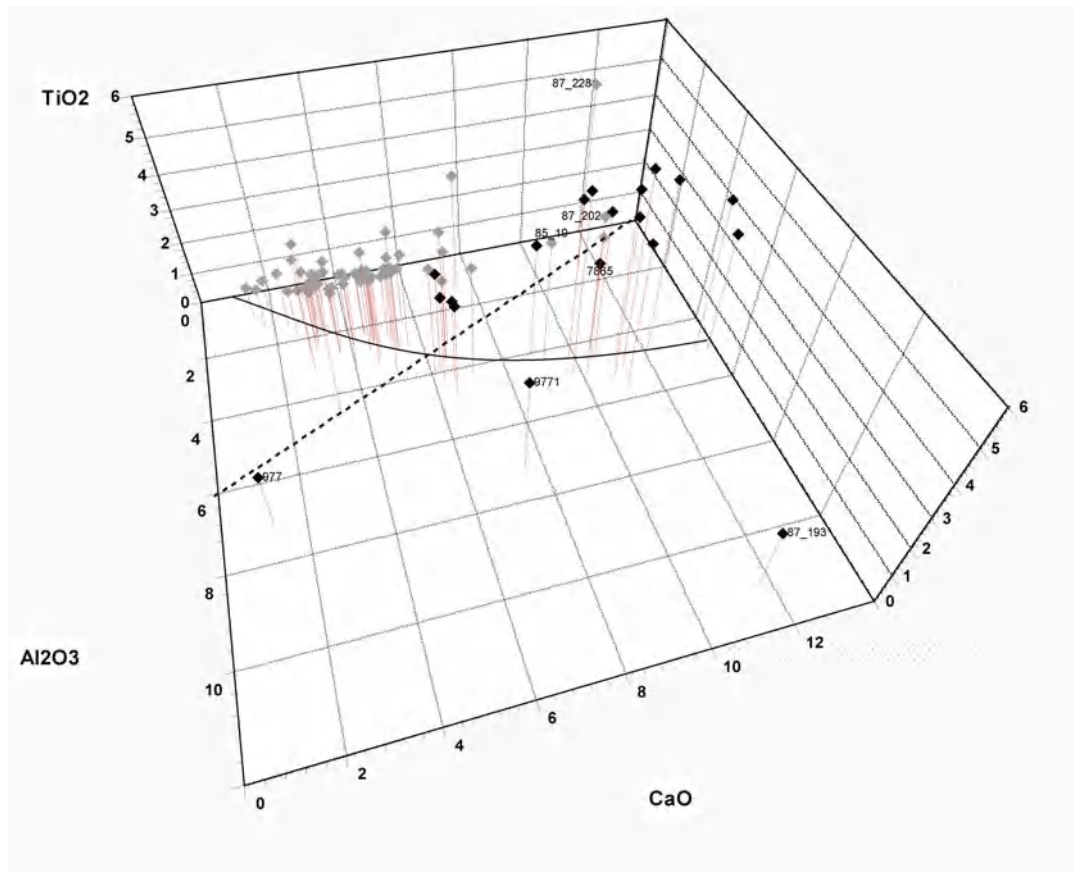


Рисунок 2.9. TiO_2 - CaO - Al_2O_3 Составы изученных ультраосновных вулканитов (серое – меймечиты; черное – пикриты).

Единичные образцы с более высоким содержанием магния и высоким содержанием щелочей (в нашем случае обр. 87_51) скорее относятся к группе фойдитов, а не щелочных пикритов. Интересно, что содержание щелочей не связано с содержанием магния в породе. И для пикритов и для меймечитов образцы с высоким содержанием магния могут содержать как высокие, так и низкие концентрации калия и натрия (Рис. 2.7). Вместе с тем, данные показывают, что по содержанию магния 28% можно разделить эти группы пород. Подавляющее большинство пикритов содержит меньше 28% MgO , и только единичные образцы меймечитов переходят за эту границу (см. красная пунктирная линия на Рис.2.7).

Пикриты отличаются повышенным Ca/Al отношением, за счет более низких содержаний алюминия при сходных содержаниях кальция, высоким содержанием титана (Рис.2.7-2.8). Диаграммы с CaO позволяют разделить тренды изменения основных компонентов в этих двух группах пород [Asavin & Tepteleev 1991]. На диаграмме CaO - Al_2O_3 - TiO_2 (Рис. 2.8) выделяется две группы точек с разным Ca/Al отношением. Тренды изменения состава порода - основная масса (Рис. 2.10) подтверждают различие этих двух групп. Возрастание щелочности в основной массе меймечитов в большинстве образцов небольшое, а иногда даже наблюдается ее уменьшение (обр. 85_39, 85_44, 85_46, 87_232, Г3-2028, 87_214). Напротив, в пикритах составы

основных масс сильно фракционированы относительно породы, и накопление щелочей в них очень заметны (Рис.2.10).

Второй интересный факт, выявленный при исследовании, состоит в том, что для меймечитов, в отличие от пикритов, довольно характерно снижение или слабое возрастание содержания щелочей в основной массе, тогда как в пикритах рост содержания щелочей очень заметен. В пикритах содержание щелочей в основной массе очень велико, достигает 5%. Такие высокие содержания щелочей в пикритах необычны (например, в образце 9171 при 21.5 MgO содержится около 4.5% суммы щелочей).

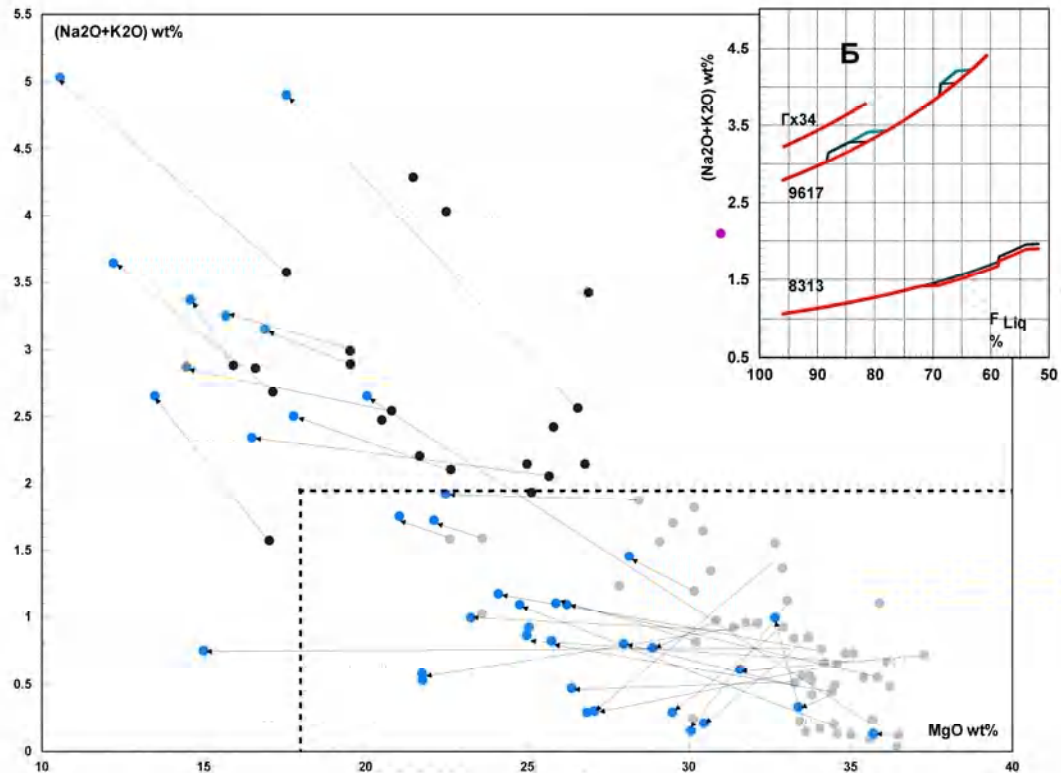


Рисунок 2.10. Составы порода - основная массы, изученных ультраосновных вулканитов (серое – меймечиты; черное – пикриты) и основная массы (синие точки) Стрелочками соединен валовый состав образца и основная масса из него. Фиолетовая точка – обр.87_51 фойдит. На врезке Б рассчитанные тренды фракционирования для обр. – 8313, 9617, Гх34(пояснения в тексте).

Еще интереснее выглядит картина расчета фракционирования Ca/Al отношения. На Рис.2.11 показаны вариации содержаний этих элементов в группах пикритов и меймечитов и их основных массах. Точки пикритов формируют локальную группу вблизи значения 1.5-2.5. Меймечиты, несмотря на большой разброс, в основном характеризуются более низкими величинами CaO/Al₂O₃ отношения. Используя программу PETROLOG v.3.1.1 [Danyushevsky 2001; Плечов & Данюшевский 2006], было рассчитано изменение содержания щелочей при фракционировании оливина и шпинели.

Таблица 2.2. Составы меймечитов по основным компонентам (вес. %) (начало).

Образец	Примечание	Место отбора	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма			
251_2	Дайка	обрыв, на левом берегу. р. Маймечи	38.66	1.59	1.93	2.35	10.30	0.18	35.10	2.61	0.33	0.40	0.239	0.423				5.44	99.55		
2mg2	Дайка		41.17	2.60	3.13		12.97	0.20	35.42	4.05	0.10	0.45								100.09	
50С	дайка	р. Маймеча ниже устья реки Амбардах.	39.64	2.58	2.86	4.74	7.93	0.22	33.25	5.31	0.19	0.65	0.344	0.406					2.07	100.19	
8313	дайка	Котуй	38.34	2.29	2.60	2.92	8.49	0.19	32.13	4.68	0.17	0.78	0.296	0.341					6.98	100.21	
85_19	Дайка	Сплав по р. Маймеча в 1 км вверх по течению от г. Чопко,	39.97	3.79	4.39		12.59	0.20	22.62	9.11	0.36	1.22	0.474	0.21					5.7	100.63	
85_22	Дайка		38.39	3.85	4.84		14.37	0.19	23.62	8.16	0.57	1.02	0.457	0.13	0.057	0.027			3.97	99.66	
85_24	Дайка	р. Маймеча выше устья р. Чопко	38.33	2.14	2.47		12.83	0.19	30.22	6.32	0.47	0.34	0.195	0.12	0.049	0.078			5.82	99.57	
85_26	Дайка		37.36	1.89	2.43		10.43	0.15	34.59	3.94	0.14	0.51	0.26	0.17	0.047	0.051			7.72	99.69	
85_27	Дайка		35.98	1.86	1.54		11.94	0.18	36.22	2.48	0.21	0.27	0.172	0.19	0.112	0.217			8.33	99.71	
85_28	дайка		37.61	2.99	3.64		13.77	0.20	30.18	5.00	0.65	1.17	0.408	0.15	0.037	0.034			3.76	99.59	
85_35	Дайка		34.91	0.95	0.87		8.84	0.12	35.02	3.31	0.07	0.05	0.0988	0.16	0.077	0.024			14.94	99.42	
85_36	Дайка	Прав берег р. Маймечи бкм ниже устья р. Коготка подножие Епишкиной горы	35.95	1.17	1.07		8.66	0.11	36.44	1.57	0.01	0.02	0.083	0.154	0.058	0.026			14.12	99.45	
85_38	Дайка		37.68	1.82	2.14	3.87	6.90	0.19	34.20	3.13	0.15	0.51	0.238	0.354					9.01	100.19	
85_39	Дайка		38.22	2.13	2.69	3.70	7.96	0.20	32.91	3.67	0.40	0.96	0.303	0.313					6.97	100.43	
85_40	Дайка		38.31	2.11	2.39	0.00	10.71	0.18	33.82	4.17	0.10	0.32	0.273	0.324					8	100.71	
85_42	Дайка		38.93	2.61	3.08	3.87	7.55	0.19	30.18	5.30	0.25	0.94	0.319	0.309					6.8	100.33	
85_44	Дайка		38.74	2.32	2.67	2.99	9.28	0.22	32.68	4.75	0.51	1.04	0.287	0.367					4.7	100.55	
85_46	Дайка		39.28	3.53	3.11		13.75	0.24	33.05	2.91	1.05	0.07	0.44	0.205					3.1	100.74	
85_50	Дайка		Прав берег р. Маймечи Скалы у порогов	37.67	3.28	3.25		12.84	0.18	29.52	6.16	0.23	1.47	0.347	0.134	0.068	0.001			4.45	99.60
85_51	Дайка			37.85	2.39	2.87		12.21	0.19	31.77	5.20	0.21	0.75	0.292	0.16	0.04	0.021			5.5	99.44
85_52	Дайка			37.48	1.75	2.14		11.35	0.17	36.13	3.44	0.10	0.57	0.228	0.19	0.043	0.036			6.07	99.68
85_54	Дайка	36.76		1.89	2.23		11.75	0.17	33.82	3.73	0.13	0.40	0.209	0.18	0.038	0.023			8.33	99.65	
87_192	Дайка	Ниже устья реки Балаганах. Средняя часть острова	38.51	3.05	3.17		11.43	0.19	30.14	5.81	0.12	0.12	0.415	0.318					7.5	100.78	
87_195	дайка	Р. Маймеча	37.03	2.73	3.34		13.15	0.18	30.85	4.74	0.23	0.74	0.371	0.143	0.07	0.037			5.97	99.58	
87_196	Дайка	обрыв, р. Маймечи на левом берегу.	36.86	2.06	2.68		11.57	0.17	33.76	2.88	0.20	0.36	0.259	0.19	0.05	0.047			8.59	99.68	
87_199	Дайка		39.30	3.01	3.16		13.01	0.20	27.86	6.68	0.17	1.06	0.389	0.317					4.3	99.45	
87_200	меймечит похож на пикрит		37.86	3.16	3.89		14.13	0.19	29.11	5.09	0.51	1.05	0.335	0.108	0.03	0.04			3.91	99.41	
87_201		39.28	2.61	3.65	2.62	10.11	0.22	31.40	6.50	0.33	0.59	0.328	0.614					2.69	100.94		
87_202	дайка	38.84	3.60	3.68		13.27	0.18	23.62	10.86	0.26	0.76	0.447	0.15					3.4	99.07		

Окончание табл. 2.2. (продолжение)

Образец	Примечание	Место отбора	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма
87_204	меймечит с мелким ОI		37.57	2.99	3.18		13.33	0.19	30.69	5.24	0.64	0.70	0.359	0.14	0.05	0.046	4.48	99.60
87_209	Меймечит туф с редким ОI	Нижняя часть острова (по течению р. Маймечи)	37.22	1.73	2.22		9.97	0.17	33.44	3.08	0.16	0.06	0.163	0.16	0.034	0.021	11.2	99.62
87_210	туф		38.44	1.26	1.31		10.13	0.15	35.72	1.75	0.09	0.02	0.156	0.31			9.7	99.03
87_211	дайка		38.24	1.28	2.55		10.23	0.15	35.61	3.25	0.04	0.05	0.002	0.31			7.3	99.00
87_212	лава		38.37	1.39	2.46		17.10	0.19	35.91	2.67	1.00	0.10	0.027				1	100.21
87_213	Лавовый поток		37.55	1.80	1.95		10.71	0.14	34.60	4.80	0.07	0.06	0.195	0.237			8.4	100.52
87_214	дайка		Ниже устья Канар-Юрях в 200м коренные выходы оливинитов Гулинского массива	39.40	2.47	2.28		12.70	0.22	34.43	4.71	0.21	0.23	0.113	0.17			3.11
87_215	дайка	Нижняя часть острова (по течению р. Маймечи)	38.41	1.24	1.38		10.56	0.22	34.50	3.22	0.12	0.08	0.161	0.567			8.6	99.06
87_216	дайка		38.68	2.14	2.56		10.88	0.16	34.84	4.44	0.17	0.56	0.266	0.154	0.03	0.036	4.73	99.65
87_217	лава		38.36	1.83	2.57		10.92	0.17	37.28	3.16	0.20	0.52	0.262	0.209	0.03	0.044	4.18	99.73
87_218	туф	р. Маймеча, правый берег, обрывы.	40.80	2.57	2.20		12.64	0.21	36.50	3.87	0.07	0.05	0.3	0.19			1	100.40
87_222	Меймечит лавовый с бомбами	Устье Делькана 4 км, правый берег скальные обрывы	38.52	2.89	2.74		12.73	0.17	30.45	4.63	1.03	0.61	0.229	0.116	0.05	0.065	5.36	99.59
87_226	лава	от устья Делькана 4 км, на правом берегу в скальных обрывах	36.01	2.55	2.43		11.15	0.20	33.62	3.06	0.08	0.06	0.329	0.55			10.5	100.54
87_231	лава		39.32	1.92	2.36		10.56	0.19	33.29	4.74	0.00	0.51	0.296	0.209			7.2	100.59
87_232	дайка		39.36	1.59	1.90		9.86	0.17	32.92	3.36	0.91	0.01	0.208	0.282			9	99.57
9722		Гули скв.22	38.06	0.67	0.45		13.82	0.20	34.06	3.68	0.11	0.06	0.034	0.189	0.035	0.057	7.94	99.36
mc	дайка		42.33	2.07	2.54		11.37	0.20	35.84	5.10	0.10	0.45						100.00
ГЗ-2028	лава	Скв. ГЗ, Гули	38.43	1.99	2.89		12.00	0.17	33.71	3.69	0.37	0.48	0.247	0.187	0.04	0.005	5.34	99.55
ГХ27	дайка	р. Маймеча, правый берег, обрывы.	37.64	2.30	2.57		10.78	0.16	34.19	4.00	0.16	0.32	0.256	0.157	0.029	0.039	6.75	99.35
ГХ27	дайка		37.38	2.35	2.72		10.80	0.16	34.52	4.10	0.17	0.32	0.25	0.159	0.02	0.047	6.67	99.67
ГХ30	дайка		38.86	3.31	4.15		12.34	0.17	28.47	6.10	0.26	1.61	0.384	0.134	0.02	0.005	3.85	99.66
ГХ31	дайка		38.57	2.30	3.02		10.95	0.16	34.12	4.52	0.20	0.56	0.308	0.151	0.05	0.005	4.9	99.81
ГХ32	дайка		38.59	2.33	2.59		10.38	0.18	33.51	5.20	0.15	0.41	0.205	0.375			6.5	100.42
Гх33	дайка		37.81	1.40	1.43		11.12	0.16	35.69	2.40	0.17	0.06	0.144	0.205	0.083	0.026	8.8	99.51

Таблица 2.3. Составы щелочных пикритов (вес. %)

Образец	Примечание	Место отбора	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	S	Cl	ppp	Сумма
7865			38.60	2.84	4.30	11.79	0.18	22.65	10.52	0.43	1.67	0.357	0.124				5.899.26
85_25		р. Маймеча в 1 км вверх по течению от г. Чопко,	39.11	5.49	4.69	15.52	0.19	20.52	10.20	1.02	1.45	0.452	0.06	0.044	0.025		0.8899.59
85_43		Правый берег р. Маймечи 6 км ниже устья р. Коготка. Подножье г.Епишкина	41.98	4.46	5.70	13.45	0.21	17.15	11.02	1.23	1.45	0.579	0.12				2.499.75
85_47			40.39	4.86	4.47	12.89	0.20	19.55	9.82	0.20	2.69	0.614					4.199.78
85_55		Прав берег р. Маймечи Скалы у порогов в 1 км восточнее ЮКМ	38.15	4.51	4.08	13.92	0.19	25.15	7.40	0.24	1.69	0.533	0.088	0.031	0.001		3.6999.68
85_66			38.94	3.79	4.89	16.00	0.21	22.51	8.23	3.08	0.95	0.397	0.11	0.171	0.026		0.499.60
87_205		обрыв, ниже по течению р. Маймечи на левом берегу.	39.17	5.02	4.67	13.42	0.21	16.61	11.15	0.22	2.64	0.73	0.185				6.6100.63
87_220	лавовый	до устья Делькана 4 км, правый берег скальные обрывы	41.75	2.65	4.39	11.63	0.15	26.80	6.30	1.44	0.70	0.291	0.105	0.05	0.005		3.1499.40
87_221			37.31	3.52	4.29	14.13	0.19	25.01	9.05	0.49	1.65	0.591	0.097	0.05	0.005		3.0599.44
87_223	лавовый		37.82	5.44	5.15	14.88	0.20	20.82	9.95	0.91	1.63	0.762	0.054	0.06	0.005		1.6899.37
87_224	лавовый		38.94	4.54	4.83	14.39	0.20	21.69	10.50	0.51	1.69	0.799	0.071	0.03	0.028		1.1899.40
872_27			Ручей Харамай	38.34	4.91	5.35	13.27	0.20	15.93	10.79	0.20	2.68	0.718	0.103			
9612		р. Котуй 4км ниже устья Чомно-Юряха	38.98	2.86	4.84	13.02	0.18	25.69	6.52	0.56	1.49	0.174	0.113	0.026	0.056		5.2299.72
9617	Лавовый покров	лев. берег р. Котуй устье ручья Эхелях	40.16	3.16	4.18	13.04	0.19	26.58	6.45	1.48	1.08	0.657	0.386	0.03	0.051		1.7699.20
9765	дайка	Скв14-260м Гули	39.34	2.65	4.48	13.78	0.17	26.91	6.55	2.20	1.22	0.343	0.136	0.087	0.029		1.8299.72
977	дайка	р. Котуй выше устья Кындына	40.08	1.74	7.22	11.35	0.16	25.83	1.23	0.35	2.07	0.297	0.075	0.063	0.022		8.9399.42
9771	дайка	Скв14-342м Гули	39.45	2.86	7.42	13.34	0.18	21.49	7.54	2.39	1.89	0.572	0.08	0.075	0.007		2.1899.48
ГХ29		р. Маймеча, правый берег, обрывы.	41.34	4.64	5.06	12.56	0.20	17.04	13.37	0.13	1.44	0.498					3.799.98
Гх34			39.58	4.97	4.99	14.77	0.20	19.54	8.91	0.50	2.49	0.54	0.07	0.023	0.04		3.0399.57
ГХ38		Гулинский массив, запад от ЮКМ	40.94	3.46	6.15	12.89	0.21	17.57	10.58	1.68	1.89	0.564	0.05				499.98
87_50		Восточный Быхит (дайковый комплекс)	35.85	2.92	9.06	10.43	0.26	26.78	11.78	1.25	0.87	0.028					0.599.73
87_51	фоидит		31.11	1.54	7.75	11.33	0.23	31.00	12.97	3.15	0.71	0.063					0.5100.35

Таблица 2.4. Составы основной массы из ультраосновных вулканитов (вес. %)

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S	Cl	ppp	Сумма
	Меймечиты															
251_2	41.70	4.16	4.52		13.23	0.21	25.07	9.25	0.17	0.75	0.239				0.76	100.06
251_2	41.96	4.15	4.51		13.19	0.21	25.00	9.23	0.16	0.70	0.56				1.1	100.77
50С	40.76	5.23	6.66	2.35	10.77	0.21	15.01	14.63	0.35	0.40	0.569	0.067			3.31	100.31
8313	42.56	2.21	5.01		13.80	0.10	21.78	11.40	0.30	0.23	0.46	0.89			0.6	99.34
8313	42.53	3.26	5.01		13.79	0.21	21.76	11.39	0.33	0.25	0.37	0.33			0.98	100.21
85_19	42.04	4.05	4.78		12.98	0.21	21.06	9.65	0.44	1.31	0.5	0.2			2.7	99.92
85_22	41.44	4.25	5.02		13.64	0.22	22.13	10.14	0.44	1.28	0.52	0.21			1	100.29
85_24	40.35	4.22	4.18		13.37	0.37	25.90	9.20	0.19	0.91	0.55	0.18			0.6	100.02
85_38	38.17	3.48	3.95		11.58	0.20	27.09	6.10	0.10	0.20	0.478	0.235			8.4	99.98

Таблица 2.4. окончание

85 38	41.07	3.84	4.36		12.79	0.22	29.93	6.74	0.10	0.22	0.53	0.22			0.8	100.82
85 42	41.44	2.94	3.51	2.31	10.08	0.20	28.17	8.09	0.73	0.72	0.369	0.326			1.67	100.56
85 44	37.43	3.67	3.70		12.02	0.21	26.86	6.19	0.15	0.14	0.513	0.324			8.9	100.11
85 46	38.57	3.03	2.67		11.80	0.21	30.08	2.50	0.09	0.06	0.373	0.32			10.3	100.00
87 195	39.60	2.57	3.16		12.27	0.19	28.89	6.08	0.03	0.74	0.348	0.23			5.84	99.94
87 201	39.05	3.86	4.20		12.28	0.20	23.27	8.59	0.16	0.83	0.52	0.266			6.4	99.63
87 209	37.80	2.24	2.40		8.27	0.21	32.68	4.64	0.91	0.08	0.26	0.391			10	99.88
87 214	37.94	2.43	2.45		13.32	0.22	33.40	5.52	0.26	0.07	0.185	0.236			4.2	100.23
87 215	39.38	3.36	3.44		13.33	0.22	24.78	8.38	0.31	0.78	0.426	0.263			5.2	99.87
87 217	37.72	2.32	2.79		11.57	0.18	31.59	3.61	0.15	0.46	0.326	0.365			9	100.08
87 218	35.01	1.65	1.57		10.54	0.16	35.71	1.99	0.07	0.06	0.15	0.194	0.1	0.022	12.45	99.67
87 231	42.15	0.70	5.02		12.33	0.22	28.00	8.07	0.18	0.62	0.45	0.09			2.3	100.13
87 232	41.10	4.03	4.06		13.20	0.23	29.50	6.80	0.15	0.14	0.56	0.26			0.9	100.93
mc	41.70	3.56	3.64		14.11	0.24	26.24	8.87	0.31	0.78	0.45	0.113			0.6	100.61
ГЗ-2028	38.77	3.64	4.36		8.16	0.28	30.48	7.48	0.18	0.03	0.33	0.45			5.5	99.65
ГХ27	38.69	0.64	4.69		11.32	0.20	25.77	7.41	0.18	0.64	0.414	0.331			9.5	99.78
ГХ30	41.57	4.45	4.50		13.75	0.22	22.49	10.15	0.20	1.72	0.56	0.21			0.56	100.38
ГХ31	38.51	3.93	3.89		12.45	0.91	24.12	8.57	0.19	0.98	0.52	0.301			6.4	100.77
ГХ32	38.77	2.01	3.62		12.21	0.14	26.39	8.20	0.30	0.17	0.309	0.244			7.3	99.66
ГХ33	40.33	4.66	2.34		13.02	0.20	20.06	10.64	0.20	2.45	0.653	0.185			5	99.74
Щелочные Пикриты																
85 47	41.85	6.11	5.34		13.51	0.20	16.90	11.73	0.24	2.91	0.77	0.17			0.65	100.38
87 223	40.56	5.60	6.09		14.52	0.22	14.48	14.42	0.73	2.14	0.72	0.08			1	100.56
ГХ29	38.74	5.22	5.68		13.53	0.21	13.50	14.44	0.73	1.92	0.67	0.12			5.3	100.06
ГХ34	41.48	5.73	6.31		13.75	0.22	15.70	12.27	0.29	2.96	0.85	0.098			0.8	100.46
ГХ38	42.13	4.21	8.27		11.94	0.19	10.57	14.89	3.04	1.99	0.75				2	99.98
7865	41.79	3.95	5.48		12.96	0.19	17.79	14.84	0.24	2.26	0.12	0.07			1	100.69
85 43	40.72	5.68	6.96		14.82	0.26	12.22	14.13	1.95	1.69	0.69	0.06			1	100.18
872 27	38.58	5.33	5.87		13.72	0.21	14.60	11.41	0.29	3.08	0.79	0.126			6.7	100.71
9612	38.75	3.66	5.08		12.02	0.18	16.50	13.76	0.24	2.10	0.46	0.12			6.8	99.67
9617	40.16	3.16	5.18		13.04	0.64	17.57	11.38	1.55	3.35	0.894				3	99.92

При расчетах использовались разные модели фазовых равновесий (более 10 моделей): [Ariskin et al., 1993; Danyushevsky 2001; Beattie, 1993; Herzberg & O'Hara, 2002; Langmuir et al., 1992; Nielsen, 1988; Putirka, 2005; Соболев & Слущкий, 1984 1984], однако все они давали близкие результаты.

На врезке Рис.2.9 Б, показан пример расчета для образца меймечита 8313 и двух образцов пикритов 9617 и Гх34. Расчеты проводились до содержаний 18% MgO в остаточном расплаве меймечита и 15% MgO в остаточном расплаве пикритов. В расчетном расплаве меймечита получено 2% суммы щелочей, что значительно больше (примерно в 2 раза) чем в основной массе из большинства образцов. Расчеты для пикритов напротив, дают сопоставимое с содержанием в основной массе накопление щелочей.

Расчет фракционирования по моделям PETROLOG-III показывает, что оливин - шпинелевое фракционирование не позволяет изменять Ca/Al отношение в расплаве. На врезке Б видно, что в зависимости от выбранной модели отношение либо постоянно при фракционировании, либо меняются десятые доли величины.

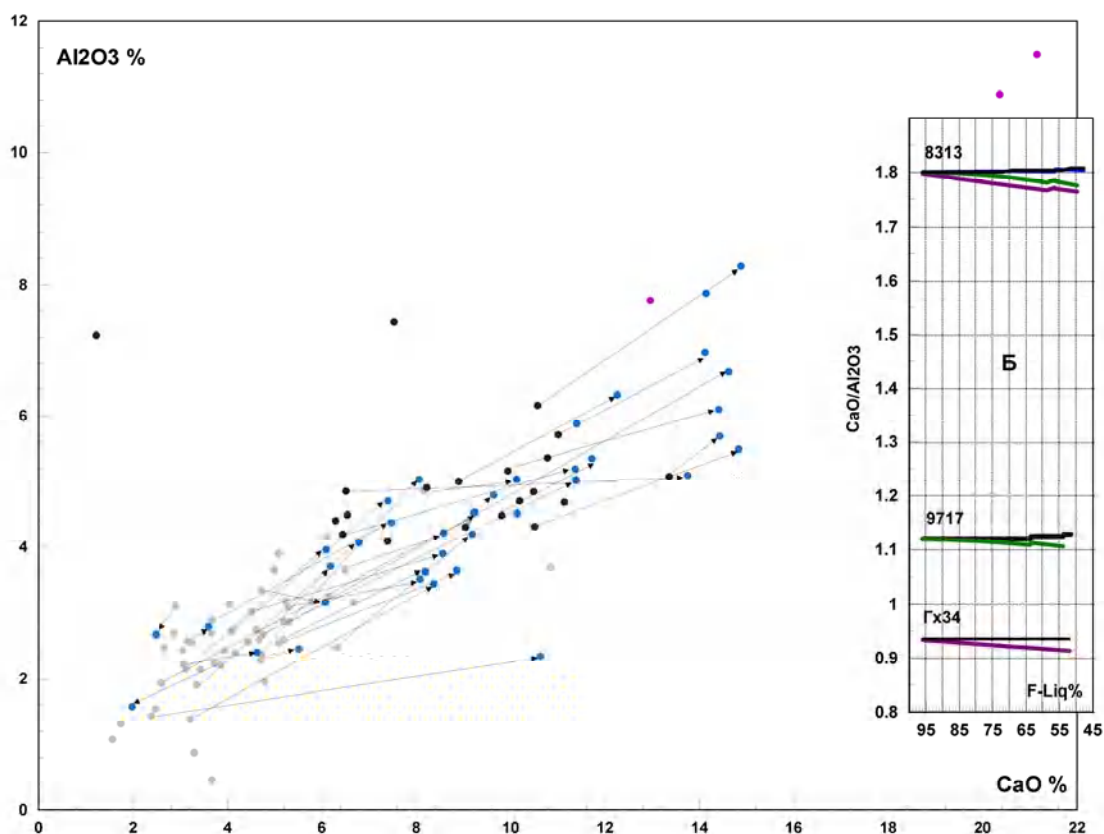


Рисунок 2.11. Составы порода - основная массы, изученных ультраосновных вулканитов (серое – меймечиты; черное – пикриты) и основная массы (синие точки) Стрелочками соединен валовой состав образца и основная масса из него. Фиолетовая точка – обр.87_51 фойдит. На врезке Б рассчитанные тренды фракционирования для обр. – 8313, 9617, Гх34(пояснения в тексте).

Это понятно, поскольку при фракционировании доля шпинели (концентратора алюминия) незначительна, и величина K_r оливина для кальция много меньше единицы, что не дает возможности изменить Ca/Al отношение в остаточных расплавах.

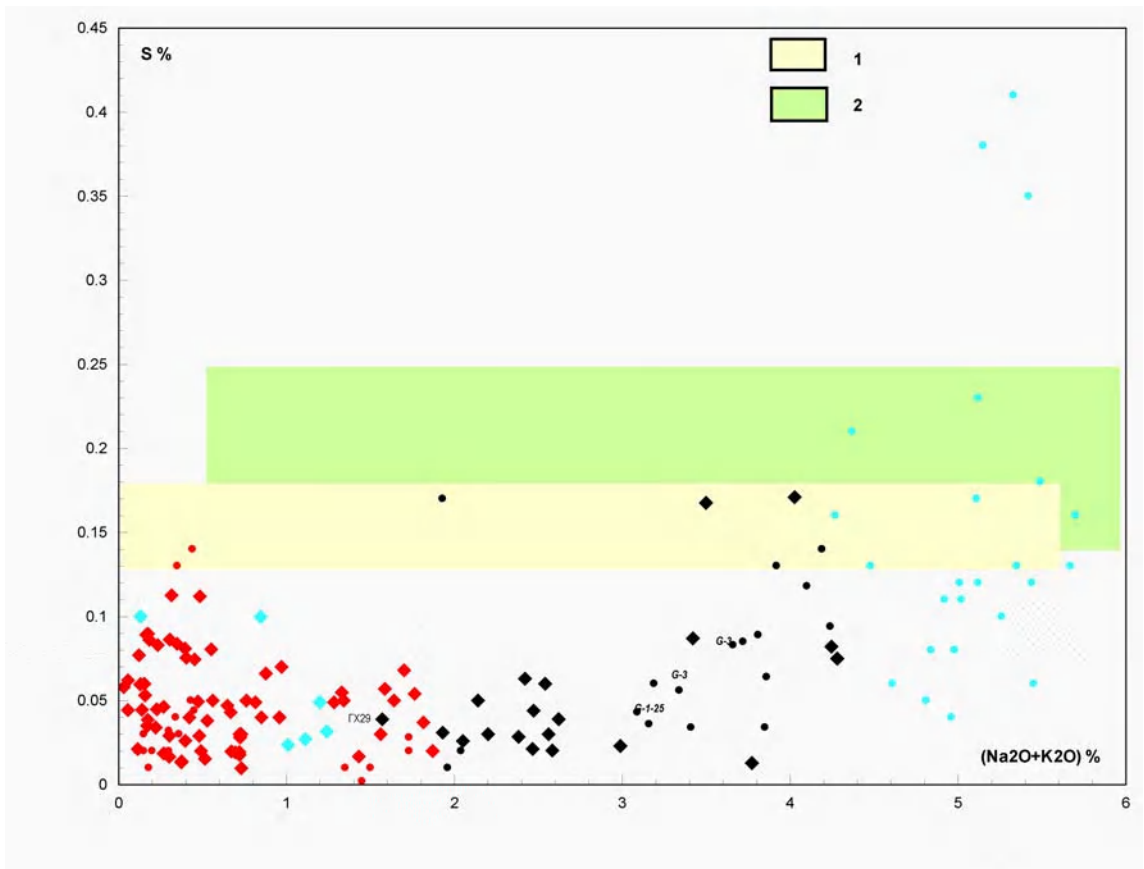
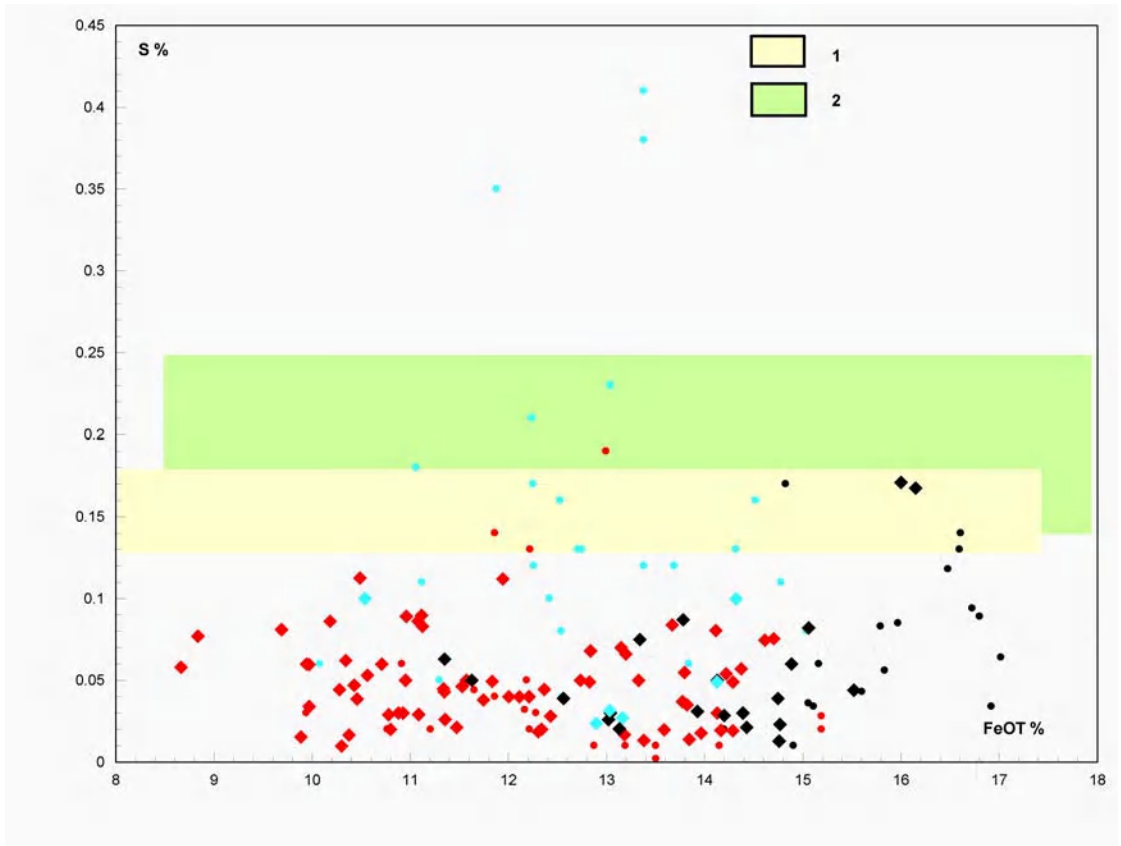
Симметричность процессов фракционирования и адкумуляции не позволяет объяснить изменение CaO/Al_2O_3 значения и за счет добавления ксеногенных кумулюсных кристаллов. Эксперимент Линды Элкин-Тантон с соавторами [Elkins–Tanton et al., 2007] также показал, что кристаллизация ультраосновного расплава в широком интервале давлений не приводит к изменению CaO/Al_2O_3 отношения. Хотя эти авторы и описывают состав расплава как меймечитовый, он на самом деле по составу является пикритовым. Для него в интервале 1700-1500°C для давления 3.5GPa CaO/Al_2O_3 отношение не меняется, пока кристаллизуется оливин. Только после кристаллизации (начиная с 1600°C) клинопироксена ($CaO/Al_2O_3 = 3.4$) совместно с гранатом ($CaO/Al_2O_3 = 0.3$), оно немного возрастает с 1.8 до 2.3.

Напротив, на диаграмме природных составов видно, что реальные вариации CaO/Al_2O_3 отношений в меймечитах очень значительны (1-2.5), и кроме того, в большинстве вулканитов в составе основной массы эта величина возрастает в 1.5-2 раза. Таким образом, если для пикритов в парах порода - основная масса характерно постоянство величины CaO/Al_2O_3 , что отвечает нормальному процессу дифференциации (до появления ликвидусного пироксена), то для меймечитов это совершенно не так.

Существенное развитие процессов серпентинизации в ультраосновных вулканитах делает бесполезным использование прямых измерений содержания CO_2 и H_2O в породе, для оценки различия флюидных режимов пикритов и меймечитов. Разница в содержании летучих может быть объяснена как первичными характеристиками расплава, так и условиями гипергенного изменения вулканитов. После застывания расплавов часто фиксируются высокотемпературные гидротермальные изменения.

Петрографические наблюдения показывают, что даже в пределах маломощных даек, степень гидротермальной переработки (серпентинизации) пород сильно варьирует от практически свежих (5-10% серпентина), до сильно измененных (70-80% серпентина). Поэтому для косвенной оценки режима летучих в расплаве можно использовать менее подвижные при серпентинизации компоненты, например – серу. На Рис.2.11 представлены литературные и полученные данные по распределению серы в ультраосновных вулканитах. Наблюдается очень широкий интервал содержания серы как меймечитах, так и в пикритах. Интервалы содержания серы в пикритах и меймечитах перекрываются.

Корреляция S с содержанием основных и микро (Cu) компонентов отсутствует. В ряде пикритов и микровключений в оливине содержания серы очень велико, по-видимому, превышает уровень необходимой для кристаллизации сульфидов (пирротина) из расплава.



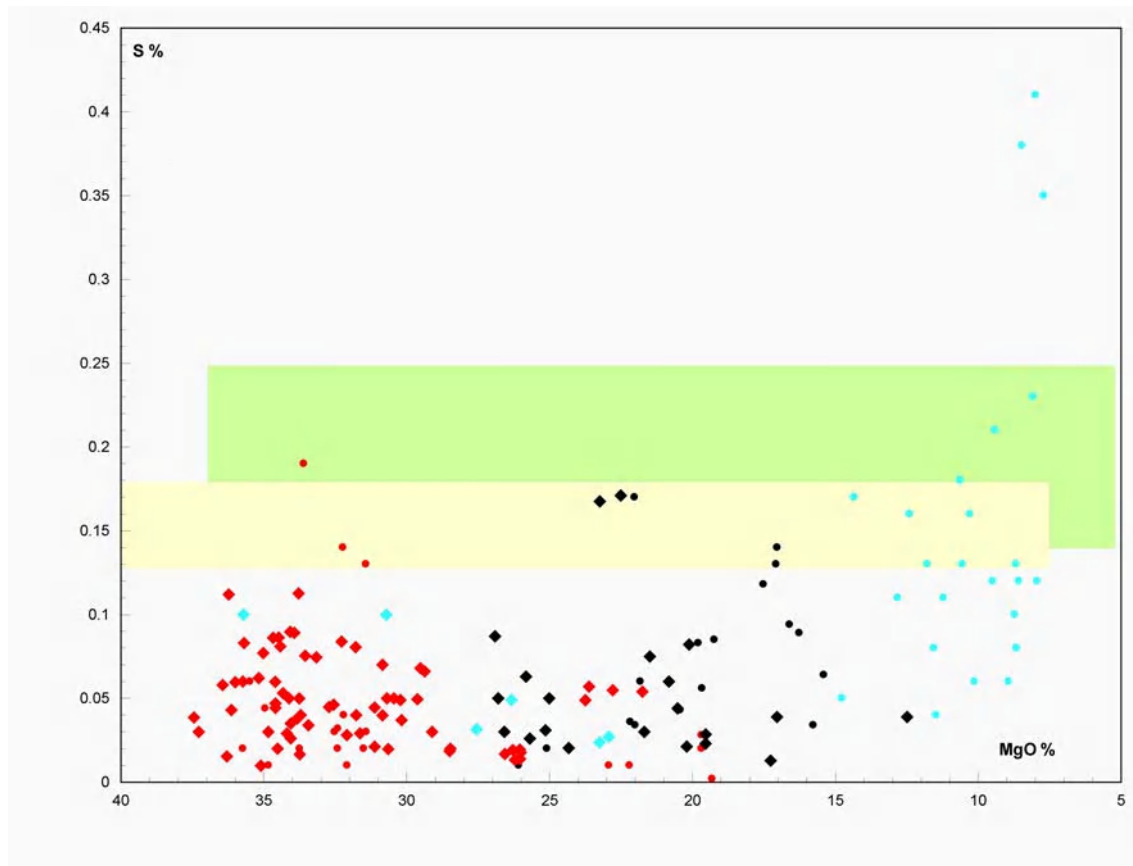


Рисунок 2.12. Распределение S в меймечитах. Валовые составы ультраосновных вулканитов изученных пород - ромбики (красное – меймечиты; черное – пикриты). FeOT- рассчитанное содержание общего железа как FeO. Литературные данные по составам ультраосновных вулканитов - точки (красное – меймечиты; черное – пикриты). Голубые точки – составы стекл из микровключений в оливине по данным – [Соболев и др. 2009]. На рисунке также показаны области насыщения серой (кристаллизация сульфидов) расплавов: 1 - [Moune et al., 2009]; 2- [Webster et al., 2001].

Поскольку в исследованных породах не отмечены сульфиды, формирование которых можно отнести к первично магматической стадии кристаллизации (пирротин, халькопирит), можно предположить, что-либо концентрация насыщения в ультраосновных расплавах намного выше приведенных значений, либо окислительный потенциал в расплаве сдвинул равновесие S^{2-}/S^{6+} - в сторону окисленных форм, что затруднило собственную кристаллизацию сульфидных фаз на магматическом этапе.

Более наглядно различие в содержаниях серы можно проследить на диаграммах концентрация серы – степень недонасыщенности расплава серой. Для этого, используя модель Ли и Рипли [Li & Ripley 2005], была рассчитана концентрацию насыщения для составов соответствующих образцов. Для стартовых условий расчета использовалась температура 1200С и давление 1 кбар, заведомо меньше чем реальные температуры расплавов. Для расчета составов, взятых из литературы [Ryabchikov et al., 2009; Рябчиков и др. 2009; Соболев и др. 2009] пришлось брать температуру 1500С, поскольку при более низкой температуре почти все образцы оказывались в поле пересыщенных по сере расплавов. Точки на графиках формируют

параллельные тренды отдельно для меймечитов, пикритов, и микровключений в оливинах, причем меймечиты оказались наименее насыщенные серой. Даже при заведомо более высоких температурах расчета концентрация S в большинстве пикритов и во всех стеклах из включений выше расчетных концентраций насыщений (разница между расчетной концентрацией и реальной меньше нуля – ниже красной линии на графике 2.12А) и должны содержать сульфидные фазы. Высокие содержания воды и CO₂ в расплавах по экспериментальным данным увеличивает растворимость серы в расплаве [Рябчиков, 1971; Кузнецова и Кригман, 1978; Кузнецова, 1986; Wendlandt, 1982; Tsujimura & Kitakaze 2005; Scaillet & Macdonald 2006a; Moune et al., 2009] и могут объяснить отсутствие собственных сульфидных фаз. Таким образом, подтверждается представление о различном режиме летучих в пикритах и меймечитах.

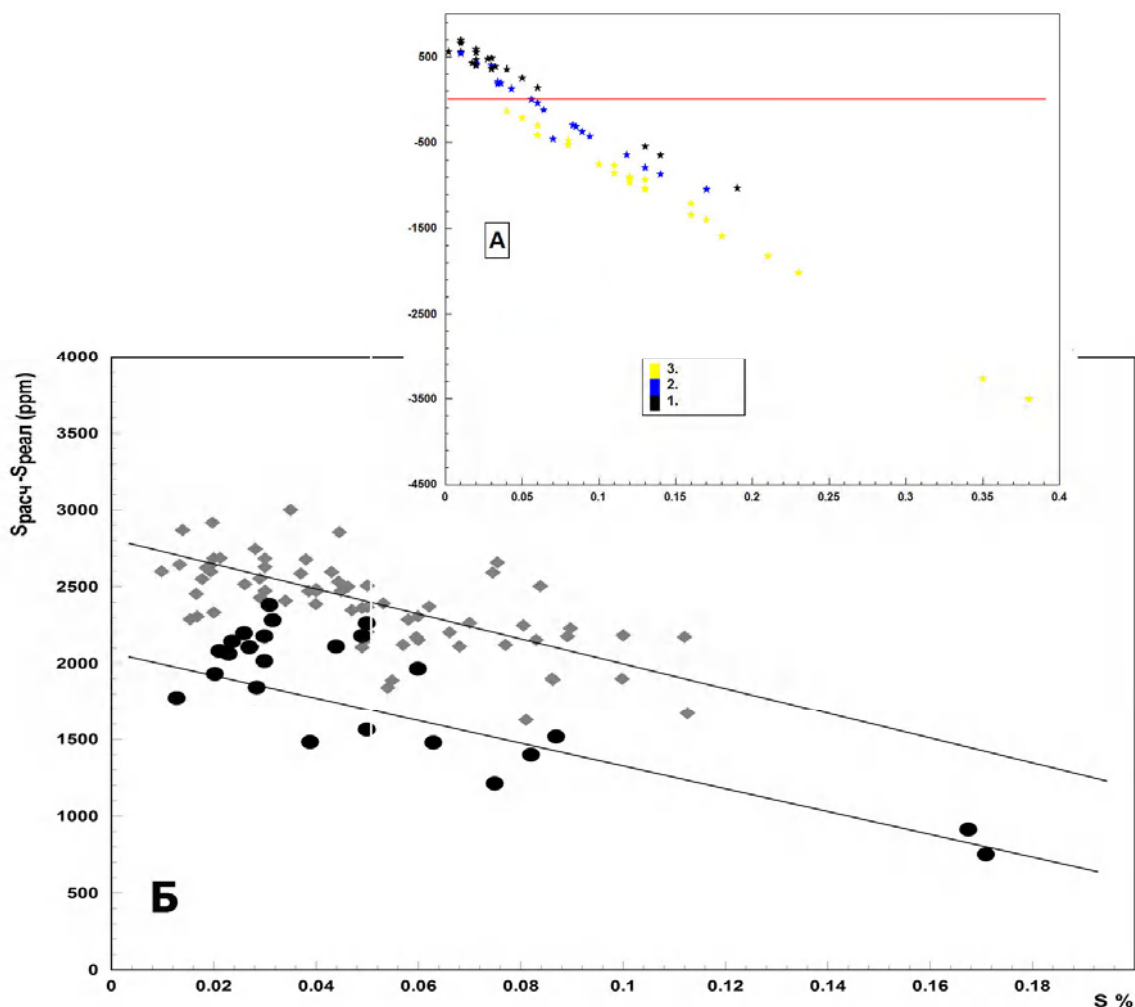


Рисунок 2.13. Разница между рассчитанной по модели [Li & Ripley 2005] концентрацией насыщения и содержанием S в исследованных образцах для пикритов (черные точки) и меймечитов (серые ромбы). На врезке А – та же диаграмма для литературных составов 1- меймечиты; 2- пикриты; 3- стекла из микровключений в оливинах из меймечитов [Ryabchikov et al., 2009; Рябчиков и др., 2009; Соболев и др., 2009].

По-видимому, в пикритовых расплавах содержания воды и двуокиси углерода были выше (это фиксируется по широкому развитию слюды в основной массе пикритов), что и обусловило более высокий уровень недосыщенности серой щелочных расплавов.

В целом, результаты показывают, что существует широкий спектр составов, и поля пикритов и меймечитов частично перекрываются. Представляется, что для объяснения наличия широкого интервала составов этих ультраосновных вулканитов, необходимо привлечь геологический процесс, отличный от кристаллизационной дифференциации. Из проведенного анализа петрохимической специализации пикритов и меймечитов, вытекает главный вывод, что генерация этих расплавов происходила одновременно в одном источнике, но из разного химического субстрата и при разных условиях по температуре и составу летучих [Asavin & Senin, 2009]. Эти различия могли иметь значительное влияние на вариации Kp редких элементов и на ход их фракционирования.

2.6. Термометрия ультраосновных расплавов

Возможность оценки величин Kp по минералам вкрапленникам и основной массе ультраосновных вулканитов, прежде всего, заключается в решении вопроса о том, существовали ли в реальности на какой-то стадии магматического процесса равновесные кристаллы и расплав, того состава, которому отвечают имеющиеся у нас вкрапленники и основная масса.

Каждый образец порфирового вулканита, несомненно, представляет собой сложную смесь фаз, фиксирующую не точку, а некоторую линию эволюции магматической системы. В образце представлены как вкрапленники, отражающие разные генерации одних и тех же минералов, так и составы, отражающие различные этапы эволюции магмы (либо в виде включений стекла в фазах, либо в виде основных масс из разных участков образца).

Поэтому, прежде чем перейти к оценке вариаций Kp, в ультраосновных вулканитах, необходимо оценить имеющиеся анализы и составы с точки зрения, насколько они в реальности могут отражать равновесия кристалл-расплав в ультраосновной магме. Другими словами, надо построить модель кристаллизации ультраосновного расплава, найти критерии химического равновесия, температурные условия равновесия, фугитивности кислорода и других параметров, влияющих на равновесие, количественно оценить степень отличия исследуемых составов от равновесных фаз.

Каждый образец при этом рассматривается как некий участок общей эволюции единой магматической системы. Процесс кристаллизации расплава в образце представлен на некотором временном протяжении (или температурном интервале) от точки возникновения (появления в случае механической примеси) кристаллов в расплаве. Затем, эта порция расплава проходит

через момент изотермической паузы (выдержки) и равновесного роста кристаллов в расплаве, до окончательного процесса охлаждения расплава и излияния (перемещение на другой уровень) магмы. Этап охлаждения может реализоваться как быстрая закалка (возможная заморозка всех процессов химического обмена), или медленное охлаждение, по равновесному или фракционному пути. В последнем случае в порции расплава наблюдается смена высокотемпературной ассоциации низкотемпературной закалочной. Этот не простой процесс в природе еще более усложняется особенностями геодинамики вулканических извержений. К таким динамическим факторам можно отнести многостадийность извержений, проявление взрывных явлений, формированием промежуточных камер – отстойников с изотермической выдержкой на нескольких температурных уровнях, возможность механического и химического подмешивания компонентов на пути транспортировки магмы к поверхности. Наглядно процесс достижения равновесности вкрапленников и расплава можно рассмотреть на диаграмме кристаллизации двухкомпонентной фазовой системы, где минерал переменного состава, без ограничения смесимости, равновесен с расплавом.

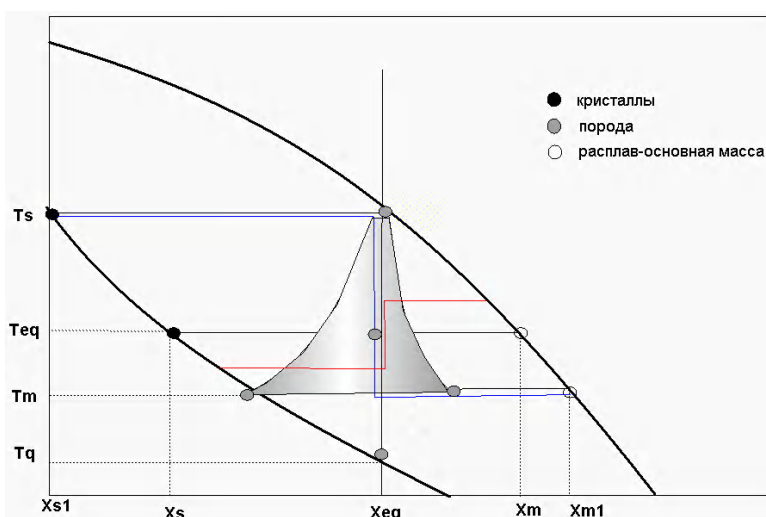


Рисунок 2.14. Схема разреза бинарной системы (тугоплавкий компонент слева) иллюстрирующей равновесное и неравновесное изменение состава вкрапленников и расплавов. Объяснения в тексте.

В простейшем равновесном случае при кристаллизации перегретой расплав без кристаллов попадает в область кристаллизации, где выдерживается достаточное время, чтобы на зародышах сформировались кристаллы состава X_s и расплав состава X_m (Рис.2.14).

В реальности, при кристаллизации системы, далекой от эвтектики, температура в области кристаллизации при постоянном фазовом составе системы будет сильно меняться, и состав расплава в ходе кристаллизации изменится в соответствии с законом равновесной и фракционной кристаллизации. При фракционной кристаллизации состав системы (за счет удаления тугоплавкого компонента) сместится направо от прямой равновесия, а при неравновесном изменении состава кристаллов, или при введении в систему ксеногенных, более

высокотемпературных вкрапленников, состав системы сдвинется по левой кривой (см. на рис. 2.14 заштрихованную область). Поскольку коэффициент диффузии в расплаве относительно кристаллов на несколько порядков выше, можно предполагать, что состав расплава меняется мгновенно и при фракционировании отвечает равновесному с массой кристаллов составу.

В момент извержения в соответствии с T_m (температурой закалки) в породе возникает неравновесная по составу ассоциация - кристаллы состава X_{s1} и расплав состава X_{m1} (Рис.2.14). Эта ассоциация на рисунке отображается синей ступенчатой линией, образующей правую ступеньку. Чем меньше ступенька (меньше разница между равновесными и реальными составами), тем ближе к равновесию исследованная ассоциация.

В каком случае возможно появление «левой ступеньки» (красная линия)? Если в магматической камере осуществляется активная отсадка кристаллов, а скорость кристаллизации невелика и не успевает сформировать новые вкрапленники, то, вероятно, появление такой ассоциации возможно, хотя и маловероятно. Еще одним механизмом может быть смешение с новыми порциями высокотемпературного расплава, что приведет к смещению общего состава расплава в более магнезиальную область. Но в целом, более вероятной представляется первая ситуация (формирование правой ступеньки). Эти условия можно записать в виде неравенства относительного соотношения температур и составов ассоциации (при этом состав фаз выражается в содержании магнезиального, высокотемпературного минала)

$$\begin{aligned} T_{s1} > T_{eq} > T_{m1} \\ X_{s1} > X_{eq} > X_{m1} \end{aligned}$$

Оценка равновесных температур, таким образом, может быть сделана как бы двумя способами. По высокотемпературной ассоциации и по низкотемпературной. По аналогии с экспериментальными исследованиями петрологов это подход к равновесию “сверху” и “снизу”. Утрируя, можно сказать, что при одном составе расплава высокомагнезиальные кристаллы будут показывать более высокую температуру псевдо-равновесия, чем ее будут иметь низкомагнезиальные, и разница температур будет тем больше, чем ассоциации дальше разнесены по температурной оси. В дальнейшем в таблицах это обозначается как high и low для идентификации используемого способа расчета равновесия.

Для расчета оливинового равновесия необходимо оценить соотношение двух и трех валентного железа в предполагаемом расплаве, а, следовательно, рассчитать фугитивность кислорода. Существуют различные способы оценки фугитивности кислорода в расплавах, но наиболее распространенным является оценка соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} по составу кристаллизующейся в расплаве шпинели [Maurel & Maurel, 1982; Danyushevsky & Sobolev, 1996].

Таблица 2.5. Составы шпинелей и магнетитов в пикритах и расчетные температуры и летучести кислорода (ТС и PUfO2 – по геотермометру [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]; CfO2 – оценка fO2 по комбинации геотермометров [Nikolaev et al 1996; Maurel & Maurel, 1982]). Величины температуры в С° и летучести кислорода в log10. Валовое железо разделено на трех и двух валентное согласно пересчету шпинелей.

N образ.	ТС	минерал	PUfO2	CfO2	Примечание	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	Fe2O3	MgO	MnO	ZnO	NiO	CoO	SiO2	Сумма
87 223	1348	Spl	-5.12	-6.42	в оливине	6.62	7.59	38.46	18.57	12.51	13.4	0.27	0.08	0.37	0.05	0.15	98.07
87 223	1348	Mgt		-6.32	крупн кристалл	2.3	17.24	3.19	37.21	30.09	8.25	0.38	0.01	0.4	0.14	0	99.21
87 223	1348	Mgt		-6.29	крупн кристалл	2.65	14.43	7.93	34.86	30.07	8.21	0.34	0.04	0.38	0.08	0.03	99.02
87 223	1348	Spl	-7.12	-6.34	крупн кристалл	6.51	4.91	43.43	17.00	13.31	13.08	0.13	0	0.3	0.05	0.01	98.72
87 223	1348	Mgt		-6.43	из ом	2.42	14.34	4.05	44.58	29.26	1.32	1.01	0.15	0.2	0.14	0.24	97.71
87 223	1348	Mgt		-6.61		0.45	19.78	1.52	47.36	21.81	0.93	1.35	0.04	0.06	0.06	0.51	93.87
87 224	1537	Spl	-5.92	-4.69	в оливине	5.55	3.19	46.53	20.86	13.89	9.72	0.29	0.11	0.26	0.08	0.04	100.52
87 224	1537	Spl		-4.65	в оливине	3.67	11.29	22.62	31.15	22.14	8.05	0.27	0.04	0.36	0.08	0.05	99.72
87 224	1537	Mgt		-4.72	из ом мелкий	1.23	16.91	1.59	46.82	28.95	0.74	1.81	0.13	0.12	0.12	0.04	98.46
87 224	1537	Mgt		-4.72		1.91	19.53	0.06	44.20	27.65	4.48	0.91	0.18	0.16	0.08	0.06	99.22
87 224	1537	Spl		-4.54	в оливине, оплавленный	4.33	6.05	33.44	23.10	20.34	9.65	0.41	0.1	0.3	0.12	0.08	97.92
87 224	1537	Mgt		-4.77	из ом мелкий	1.27	18.89	0.19	46.92	26.69	1.66	1.2	0.09	0.11	0.12	0.05	97.19
9612	1403	Mgt		-5.73		0.85	15.44	7.74	40.36	27.97	4.57	0.51	0.05	0.26	0.07	0.06	97.88
9612	1403	Mgt		-5.64		1.96	13.87	7.59	37.13	30.68	6.41	0.47	0.03	0.24	0.1	0.05	98.52
9612	1403	Mgt		-5.78	из ом мелкий Mgt-Plm	0.7	17.46	5.27	42.67	27.18	4.34	0.62	0.03	0.23	0.03	0.16	98.69
9765	1430	Spl		-6.18	мелкая	2.78	14.49	15.37	39.19	21.42	4.06	0.54	0.16	0.41	0.1	0.07	98.59
9765	1430	Spl	-7.25	-6.17	мелкая	3.01	14.05	15.79	38.43	21.32	4.16	0.51	0.23	0.46	0.08	0.06	98.09
9765	1430	Spl		-6.04	мелкая	2.07	11.21	13.76	39.90	28.38	2.52	0.71	0.25	0.33	0.09	0.03	99.25
9765	1430	Spl	-7.82	-6.26	мелкая	3.12	15.47	16.51	39.09	18.37	4.45	0.46	0.14	0.39	0.12	0.09	98.21
9771	1484	Spl		-5.58	крупн кристалл	0.16	5.62	13.62	37.95	39.03	2.69	1.15	0.19	0.29	0.12	0.08	100.90
9771	1484	Spl		-5.75	в оливине	4.2	8.02	20.41	34.65	25.77	3.9	0.56	0.08	0.35	0.12	0.12	98.18
9771	1484	Spl		-5.64		0.77	5.54	26.53	31.18	28.83	3.74	2.45	0.38	0.3	0.1	0.06	99.88
9771	1484	Spl		-5.73		5.6	7.76	27.62	27.92	21.68	8.06	0.39	0.12	0.36	0.1	0.04	99.65
9771	1484	Spl		-5.57		0.08	4.92	13.63	37.57	39.12	2.49	1.38	0	0.01	0	0.03	99.23
9771	1484	Spl		-5.75	в оливине	3.86	9.99	20.02	33.24	24.73	6.03	0.42	0.04	0.34	0.06	0.08	98.81

Таблица 2.5 Продолжение. Мольные доли катионов в шпинелях и магнетитах из пикритов. Пересчет на 24 катиона и 32 кислорода.

№ образ.	Al	Ti	Cr	Fe2	Fe3	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Si
85 22	0.959	4.342	0.798	12.253	6.464	1.431	0.273	0.032	0.035	0.027	0.083
87 223	2.179	1.594	8.492	4.338	2.629	5.579	0.064	0.016	0.083	0.011	0.042
87 223	0.862	4.125	0.802	9.898	7.202	3.912	0.102	0.002	0.102	0.036	0.000
87 223	0.994	3.454	1.995	9.277	7.200	3.895	0.092	0.009	0.097	0.020	0.010
87 223	2.144	1.032	9.593	3.971	2.797	5.448	0.031	0.000	0.067	0.011	0.003
87 223	0.975	3.686	1.094	12.740	7.524	0.672	0.292	0.038	0.055	0.038	0.082
87 223	0.184	5.172	0.418	13.768	5.707	0.482	0.398	0.010	0.017	0.017	0.177
87 224	1.855	0.680	10.431	4.946	2.964	4.108	0.070	0.023	0.059	0.018	0.011
87 224	1.309	2.571	5.413	7.884	5.043	3.632	0.069	0.009	0.088	0.019	0.015
87 224	0.496	4.356	0.431	13.408	7.461	0.378	0.525	0.033	0.033	0.033	0.014
87 224	0.731	4.773	0.015	12.009	6.760	2.170	0.250	0.043	0.042	0.021	0.019
87 224	1.536	1.369	7.956	5.813	4.605	4.329	0.105	0.022	0.073	0.029	0.024
87 224	0.509	4.834	0.051	13.351	6.833	0.842	0.346	0.023	0.030	0.033	0.017
9612	0.333	3.856	2.032	11.207	6.988	2.262	0.143	0.012	0.069	0.019	0.020
9612	0.756	3.413	1.963	10.157	7.552	3.126	0.130	0.007	0.063	0.026	0.016
9612	0.271	4.313	1.368	11.719	6.718	2.125	0.172	0.007	0.061	0.008	0.053
9765	1.038	3.453	3.850	10.382	5.106	1.917	0.145	0.037	0.104	0.025	0.022
9765	1.127	3.358	3.966	10.210	5.096	1.970	0.137	0.054	0.118	0.020	0.019
9765	0.809	2.796	3.607	11.064	7.082	1.246	0.199	0.061	0.088	0.024	0.010
9765	1.147	3.629	4.071	10.196	4.311	2.069	0.122	0.032	0.098	0.030	0.028
9771	0.066	1.477	3.762	11.085	10.259	1.401	0.340	0.049	0.081	0.034	0.028
9771	1.600	1.949	5.214	9.363	6.266	1.879	0.153	0.019	0.091	0.031	0.039
9771	0.298	1.371	6.899	8.575	7.135	1.834	0.682	0.092	0.079	0.026	0.020
9771	1.976	1.748	6.538	6.991	4.885	3.598	0.099	0.027	0.087	0.024	0.012
9771	0.034	1.323	3.853	11.231	10.524	1.327	0.418	0.000	0.003	0.000	0.011
9771	1.429	2.361	4.973	8.732	5.847	2.824	0.112	0.009	0.086	0.015	0.025

Таблица 2.6 Составы шпинелей и магнетитов в меймечитах и расчетные температуры и летучести кислорода (TC и PUF₀₂ – по геотермометру [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]; CfO₂- по комбинации геотермометров [Nikolaev et al., 1996; Maurel & Maurel, 1982]). Величины температуры в С° и fO₂ в log₁₀. Валовое железо разделено на трех и двух валентное согласно пересчету шпинелей.

№ образ.	TC	минерал	CfO ₂	PUF ₀₂	Примечание	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	ZnO	NiO	CoO	SiO ₂	CaO	Сумма
251_2	1519	Spl	-3.70	-3.72		5.77	3.78	39.11	15.60	13.81	14.39	0.26		0.27	0.07	2.26	0.03	95.34
251_2	1510	Spl	-4.01	-4.18	внутри OI, оплавл. кр-л.	4.53	5.83	37.63	21.98	17.53	10.31	0.33	0.08	0.28	0.04	0.08		98.62
85_19	1410	Spl	-5.68			5.85	3.83	50.44	12.72	11.04	15.29	0.12	0.01	0.3	0.07	0.04		99.71
85_22	1409	Spl	-5.77		Крупн кр-л	5.89	3.65	49.39	14.28	10.41	13.78	0.16	0.04	0.3	0.01	0.04		97.95
85_22	1409	Spl	-5.75		внутри OI	5.6	3.94	48.05	15.00	11.26	13.43	0.19	0.07	0.22	0.04	0.02		97.83
85_22	1409	Spl	-5.87		внутри OI	5.61	3.75	46.53	18.35	11.09	11.01	0.25	0.03	0.21	0.03	0.09		96.95
85_22	1409	Spl	-5.75		Крупн кр-л	5.79	3.64	49.51	13.90	10.58	14.09	0.18	0.03	0.23	0.05	0.08		98.08
85_27	1500	Spl	-5.22		Крупн кр-л	5.71	3.64	50.23	13.43	10.39	14.45	0.08	0.02	0.28	0.04	0.05		98.32
85_38	1580	Spl	-4.33	-3.9	Темн Spl внутри OI	6.38	3.81	49.05	15.95	11.35	13.35	0.15	0.07	0.26	0.09	0.03		100.49
85_44	1560	Spl	-4.50	-4.25	внутри OI	5.92	3.59	46.88	21.75	11.23	9.12	0.23	0.07	0.22	0.07	0.06		99.13
85_44	1560	Spl	-4.51	-4.01	внутри OI	5.28	4.37	46.06	22.85	11.49	8.76	0.41	0.04	0.24	0.02	0.01		99.53
85_46	1520	Spl	-4.53		крупн кр-л	5.68	3.76	50.6	12.93	10.00	14.89	0.05	0.05	0.26	0.03	0.09		98.34
85_50	1581	Spl	-4.29	-4.52		3	13.91	14.98	34.17	23.45	7.23	0.34	0.15	0.31	0.04	0.04		97.62
85_50	1581	Spl	-4.29		крупн кр-л	2.76	10.7	20.73	34.92	23.63	5.01	0.44	0.13	0.27	0.11	0.03		98.73
85_50	1581	Mgt	-4.27		крупн кр-л в OI	1.49	13.7	4.89	43.43	30.62	1.47	1.33	0.28	0.19	0.07	0.09		97.56
87_195	1605	Spl	-3.73	-3.7	крупн зерно	5.62	7.04	34.52	20.68	17.46	11.96	0.25		0.29	0.07	0.14	0.02	98.05
87_195	1605	Spl	-3.73	-3.12		6.15	5.41	40.83	17.58	14.74	12.84	0.27		0.29	0.09	0.04	0.01	98.26
87_195	1220	Spl	-6.67	-6.66	внутри OI	5.11	7.53	18.52	32.50	28.19	5.59	0.37	0.02	0.43	0.07	0.1		98.43
87_195	1605	Mgt	-4.12		край Spl	2.17	20.28	3.39	47.60	19.02	1.43	1.63		0.1	0.07	0.86	0.22	96.77
87_195	1220	Spl	-6.67	-6.67	В ом.	3.24	13.81	11.76	36.71	26.50	6.15	0.58	0.11	0.18	0.09	0.04		99.16
87_199	1569	Spl	-4.07	-3.96	внутри OI	5.2	8.61	28.73	26.28	18.67	9.15	0.31	0.03	0.35	0.03	0.16		97.52
87_199	1569	Spl	-3.90	-3.96	в OI оплавл. Кр-л	6.11	5.35	37.44	14.99	14.86	13.48	0.17	0.06	0.3	0.05	0.07		92.88
87_202	1520	Spl	-5.05	-1.76	в расплавленном включ. в OI	3.32	6.54	27.03	28.61	8.13	10.96	0.25	0.1	0.29	0.05	7.51		92.79
87_202	1520	Spl	-4.80	-4.86	в расплавленном включ. в OI	3.96	11.98	25.08	31.97	14.75	6.54	0.42	0.06	0.29	0.08	0.21		95.35
87_204	1588	Spl	-4.15	-3.98	крупн	4.78	4.09	40.55	23.53	11.88	7.13	0.28		0.13	0.07	0.35	0.07	92.86
87_204	1588	Spl	-4.41		в OI	5.9	3.7	48.53	16.59	8.95	11.94	0.18	0.11	0.28	0.04	0.13		96.35
87_207	1627	Mgt	-3.40		сросток Ilm-Ар-Spl-Mgt	2.56	11.54	2.64	40.28	32.50	2.57	0.47		0.23	0.09	0.05	0.01	92.95
87_207	1627	Mgt	-3.32			2.47	7.57	2.87	40.24	37.48	1.64	0.31		0.33	0.07	0.08	0.06	93.11

87_207	1627	Spl	-3.65	-3.13		6.15	4.8	43.38	20.50	10.15	9.89	0.25		0.29	0.06	0.1	0.04	95.62
87_209	1680	Spl	-3.18		Spl	6.26	6.25	33.99	22.66	19.01	10.61	0.34		0.32		0.08	0.01	99.53
87_209	1680	Mgt	-3.16		край Spl	0.66	10.76	4.85	38.32	33.79	4.08	0.78		0.19		0.84	0.25	94.52
87_209	1680	Mgt	-3.17		край Spl	0.72	9.07	10.17	36.22	31.37	3.16	0.85		0.24		0.33	0.16	92.29
87_209	1680	Spl	-3.19			5.59	6.41	35.18	22.48	18.55	10.68	0.32		0.38		0.03	0	99.62
87_209	1680	Spl	-3.12			4.52	2.56	46.5	17.20	16.24	11.66	0.29		0.23		0.07	0.01	99.28
87_209	1680	Spl	-3.14		в расплавленном включ. в ОI	3.84	9.11	22.68	27.27	24.72	9.2	0.37		0.31		0.07	0.05	97.62
87_209	1680	Spl	-3.14		в расплавленном включ. в ОI	3.78	10.34	20.55	28.36	25.73	9.53	0.36		0.42		0.03	0.04	99.15
87_209	1680	Spl	-3.24			6.54	8.4	43.49	11.52	8.66	18.16	0.4		0.27		0.05	0.05	97.54
87_209	1680	Spl	-2.88			7.12	4.58	47.3	8.17	12.15	18.46	0.48		0.27		0.06	0.04	98.63
87_209	1680	Spl	-3.32			6.96	4.64	46.38	17.82	11.43	12.79	0.18		0.24		0.07	0.03	100.55
87_213	1593	Spl	-4.09			6.16	4.14	48.65	13.71	9.99	14.37	0.2	0.08	0.28	0.05	0.08		97.71
87_213	1593	Spl	-4.17			5.41	3.43	48.7	15.86	9.93	12.29	0.19	0.08	0.27	0.05	0.17		96.38
87_213	1593	Spl	-4.11		крупн зерно	5.88	3.49	50.5	13.10	9.17	14.25	0.19	0.03	0.27	0.04	0.09		97.01
87_215	1544	Spl	-4.46	-5.56		6.16	4.79	35.39	27.91	15.40	5.22	0.85		0.28	0.11	0.28	0.04	96.43
87_215	1544	Spl	-4.32	-4.27		5.34	3.98	41.88	19.98	14.36	9.86	0.59		0.23	0.07	0.11	0.02	96.42
87_215	1544	Spl	-4.31	-4.32	мозаичный кр-л светл Spl	6.4	3.43	52.71	12.82	9.48	15.15	0.15	0.01	0.37	0.05	0.06		100.63
87_215	1544	Spl	-4.29	-3.9	светл Spl внутри ОI	6.21	3.78	47.81	15.48	11.83	13.3	0.21	0.11	0.3	0.05	0.04		99.11
87_215	1544	Spl	-4.31	-4.1	Монокристалл	6.07	3.8	43.84	16.03	11.87	13.85	0.2	0.04	0.26	0.02	1.42		97.40
87_215	1544	Spl	-4.27	-4.36	мозаичный кр-л светл Spl	6.52	3.26	52.64	12.22	9.77	15.42	0.17	0.08	0.27	0.04	0.04		100.44
87_215	1544	Spl	-4.30	-4.56	мозаичный кр-л темн Spl	6.48	3.65	50.49	12.69	9.45	14.99	0.14	0	0.29	0.01	0.08		98.28
87_215	1544	Spl	-4.29	-3.98		6.66	4.74	47.26	13.31	10.20	15.08	0.2	0.04	0.31	0.04	0.06		97.90
87_215	1544	Spl	-4.49	-4.35	Темн. внутри ОI	5.24	6.06	41.67	23.87	12.55	9.08	0.25	0.07	0.26	0.12	0.02		99.19
87_215	1544	Spl	-4.57	-4.7	внутри ОI	6.13	4.98	43.59	23.82	10.74	8.23	0.33	0.19	0.3	0.08	0.04		98.43
87_215	1603	Spl	-3.58	-3.5	внутри ОI мелкая Spl	6.79	3.22	41.06	22.20	12.74	7.77	0.3		0.26	0.08	0.1	0.07	94.59
87_216	1457	Spl	-4.55	-3.76	в расплавленном включ. в ОI	4.1	8.45	26.17	28.18	20.85	7.82	0.19	0.03	0.29	0.06	0.21		96.35
гх27	1375	Spl	-4.53	-5.03		5.37	3.51	45.53	21.37	10.33	8.77	0.43		0.23	0.09	0.51	0.2	96.33
гх27	1375	Spl	-5.91			2	5.8	34.62	33.19	18.75	2.34	0.75	0.31	0.17	0.04	0.01		97.98
гх27	1375	Spl	-5.46		зональн с каверн	4.51	7.81	26.39	30.93	15.11	6.14	0.37	0.1	0.14	0.06	2.02		93.58
гх30	1486	Spl	-4.52		крупн кр-л	5.75	3.86	51	12.39	9.71	15.15	0.12	0.1	0.32	0.05	0.03		98.48
гх30	1486	Mgt	-4.77		в расплавленном включ. в ОI	2.39	16.79	8.69	42.66	21.01	2.21	1.56	0.13	0.15	0.07	0.22		95.87
гх31	1539	Spl	-4.08	-3.5		6.01	4.14	40.99	22.25	12.93	9.9	0.34		0.19	0.1	1.23	0.07	98.16

гх33	1461	Spl	-4.51		крупн кр-л	5.49	3.54	50.42	12.30	9.91	14.72	0.18	0.03	0.25	0.04	0.02		96.90
гх33	1461	Spl	-4.46	-4.09	крупн кр-л	6.19	6.18	41.82	14.68	13.03	15.13	0.16	0.01	0.3	0	0.09		97.58
гх32	1500	Spl	-5.15		Крупн кр-л	6.29	4.57	47.12	13.19	11.72	15.28	0.16	0.08	0.3	0.04	0.07		98.82

Таблица 2.6 Продолжение. Мольные доли катионов в шпинелях и магнетитах из меймечитов. Пересчет на 24 катиона и 32 кислорода.

N образ.	Al	Ti	Cr	Fe2	Fe3	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Si	Ca
251_2	1.940	0.811	8.819	3.720	2.963	6.118	0.063	0.000	0.062	0.016	0.645	0.009
251_2	1.566	1.286	8.726	5.391	3.869	4.508	0.082	0.017	0.066	0.009	0.023	0.000
85_19	1.867	0.780	10.802	2.881	2.250	6.174	0.028	0.002	0.065	0.015	0.011	0.000
85_22	1.927	0.762	10.838	3.314	2.175	5.702	0.038	0.008	0.067	0.002	0.011	0.000
85_22	1.848	0.830	10.634	3.512	2.373	5.604	0.045	0.014	0.050	0.009	0.006	0.000
85_22	1.898	0.810	10.563	4.405	2.397	4.713	0.061	0.006	0.049	0.007	0.026	0.000
85_22	1.889	0.758	10.838	3.218	2.205	5.816	0.042	0.006	0.051	0.011	0.022	0.000
85_27	1.854	0.754	10.939	3.094	2.153	5.934	0.019	0.004	0.062	0.009	0.014	0.000
85_38	2.048	0.781	10.563	3.632	2.327	5.421	0.035	0.014	0.057	0.020	0.008	0.000
85_44	1.988	0.770	10.562	5.182	2.408	3.874	0.056	0.015	0.050	0.016	0.017	0.000
85_44	1.779	0.940	10.409	5.463	2.471	3.733	0.099	0.008	0.055	0.005	0.003	0.000
85_46	1.835	0.775	10.967	2.965	2.063	6.085	0.012	0.010	0.057	0.007	0.025	0.000
85_50	1.112	3.290	3.725	8.986	5.550	3.390	0.091	0.035	0.078	0.010	0.013	0.000
85_50	1.032	2.554	5.201	9.267	5.641	2.370	0.118	0.030	0.069	0.028	0.010	0.000
85_50	0.609	3.572	1.340	12.589	7.987	0.760	0.390	0.072	0.053	0.019	0.031	0.000
87_195	1.918	1.533	7.902	5.006	3.804	5.162	0.061	0.000	0.068	0.016	0.041	0.006
87_195	2.053	1.152	9.142	4.164	3.142	5.421	0.065	0.000	0.066	0.020	0.011	0.003
87_195	1.928	1.813	4.686	8.699	6.790	2.667	0.100	0.005	0.111	0.018	0.032	0.000
87_195	0.834	4.976	0.874	12.987	4.669	0.695	0.450	0.000	0.026	0.018	0.281	0.077
87_195	1.208	3.287	2.942	9.714	6.310	2.901	0.155	0.026	0.046	0.023	0.013	0.000
87_199	1.836	1.941	6.806	6.584	4.210	4.087	0.079	0.007	0.084	0.007	0.048	0.000
87_199	2.140	1.196	8.797	3.725	3.323	5.972	0.043	0.013	0.072	0.012	0.021	0.000
87_202	1.141	1.435	6.232	6.978	1.785	4.765	0.062	0.022	0.068	0.012	2.190	0.000
87_202	1.443	2.787	6.132	8.269	3.433	3.015	0.110	0.014	0.072	0.020	0.065	0.000
87_204	1.748	0.955	9.950	6.106	2.775	3.299	0.074	0.000	0.032	0.017	0.109	0.023
87_204	1.974	0.790	10.894	3.939	1.911	5.054	0.043	0.023	0.064	0.009	0.037	0.000
87_207	1.100	3.165	0.761	12.283	8.919	1.397	0.145	0.000	0.067	0.026	0.018	0.004
87_207	1.106	2.162	0.862	12.778	10.710	0.928	0.100	0.000	0.101	0.021	0.030	0.024
87_207	2.112	1.052	9.995	4.997	2.226	4.297	0.062	0.000	0.068	0.014	0.029	0.012
87_209	2.135	1.361	7.777	5.485	4.140	4.578	0.083	0.000	0.075	0.000	0.023	0.003
87_209	0.278	2.896	1.372	11.468	9.100	2.176	0.236	0.000	0.055	0.000	0.301	0.096
87_209	0.311	2.500	2.946	11.099	8.650	1.726	0.264	0.000	0.071	0.000	0.121	0.063

87_209	1.907	1.396	8.050	5.440	4.040	4.608	0.078	0.000	0.088	0.000	0.009	0.000
87_209	1.528	0.552	10.546	4.126	3.505	4.986	0.070	0.000	0.053	0.000	0.020	0.003
87_209	1.402	2.123	5.557	7.066	5.764	4.250	0.097	0.000	0.077	0.000	0.022	0.017
87_209	1.362	2.378	4.968	7.253	5.922	4.344	0.093	0.000	0.103	0.000	0.009	0.013
87_209	2.061	1.689	9.192	2.575	1.742	7.237	0.091	0.000	0.058	0.000	0.013	0.014
87_209	2.241	0.920	9.985	1.824	2.440	7.348	0.109	0.000	0.058	0.000	0.016	0.011
87_209	2.236	0.951	9.997	4.063	2.345	5.198	0.042	0.000	0.053	0.000	0.019	0.009
87_213	2.005	0.860	10.622	3.167	2.075	5.916	0.047	0.016	0.062	0.011	0.022	0.000
87_213	1.816	0.735	10.966	3.778	2.129	5.218	0.046	0.017	0.062	0.011	0.048	0.000
87_213	1.924	0.729	11.086	3.041	1.916	5.899	0.045	0.006	0.060	0.009	0.025	0.000
87_215	2.225	1.104	8.575	7.154	3.551	2.385	0.221	0.000	0.069	0.027	0.086	0.013
87_215	1.860	0.885	9.785	4.936	3.194	4.344	0.148	0.000	0.055	0.017	0.033	0.006
87_215	2.011	0.688	11.112	2.859	1.901	6.022	0.034	0.002	0.079	0.011	0.016	0.000
87_215	2.025	0.787	10.459	3.581	2.463	5.486	0.049	0.022	0.067	0.011	0.011	0.000
87_215	1.996	0.798	9.671	3.740	2.493	5.761	0.047	0.008	0.058	0.004	0.396	0.000
87_215	2.050	0.654	11.102	2.727	1.962	6.132	0.038	0.016	0.058	0.009	0.011	0.000
87_215	2.081	0.748	10.879	2.893	1.939	6.090	0.032	0.000	0.064	0.002	0.022	0.000
87_215	2.150	0.976	10.233	3.048	2.103	6.157	0.046	0.008	0.068	0.009	0.016	0.000
87_215	1.775	1.310	9.468	5.736	2.714	3.890	0.061	0.015	0.060	0.028	0.006	0.000
87_215	2.081	1.079	9.927	5.737	2.327	3.534	0.081	0.040	0.070	0.018	0.012	0.000
87_215	2.414	0.731	9.793	5.600	2.891	3.494	0.077	0.000	0.063	0.019	0.030	0.023
87_216	1.504	1.979	6.441	7.335	4.885	3.629	0.050	0.007	0.073	0.015	0.065	0.000
gx27	1.852	0.773	10.535	5.230	2.274	3.826	0.107	0.000	0.054	0.021	0.149	0.063
gx27	0.756	1.400	8.783	8.906	4.527	1.119	0.204	0.073	0.044	0.010	0.003	a0.000
gx27	1.668	1.843	6.546	8.116	3.567	2.872	0.098	0.023	0.035	0.015	0.634	0.000
gx30	1.850	0.792	11.005	2.829	1.994	6.164	0.028	0.020	0.070	0.011	0.008	0.000
gx30	0.933	4.184	2.276	11.817	5.237	1.091	0.438	0.032	0.040	0.019	0.073	0.000
gx31	2.031	0.893	9.291	5.335	2.790	4.231	0.083	0.000	0.044	0.023	0.353	0.022
gx33	1.801	0.741	11.096	2.863	2.076	6.108	0.042	0.006	0.056	0.009	0.006	0.000
gx33	2.029	1.293	9.198	3.414	2.727	6.274	0.038	0.002	0.067	0.000	0.025	0.000
gx32	2.026	0.939	10.179	3.014	2.410	6.224	0.037	0.016	0.066	0.009	0.019	0.000

Таблица 2.7. Составы модельных расплавов пикритов (окислы в вес. %, Cr – ppm, LOI – потери при прокаливании; FeO - общее содержание железа как двухвалентного). Используются анализы микрозонда по общему составу расплавного включения из оливина – Liq, или анализ отобранной монофракции мезостазиса – om. Приведено пересчитанное на двух –FeOcal и трех- Fe2O3cal валентное Fe в соответствии с рассчитанной fO2 модельного расплава.

N образца	метод	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Сумма	Cr	FeOcal	Fe2O3cal
7865	om	41.83	5.48	3.95		12.97	0.19	17.81	14.85	0.24	2.27	0.5	0.9	100.99	840	12.02	1.06
7865	om	41.79	5.48	3.95	0.07	12.96	0.19	17.79	14.84	0.24	2.26	0.12	1	100.69	1147	12.10	0.96
85 43	om	40.72	6.96	5.68	0.06	14.82	0.26	12.22	14.13	1.95	1.69	0.69	1	100.18		14.32	0.56
85 47	om	39.8	5.08	5.81	0.18	12.81	0.19	17.07	11.16	0.24	3.09	0.73	3.8	99.96	1600	11.89	1.02
85 47	om	41.85	5.34	6.11	0.17	13.51	0.2	16.9	11.73	0.24	2.91	0.77	0.65	100.38		12.61	1.00
87 223	om	40.56	6.09	5.6	0.08	14.52	0.22	14.48	14.42	0.73	2.14	0.72	1	100.56		13.16	1.51
87 224	Liq	39.83	5	5	0.07	11.69	0.09	25.49	10.5	1.0	1.5	1.0		101.17	800	9.83	2.07
872 27	om	38.58	5.87	5.33	0.126	13.72	0.21	14.6	11.41	0.29	3.08	0.79	6.7	100.71		12.98	0.82
9612	om	38.75	5.08	3.66	0.12	12.02	0.18	16.5	13.76	0.24	2.1	0.46	6.8	99.67		10.84	1.31
9765	Liq	38.91	5.41	3.77	0.05	10.75	0.07	24.93	8.18	2.29	3.04	0.8		98.20		10.23	0.58
9765	om	40.16	5.18	3.16		13.04	0.64	17.57	11.38	1.55	3.35	0.89	3	99.92		12.05	1.10
9771	Liq	38.03	14.69	4.58	0.01	8.4	0.04	19.62	8	3.35	3.1	0.8		100.62		7.79	0.68
ГХ29	om	38.74	5.68	5.22	0.12	13.53	0.21	13.5	14.44	0.73	1.92	0.67	5.3	100.06	1100	12.89	0.71
ГХ34	om	41.48	6.31	5.73	0.098	13.75	0.22	15.7	12.27	0.29	2.96	0.85	0.8	100.46	920	12.97	0.87
ГХ38	om	42.13	8.27	4.21		11.94	0.19	10.57	14.89	3.04	1.99	0.75	2	99.98	480	11.50	0.49
ГХ38	om	41.02	7.86	4		11.34	0.179	10.04	14.15	3.04	2.11	0.709	5.5	99.95	480	10.95	0.43

Таблица 2.8. Составы модельных расплавов меймечитов (окислы вес. %, Cr – ppm; LOI – потери при прокаливании; FeO - общее содержание железа как двухвалентного). Остальное как в табл. 2.7.

N образца	метод	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Сумма	Cr	FeOcal	Fe2O3cal
251 2	om	41.96	4.51	4.15		13.19	0.21	25	9.23	0.16	0.7	0.56	1.1	100.77	790	10.32	3.19
251 2	om	39.93	4.17	4.25	0.257	13.16	0.187	22.93	7.13	0.242	0.869	0.573	6.18	99.878		9.19	4.41
50C	om	40.76	6.66	5.23	0.067	10.77	0.209	15.01	14.63	0.35	0.4	0.569	3.31	97.965	1550	7.62	3.50
8313	om	42.56	5.01	2.21	0.89	13.8	0.103	21.78	11.4	0.3	0.23	0.46	0.6	99.343	1600	11.32	2.76
85 19	om	42.04	4.78	4.05	0.2	12.98	0.21	21.06	9.65	0.44	1.31	0.5	2.7	99.92	1800	11.89	1.21
85 22	om	41.44	5.02	4.25	0.21	13.64	0.22	22.13	10.14	0.44	1.28	0.52	1	100.29	500	12.29	1.50

Таблица 2.8. Окончание

N образца	метод	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Сумма	Cr	FeOcal	Fe2O3cal
85_27	Liq	41.1	10.66	5.8	0.09	13.33	0.09	23.33	2.56	0.76	1.01	0.35		99.08		11.60	1.92
85_27	Liq	39.88	11.2	5.9	0.01	13.6	0.1	24.5	2.77	0.72	1.45	0.3		100.43		12.00	1.78
85_38	om	41.07	4.36	3.84	0.22	12.79	0.22	29.93	6.74	0.1	0.22	0.53	0.8	100.82	1700	10.68	2.34
85_38	om	38.17	3.95	3.48	0.235	11.58	0.2	27.09	6.1	0.1	0.2	0.478	8.4	99.983	1700	9.84	1.93
87_195	Liq	41.42	7.62	2.26	0.55	12.35	0.14	25	9.04	0.47	0.4	0.6		99.85		12.03	0.36
87_195	Liq	39.2	9.25	2	0.15	19.67	0.18	19.7	7.38	0.4	0.59	0.48		99		11.70	8.85
87_199	om	40.36	3.24	3.37	0.205	14.12	0.2	26.33	5.22	0.19	1	0.46	4.99	99.685	564	11.73	2.66
87_199	Liq	44.75	5.96	3.72	0.04	11.41	0.1	21.34	5.08	1.88	4.2	0.51		98.99		9.18	2.48
87_201	om	39.05	4.2	3.86	0.266	12.28	0.2	23.27	8.59	0.16	0.83	0.52	6.4	99.626		11.19	1.21
87_202	om	38.84	3.68	3.6	0.15	13.27	0.18	23.62	10.86	0.26	0.76	0.45	3.4	99.07		11.19	2.31
87_202	Liq	40.92	8.14	3.41	0.01	10.74	0.13	21.32	9.44	0.71	4.75	0.49		100.06		9.65	1.21
87_204	Liq	41.16	9	5.2	0.03	10.45	0.1	20.44	8.99	1.05	1.08	0.5		98		8.90	1.72
87_204	om	39.52	3.34	3.46	0.28	13.03	0.18	27.55	5.69	0.5	0.74	0.39	4.22	98.9		11.81	1.36
87_207	om	40.74	1.89	2.8	0.12	14.32	0.24	30.71	4.85	0.57	0.27	0.13	2.94	99.58	1201	12.35	2.19
87_209	om	37.8	2.4	2.238	0.391	8.27	0.21	32.68	4.64	0.91	0.08	0.26	10	99.879	2243	6.81	1.62
87_215	om	39.38	3.44	3.36	0.263	13.33	0.224	24.78	8.38	0.31	0.78	0.426	5.2	99.873		11.74	1.77
87_215	Liq	40.18	4.02	3.31	0.61	11.7	0.1	30.12	7.65	0.22	0.5	0.5		98.91		8.99	3.01
87_216	Liq	39.48	10.8	5.56	0.38	11.27	0.18	19.97	8	1.46	1.86	0.5		99.3		9.19	2.31
mc	om	41.7	3.64	3.56	0.113	14.11	0.24	26.24	8.87	0.31	0.78	0.45	0.6	100.613		11.54	2.86
ГХ30	om	41.57	4.5	4.45	0.21	13.75	0.22	22.49	10.15	0.2	1.72	0.56	0.56	100.38	1950	10.93	3.13
ГХ31	om	40.35	4.18	4.22	0.18	13.37	0.37	25.9	9.2	0.19	0.91	0.55	0.6	100.02		11.27	2.33
ГХ31	om	38.51	3.89	3.93	0.301	12.45	0.91	24.12	8.57	0.19	0.98	0.52	6.4	100.771	1700	10.42	2.26
ГХ32	om	38.77	3.62	2.01	0.244	12.21	0.137	26.39	8.2	0.3	0.17	0.309	7.3	99.66	1500	10.48	1.92
ГХ32	om	39.17	4.67	5.02	0.185	13.42	0.21	16.61	11.15	0.22	2.64	0.73	6.6	100.625	1500	11.25	2.41
ГХ33	om	40.33	2.34	4.66	0.185	13.02	0.2	20.06	10.64	0.2	1.45	0.653	5	98.738	2500	10.46	2.84

Из последних разработок геотермометров для основных и ультраосновных расплавов можно указать на геотермометр, основанный на шпинель-расплавном равновесии [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]. Он позволяет рассчитать температуру равновесия шпинель-расплав и состав шпинелей и включает в себя как бы две процедуры оценка температуры и фугитивности и оценка состава шпинелей. Предполагается, что проанализированная шпинель находилась в равновесии с расплавом заданного состава.

В последней работе применяются 3 различные модели для толеитовых, субщелочных и щелочных составов. Поскольку в расчете использовали составы пикритов с довольно высоким содержанием щелочей, применялась последнюю модель. Результаты расчетов и составы шпинелей приведены в таблицах 2.5-2.6, а используемые составы модельных расплавов (отвечающих анализу составов основных масс и составу расплавных включений в оливине) в табл. 2.7-2.8.

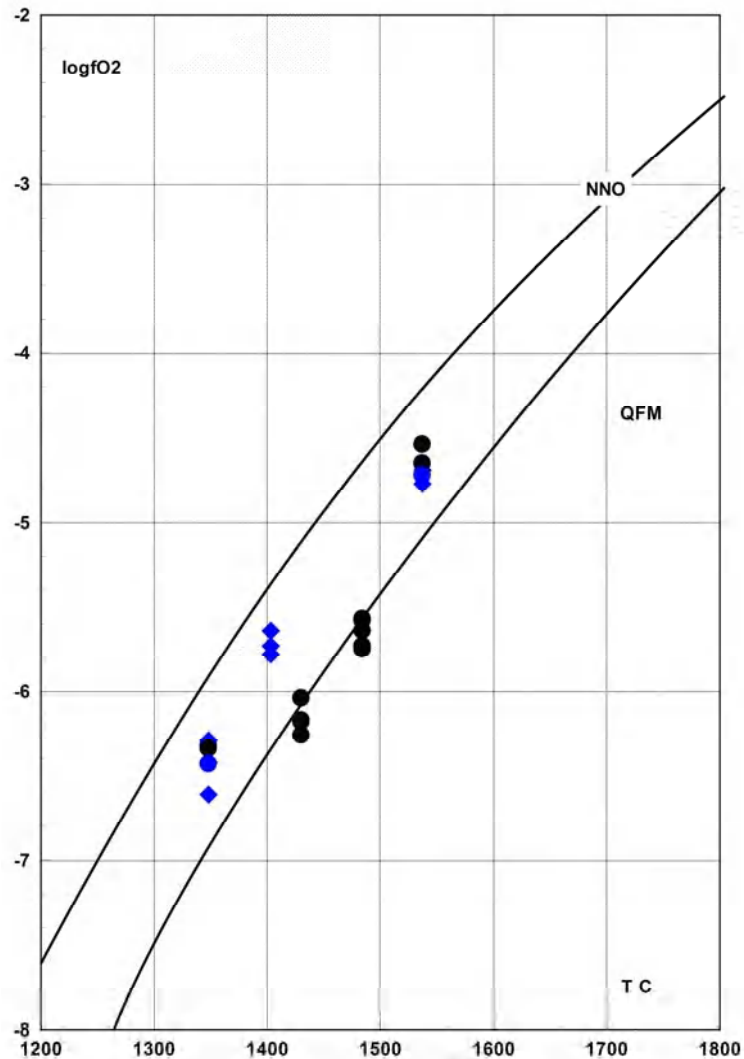


Рисунок 2.15. Рассчитанная фугитивность кислорода в пикритовых расплавах при кристаллизации шпинелей (черные кружочки – шпинели, синие ромбы – магнетиты).

К сожалению, не все шпинели удалось рассчитать по геотермометру Пустоветова-Редера, поэтому в основном (за исключением двух шпинелей из обр. 87_195), расчет проводился по комбинации геотермометров Маури-Маурела и Николаева-Борисова-Арискина (НБА). Однако там, где расчет был проведен по обоим геотермометрам, были получены сходные величины фугитивности кислорода. В расчетах использовалась температура, полученная по геотермометру Пустоветова-Редера. Результаты также представлены на Рис.2.14-2.15. Из рисунков видно, что в пикритах окислительные условия ближе буферу QFM, а в меймечитах, более окисленные – NNO. Надо отметить, что разброс значений в меймечитах по сравнению с пикритами, достаточно велик, хотя может быть, это объясняется небольшой выборкой по пикритам.

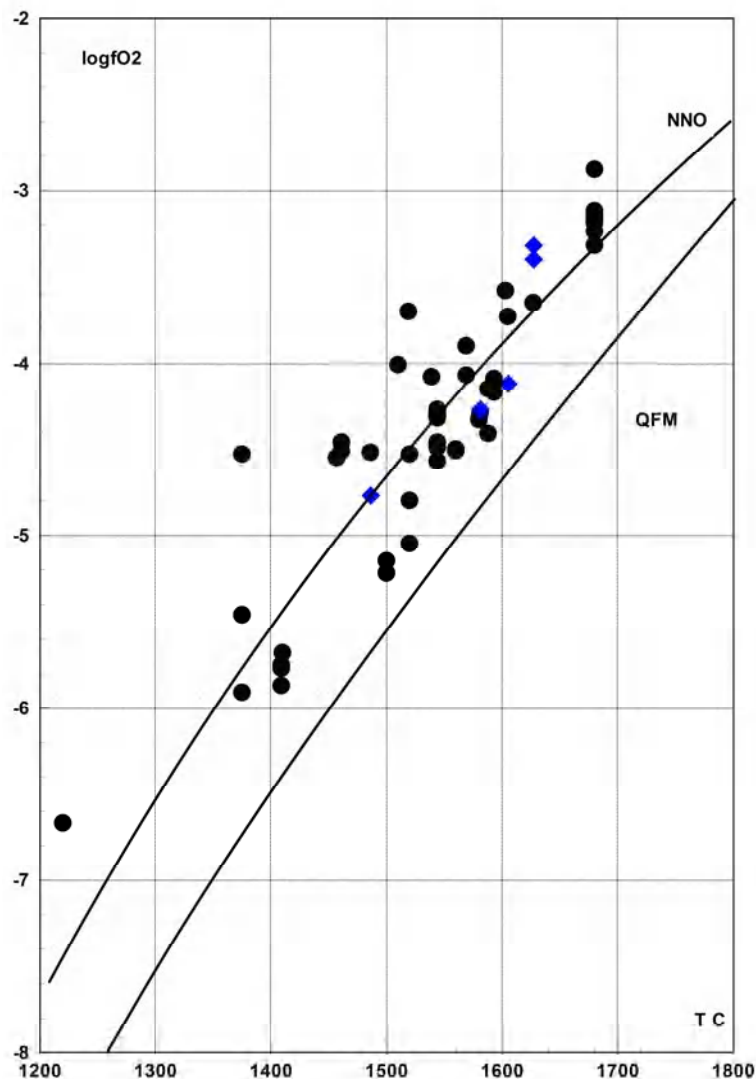


Рисунок 2.16. Расчетная фугитивность кислорода в меймечитовых расплавах при кристаллизации шпинелей (черные кружочки – шпинели, синие ромбы – магнетиты).

Таблица 2.9. Состав оливинов из пикритов (вес .%),). Номера расчета соответствуют номерам в табл.2.11. Миналы Fo– форстерит Fa – фаялит, La – ларнит.

N расчета	N образца	Расчет на миналы (%)			примечание	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	CoO	Сумма
		Fo	Fa	La											
	7865	91.99	7.34	0.53		39.30	0.10	0.45	6.92	0.13	48.66	0.39			96.27
	7865	91.99	7.34	0.53		39.51	0.10	0.49	6.91	0.13	48.58	0.39			96.50
1	7865	88.75	10.55	0.71		41.29	0.02	0.04	10.12		47.77	0.53			99.82
	85_43	91.59	7.66	0.60		41.53	0.08	0.67	7.23	0.14	48.52	0.44			98.99
	85_43	91.20	7.98	0.65		38.90	0.09	0.53	7.34	0.15	47.06	0.47			94.85
	85_43	91.20	7.98	0.65		38.90	0.09	0.53	7.34	0.15	47.06	0.47			94.85
	85_43	91.30	8.16	0.54		41.10	0.04	0.06	7.93		49.80	0.41			99.45
2	85_43	95.04	4.29	0.48		40.36	0.04	0.03	13.83	0.18	46.16	0.36			100.98
	85_43	86.92	12.34	0.54		40.42	0.04	0.03	12.05	0.19	47.60	0.41			100.80
	85_47	81.95	17.50	0.55		40.25	0.04	0.04	16.71		43.90	0.41			101.36
	85_47	81.95	17.50	0.55		40.23	0.04	0.04	16.71		43.90	0.41			101.34
	85_47	91.37	8.23	0.40		42.04	0.03	0.04	7.92		49.35	0.30			99.73
3	85_47	88.57	11.05	0.38		41.33	0.02	0.04	10.76		48.40	0.29			100.89
	87_223	92.35	6.65	0.58		40.68		0.07	6.48		50.48	0.44	0.40	0.03	98.58
	87_223	92.18	6.88	0.53		40.74		0.05	6.66		50.06	0.40	0.37	0.04	98.32
	87_223	91.73	7.37	0.52		40.54		0.03	7.25		50.61	0.40	0.37	0.02	99.22
	87_223	90.00	8.86	0.73		40.35		0.06	8.56		48.79	0.55	0.39	0.02	98.72
	87_223	89.76	9.19	0.67		40.38		0.04	8.80		48.23	0.50	0.35	0.03	98.33
	87_223	83.04	15.96	0.68		38.86		0.01	14.99		43.74	0.50	0.23	0.08	98.41
4	87_223	87.17	11.73	0.69		39.78		0.03	11.18		46.59	0.51	0.37	0.04	98.50
4	87_223	86.23	12.37	0.83		39.77		0.03	11.84	0.18	46.31	0.62	0.34	0.04	99.13
	87_224	92.28	6.75	0.58		40.89		0.05	6.57		50.40	0.44	0.39	0.01	98.75
	87_224	91.53	7.37	0.71		40.48		0.05	7.16		49.86	0.54	0.37	0.02	98.48
	87_224	85.85	12.93	0.88		39.90		0.04	12.29		45.77	0.65	0.31	0.03	98.99
	87_224	85.43	13.36	0.83		39.78		0.04	12.80		45.90	0.62	0.35	0.02	99.51
	87_224	85.22	13.41	1.04		39.63		0.04	12.83		45.74	0.78	0.30	0.02	99.34
5	87_224	92.58	6.48	0.55		40.57		0.05	6.37		51.03	0.42	0.38	0.02	98.84
	872_27	82.29	17.05	0.31		38.91		0.02	16.00		43.31	0.23	0.31	0.03	98.81

Таблица 2.9. Окончание

6	872_27	85.00	14.46	0.55		39.38	0.02	0.03	13.85		45.68	0.41			99.39
	9612	91.13	7.80	0.48		40.76		0.01	7.63	0.15	49.99	0.37	0.39	0.04	99.34
7	9612	89.52	9.55	0.20		41.97		0.22	9.10	0.23	47.85	0.15	0.43	0.05	100.00
	9612	85.30	13.22	0.91	С Ліq включ.	39.76		0.03	12.71	0.24	45.99	0.68	0.26	0.06	99.73
	9612	84.77	13.64	0.93	Удлинен. кр-л	39.49		0.02	12.96	0.28	45.19	0.69	0.33	0.03	98.99
	9612	83.83	14.62	0.97		39.86	0.01	0.03	13.50	0.23	43.43	0.70	0.29	0.03	98.09
	9612	83.63	14.89	0.85		39.57		0.04	14.11	0.26	44.47	0.63	0.31	0.04	99.43
8	9612	87.86	10.96	0.62		39.53		0.04	10.48	0.17	47.14	0.46	0.34	0.05	98.21
	9765	89.55	9.37	0.50		40.52		0.05	9.13	0.14	48.97	0.38	0.39	0.05	99.63
	9765	87.21	11.91	0.67		41.09	0.02	0.05	11.38	0.20	46.76	0.50			100.07
	9765	82.48	16.87	0.30		38.83		0.04	15.97		43.79	0.22	0.31	0.03	99.19
	9765	82.18	17.17	0.26		38.80			15.93		42.77	0.19	0.33	0.04	98.06
	9765	82.09	17.24	0.33		39.05			16.20		43.28	0.24	0.28	0.06	99.11
9	9765	89.43	9.85	0.57		40.95	0.04	0.05	9.52	0.14	48.49	0.43			99.70
10	9765	92.40	6.66	0.57		40.74		0.05	6.48		50.42	0.43	0.35	0.03	98.50
	9771	88.47	10.84	0.19	С Ліq включ.	40.37	0.00	0.05	10.00	0.33	45.79	0.14	0.13	0.00	96.83
	9771	85.52	13.31	0.85		39.12		0.05	12.58		45.35	0.63	0.27	0.04	98.04
	9771	84.37	14.45	0.83		39.29		0.04	13.61		44.58	0.61	0.28	0.06	98.47
11	9771	91.90	7.19	0.42		40.69		0.06	7.07	0.08	50.68	0.32	0.38	0.04	99.32
	гх29	91.25	7.96	0.63		41.08	0.09	0.64	7.48	0.15	48.09	0.46			98.88
	гх29	83.99	15.54	0.17		39.48	0.05		14.79	0.28	44.85	0.13			99.61
12	гх29	86.19	13.36	0.24		40.23	0.05		12.82	0.20	46.40	0.18			99.94
	гх34	91.76	7.76	0.47		41.93	0.05	0.05	7.56		50.13	0.36			100.20
	гх34	87.83	11.59	0.59		41.32	0.05	0.05	10.61		45.12	0.42			97.66
	гх34	82.23	16.92	0.85		45.15	0.05	0.02	14.54		39.64	0.57			99.99
13	гх34	88.50	10.95	0.56		41.32	0.05	0.05	10.61		48.12	0.42			100.66
	гх38	83.93	14.75	1.01		39.43		0.01	13.91		44.39	0.74	0.28	0.03	98.79
	гх38	83.84	14.91	0.91		39.20		0.03	13.93		43.94	0.66	0.32	0.02	98.10
	гх38	82.86	15.62	1.15		39.11		0.05	14.77		43.96	0.85	0.31	0.05	99.10
	гх38	82.75		1.18		39.26		0.01	14.69		43.36	0.86	0.29	0.04	98.51
14	гх38	83.90	14.81	0.93		39.61		0.04	13.88		44.11	0.68	0.31	0.04	98.67

Таблица 2.10. Составы оливинов из меймечитов (окислы вес. %). Номера расчета соответствуют номерам в табл.2.12.

N расчета	N образца	Расчет на миналы (%)			примечание	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	CoO	Сумма
		Fo	Fa	La											
	251 2	91.85	7.74	0.41		41.09	0.02	0.06	7.52		50.05	0.31			99.05
	251 2	90.57	8.70	0.57		40.60	0.07	0.63	8.28	0.15	48.32	0.42	0.00	0.00	98.47
	251 2	90.36	8.87	0.60		40.60	0.07	0.69	8.42	0.16	48.13	0.44	0.00	0.00	98.51
15	251 2	92.29	6.89	0.38		40.60	0.00	0.05	6.82	0.11	51.25	0.30	0.33	0.01	99.46
	50С	91.83	7.44	0.58		40.90	0.09	0.68	7.10	0.14	49.18	0.44	0.00	0.00	98.52
16	50С	91.56	7.99	0.45		41.41	0.03	0.05	7.75		49.83	0.34			99.41
	8313	86.16	13.39	0.45		40.97	0.01	0.03	12.84		46.35	0.34			100.54
	8313	86.16	13.39	0.45		40.57	0.01	0.03	12.84		46.35	0.34			100.14
	8313	84.76	14.70	0.54		40.78	0.02	0.03	13.99		45.24	0.40			100.46
	8313	90.81	8.27	0.46		40.17		0.06	7.99		49.20	0.35	0.42	0.04	98.23
17	8313	91.42	7.67	0.46		40.80	0.00	0.08	7.52	0.12	50.24	0.35	0.42	0.03	99.56
	85 19	92.04	7.13	0.69		40.43	0.09	0.71	6.87	0.14	49.74	0.52			98.50
	85 19	89.78	9.31	0.39		40.96	0.04	0.04	8.83	0.11	47.78	0.29	0.39	0.01	98.45
18	85 19	90.06	8.96	0.42	Огромный кристалл	40.55	0.03	0.08	8.73	0.16	49.23	0.32	0.38	0.02	99.50
18	85 19	91.99	7.54	0.47		41.72	0.04	0.05	7.38		50.51	0.36			100.06
	85 22	91.24	7.78	0.48	с вкл. крупн Spl	40.48		0.05	7.54	0.13	49.59	0.36	0.36	0.01	98.52
	85 22	90.02	8.91	0.53		40.49		0.07	8.64	0.14	48.97	0.40	0.36	0.04	99.11
	85 22	88.55	10.36	0.50		40.22		0.03	10.01	0.18	48.02	0.38	0.37	0.03	99.24
	85 22	88.37	10.51	0.58		40.28		0.07	10.13	0.15	47.80	0.44	0.33	0.05	99.25
19	85 22	91.20	7.69	0.51		40.67		0.04	7.49	0.15	49.82	0.39	0.39	0.06	99.01
	85 27	91.04	7.98	0.47	с вкл. Liq	40.74		0.06	7.77	0.10	49.73	0.36	0.40	0.01	99.17
	85 27	90.69	8.31	0.47		40.72		0.07	8.10	0.09	49.60	0.36	0.40	0.04	99.38
	85 27	90.49	8.47	0.49		40.33		0.06	8.26	0.15	49.50	0.37	0.39	0.01	99.07
20	85 27	90.87	8.16	0.49		40.49		0.02	7.91	0.14	49.40	0.37	0.30	0.04	98.67
20	85 27	91.36	7.67	0.43		40.42		0.04	7.50	0.08	50.09	0.33	0.42	0.04	98.92
	85 38	91.32	7.99	0.54		40.88	0.08	0.42	7.77	0.15	49.81	0.41			99.51
	85 38	91.24	8.16	0.46		41.65	0.05	0.07	7.96	0.13	49.92	0.35			100.13
21-22	85 38 !	92.93	5.97	0.75	Край больш. кр-ла	50.00	0.08	0.73	4.92	0.07	42.95	0.48	0.22		99.45
	87 195	89.42	9.40	0.62		40.34	0.02	0.12	9.19	0.15	49.02	0.47	0.37	0.04	99.72
	87 195	89.08	9.90	0.59		39.90		0.04	9.63		48.62	0.45	0.37	0.07	99.08
	87 195	89.14	9.93	0.58		40.16		0.05	9.60		48.36	0.44	0.35		98.96
	87 195	89.01	10.04	0.55		40.32		0.03	9.76		48.55	0.42	0.36	0.04	99.48
	87 195	88.81	10.06	0.59	центр резорбир. Кр-ла	40.03	0.03	0.04	9.84	0.16	48.74	0.45	0.34	0.04	99.67
	87 195	88.74	10.08	0.79		40.00		0.04	9.62		47.52	0.59	0.35	0.04	98.16
	87 195	88.88	10.16	0.59		40.13		0.05	9.79		48.04	0.44	0.33	0.05	98.83

Таблица 2.10. Продолжение.

	87 195	87.67	11.08	0.65	крупн вкрапл	40.00	0.05	0.01	10.70	0.22	47.51	0.49	0.32	0.05	99.35
	87 195	87.63	11.11	0.69		40.59	0.04	0.09	10.64	0.18	47.06	0.51	0.32	0.05	99.50
	87 195	87.55	11.26	0.62	остатки зерен	39.56	0.04	0.03	10.99	0.20	47.93	0.47	0.33	0.04	99.59
	87 195	90.38	8.66	0.54		40.50		0.03	8.40		49.15	0.41	0.36	0.06	98.91
23	87 195	91.17	7.73	0.55		40.49		0.04	7.50	0.17	49.64	0.42	0.35	0.03	98.64
	87 199	89.87	9.15	0.40		40.25		0.05	8.88	0.10	48.93	0.30	0.46	0.03	99.00
	87 199	89.68	9.37	0.41		40.14		0.06	9.13	0.12	49.03	0.31	0.41	0.02	99.22
	87 199	89.28	9.56	0.59		40.41		0.06	9.38	0.14	49.12	0.45	0.37	0.06	99.99
	87 199	89.01	10.02	0.45		40.15		0.05	9.70	0.15	48.35	0.34	0.35	0.02	99.11
24	87 199 !	91.72	7.13	0.63	В Flg пойкилокрите	40.86		0.05	7.00	0.15	50.54	0.48	0.34	0.04	99.46
25	87 201	90.86	8.50	0.50		40.81	0.04	0.06	8.35	0.14	50.09	0.38			99.87
	87 202	88.27	10.54	0.64		40.05		0.08	10.07	0.16	47.31	0.48	0.38	0.00	98.53
	87 202	86.16	12.47	0.72		39.74		0.03	11.93	0.24	46.24	0.54	0.33	0.06	99.11
	87 202	85.53	12.89	1.04		39.32		0.03	12.21	0.23	45.44	0.77	0.28	0.01	98.29
	87 202	85.49	13.18	0.83	с вкл. Spl	39.74		0.05	12.54	0.19	45.64	0.62	0.28	0.01	99.07
	87 202	85.39	13.21	0.85	с вкл. Spl	39.68		0.03	12.62	0.18	45.75	0.63	0.31	0.05	99.25
26	87 202	91.25	7.76	0.47	с вкл. Spl	40.62		0.07	7.60	0.15	50.12	0.36	0.37	0.00	99.29
27	87 202	91.98	7.74	0.05		47.38	0.00	0.11	6.76	0.12	45.03	0.04	0.09	0.02	99.54
	87 204	90.61	8.31	0.54		40.24	0.02	0.06	8.05	0.13	49.23	0.41	0.37	0.03	98.54
	87 204	88.26	10.60	0.60	крупн	40.12	0.07	0.05	10.27	0.19	47.99	0.46	0.31	0.04	99.50
	87 204	91.01	7.98	0.49		40.82	0.05	0.07	7.81	0.13	50.02	0.37	0.35	0.04	99.68
28	87 204 !	89.02	7.24	0.05	Ol+Flg	48.76	0.00	2.09	6.13	0.11	42.30	0.04	0.05	0.04	99.52
	87 207	90.45	8.65	0.37		40.38		0.02	8.39	0.11	49.24	0.28	0.36	0.06	98.84
	87 207	89.12	10.05	0.33		40.40	0.09	0.02	9.75	0.12	48.49	0.25	0.35	0.02	99.49
29	87 207	93.88	5.66	0.21	в ом.	49.23	0.03	0.49	4.79	0.13	44.60	0.14	0.08	0.00	99.50
	87 209	90.20	8.76	0.48		40.87	0.03	0.07	8.48	0.18	48.96	0.36	0.37		99.32
	87 209	89.95	9.10	0.45		40.83	0.04	0.05	8.73	0.11	48.40	0.34	0.38		98.88
	87 209	89.48	9.37	0.56		41.10	0.05	0.03	8.99	0.19	48.17	0.42	0.39		99.34
	87 209	89.27	9.62	0.52		40.51	0.06	0.05	9.21	0.17	47.93	0.39	0.40		98.72
	87 209	88.80	10.02	0.53		41.03	0.04	0.03	9.63	0.20	47.87	0.40	0.43		99.63
	87 209	88.62	10.22	0.58		41.29	0.01	0.05	9.75	0.19	47.42	0.43	0.38		99.52
	87 209	88.77	10.40	0.25		40.46	0.04	0.03	10.02	0.12	47.99	0.19	0.46		99.31
	87 209	88.43	10.39	0.58		41.55	0.08	0.05	9.85	0.22	47.01	0.43	0.35		99.54
	87 209	87.81	11.01	0.56		40.76	0.05	0.04	10.57	0.20	47.28	0.42	0.40		99.72
	87 209	87.68	11.06	0.65		41.01	0.00	0.01	10.44	0.20	46.44	0.48	0.39		98.97
	87 209	87.89	11.11	0.54		40.64	0.05	0.07	10.80	0.12	47.93	0.41	0.34		100.36
	87 209	85.06	13.74	0.65		40.34	0.03	0.02	12.97	0.20	45.05	0.48	0.33		99.42

Таблица 2.10. Окончание

	87 209	84.96	14.19	0.44		42.10	0.02	0.08	13.09	0.25	43.98	0.32	0.13		99.96
	87 209	84.20	14.31	0.90		40.24	0.05	0.02	13.38	0.22	44.15	0.66	0.33		99.05
	87 209	84.85	14.47	0.40		42.30	0.05	0.05	13.30	0.16	43.74	0.29	0.09		99.97
	87 209	84.21	14.99	0.40		41.44	0.00	0.05	13.90	0.20	43.79	0.29	0.18		99.84
30	87 209	94.81	2.88	0.25		49.17	0.28	1.01	2.50	0.10	46.25	0.17	0.05	0.02	99.56
	87 215	90.72	8.38	0.48		40.12		0.06	8.13		49.35	0.36	0.39	0.03	98.44
	87 215	89.48	9.64	0.48		40.06		0.07	9.22		48.01	0.36	0.36	0.04	98.12
	87 215	89.09	9.96	0.56		40.04		0.07	9.56		47.96	0.42	0.38	0.01	98.44
	87 215	88.11	10.99	0.55		40.01			10.48		47.15	0.41	0.35		98.40
	87 215	90.94	8.20	0.46		40.75	0.00	0.06	8.06	0.10	50.16	0.35	0.40	0.01	99.90
31	87 215	94.57	5.07	0.24		47.62	0.19	0.92	4.40	0.07	46.09	0.16	0.04	0.00	99.49
	87 216	90.63	8.36	0.48		40.45		0.05	8.20	0.13	49.87	0.37	0.37	0.03	99.47
	87 216	90.24	8.77	0.47		40.52		0.06	8.53	0.13	49.21	0.36	0.37	0.01	99.19
	87 216	88.59	10.61	0.28		40.23		0.02	10.29	0.14	48.21	0.21	0.34	0.04	99.48
32	87 216	90.99	8.01	0.45		40.55		0.05	7.82	0.13	49.81	0.34	0.37	0.05	99.12
32	87 216	91.01	8.05	0.39		40.70		0.08	7.88	0.11	49.99	0.30	0.41	0.03	99.50
	mc	90.69	8.81	0.50		41.64	0.03	0.04	8.52		49.20	0.38			99.81
33	mc	91.74	7.35	0.48		41.18	0.00	0.06	7.22		50.54	0.37	0.41	0.03	99.80
	rx30	90.95	8.54	0.51		41.39	0.04	0.05	8.23		49.14	0.38			99.23
	rx30	87.44	11.74	0.61		40.98	0.09	0.82	11.01	0.19	45.98	0.45			99.51
34	rx30	91.40	8.08	0.52		41.49	0.03	0.04	7.79		49.45	0.39			99.19
	rx31	91.61	7.93	0.46		41.26	0.04	0.05	7.72		50.01	0.35			99.43
	rx31	90.09	9.33	0.58		41.88	0.02	0.04	9.12		49.41	0.44			100.91
	rx31	90.09	9.33	0.58		41.89	0.02	0.04	9.12		49.41	0.44			100.92
	rx31	88.75	10.56	0.53		39.95	0.05		10.27	0.16	48.41	0.40			99.24
35	rx31	91.93	7.36	0.57		41.00	0.12	0.66	6.97	0.13	48.86	0.42			98.16
36	rx31	91.48	7.52	0.43		40.44		0.04	7.35	0.15	50.15	0.33	0.38	0.04	98.88
	rx32	91.14	8.08	0.62		41.35	0.08	0.65	7.76	0.15	49.04	0.47	0.00	0.00	99.50
37	rx32	91.66	7.42	0.46		40.89	0.00	0.03	7.32	0.10	50.73	0.35	0.42	0.05	99.90
38	rx32	90.78	8.77	0.45		41.27	0.06	0.05	8.46		49.15	0.34			99.33
	rx33	91.47	7.72	0.66		41.46	0.08	0.49	7.45	0.14	49.47	0.50			99.58
39	rx33	91.44	7.75	0.67		41.42	0.08	0.44	7.47	0.14	49.45	0.50			99.50

Таблица 2.11. Расчет условий равновесности оливинов с модельными расплавами пикритов. (ТС – температура равновесия в град.С; метод: low-подход снизу (низкомагнезиальный расплав или оливин); high - подход сверху (высокомагнезиальный расплав или оливин); расчетные величины Kd: kd_recal – реальное по составу оливина и расплава с учетом соотношения двух и трех валентного железа согласно используемой фугитивности кислорода; Kd_calc – рассчитанное равновесное значение по модели Топлеса для заданной температуры ТС и состава расплава без разделения железа и давления 0.5 GPa; err- разница между ними умноженная на 1000; H2O в расчете содержание воды в вес%; фугитивность кислорода в десятичных логарифмах принятая в расчете - fO2 и полученная по шпинелевому геотермометру для того же образца - Spl_fO2. Содержания (вес%) в оливине железа – Ol-Fe магния Ol-Mg и в расплаве соответственно om-Fe, om-Mg, Fe2OMwt – пересчитанная по фугитивности и температуре содержание в расплаве двухвалентного железа, магнезиальность соответственно в расплаве и оливине -Liq-Mgz, Ol-Mgz.

N расчета	Sample	ТС	метод	kd_recal	Kd_calc	err	H2O	fO2	Spl_fO2	Ol-Fe	Ol-Mg	om-Fe	om-Mg	Fe2OMwt	Liq-Mgz	Ol-Mgz
1	7865	1410	low	0.31	0.31	-6.08	5	-6.41		10.12	47.77	12.97	17.81	12.07	0.72	0.89
1	7865	1420	high	0.31	0.31	0.58	6	-6.31		10.12	47.77	12.96	17.79	12.02	0.73	0.89
2	85_43	1150	low	0.26	0.26	6.94	0	-9.22		13.83	46.16	14.82	12.22	14.32	0.60	0.86
2	85_43	1150	low	0.26	0.26	6.94	0	-9.22		13.83	46.16	14.82	12.22	14.32	0.60	0.86
3	85_47	1400	low	0.30	0.30	-2.26	3	-6.52		10.76	48.40	13.51	16.90	12.61	0.70	0.89
3	85_47	1420	high	0.32	0.32	-1.94	6	-6.31		10.76	48.40	12.81	17.07	11.89	0.72	0.89
4	87_223	1330	low	0.28	0.28	-4.57	0	-6.61	-6.61	11.84	46.31	14.52	14.48	13.16	0.66	0.87
4	87_223	1310	low	0.27	0.27	5.45	0	-6.61	-6.61	11.18	46.59	14.52	14.48	12.96	0.67	0.88
5	87_224	1540	high	0.32	0.32	-4.13	9	-4.77	-4.77	6.37	51.03	11.69	25.49	9.83	0.82	0.93
5	87_224	1540	high	0.32	0.32	-4.13	9	-4.77	-4.77	6.37	51.03	11.69	25.49	9.83	0.82	0.93
6	872_27	1350	low	0.34	0.34	0.78	9	-7.06		13.85	45.68	13.72	14.60	12.98	0.67	0.86
7	9612	1450	high	0.29	0.28	-4.71	0	-5.78	-5.78	9.10	47.85	12.02	16.50	10.84	0.73	0.90
8	9612	1440	high	0.34	0.34	-4.84	8	-5.78	-5.78	10.48	47.14	12.02	16.50	10.78	0.73	0.89
9	9765	1420	low	0.29	0.29	2.79	2	-6.26	-6.26	9.52	48.49	13.04	17.57	12.06	0.72	0.90
10	9765	1520	high	0.31	0.31	-4.94	7	-6.20	-6.20	6.48	50.42	10.75	24.93	10.23	0.81	0.93
11	9771	1520	low	0.35	0.35	-1.92	10	-5.75	-5.75	7.07	50.68	8.40	19.62	7.80	0.82	0.93
12	rx29	1340	high	0.29	0.28	-6.80	0	-7.17		12.82	46.40	13.53	13.50	12.83	0.65	0.87
13	rx34	1330	high	0.27	0.27	7.08	0	-7.28		10.61	48.12	13.75	15.70	13.04	0.68	0.89
14	rx38	1220	low	0.29	0.28	-6.56	0	-8.47		13.88	44.11	11.94	10.57	11.50	0.62	0.85
14	rx38	1210	low	0.29	0.28	-5.17	0	-8.57		13.88	44.11	11.34	10.04	10.93	0.62	0.85

Таблица 2.12. Расчет условий равновесности оливинов с модельными расплавами меймечитов. (Объяснение обозначений см. в Табл. 2.11.)

N расчета	Sample	TC	метод	kd recal	Kd_calc	err	H2O	fO2	Spl fO2	OI-Fe	OI-Mg	om-Fe	om-Mg	Fe2OMwt	Liq-Mgz	OI-Mgz
15	251_2	1610	high	0.32	0.32	-1.77	8	-4.01	-4.01	6.82	51.25	13.19	25.00	10.34	0.81	0.93
15	251_2	1580	high	0.33	0.33	-2.14	9	-3.70	-3.70	6.82	51.25	13.16	22.93	9.19	0.82	0.93
16	50C	1530	low	0.29	0.30	5.08	0	-4.12		7.75	49.83	10.77	15.01	7.96	0.77	0.92
17	8313	1400	low	0.28	0.28	-1.90	4	-5.52		7.52	50.24	13.80	21.78	11.49	0.77	0.92
18	85_19	1520	low	0.34	0.33	-4.42	10	-4.23		7.38	48.02	13.64	22.13	10.09	0.80	0.92
18	85_19	1470	high	0.32	0.31	-5.53	7	-5.68	-5.68	8.73	49.23	12.98	21.06	11.70	0.76	0.91
19	85_22	1460	high	0.27	0.28	4.72	2	-5.75	-5.75	7.49	49.82	13.64	22.13	12.30	0.76	0.92
20	85_27	1520	high	0.31	0.31	6.82	8	-5.22	-5.22	7.50	50.09	13.60	24.50	12.01	0.78	0.92
20	85_27	1500	low	0.32	0.31	-6.87	8	-5.22	-5.22	7.91	49.40	13.33	23.33	11.61	0.78	0.92
21	85_38	1650	high	0.31	0.31	-5.18	8	-4.33	-4.33	4.92	42.95	12.79	29.93	10.93	0.83	0.94
22	85_38	1640	low	0.32	0.32	2.85	8	-4.33	-4.33	4.92	42.95	11.58	27.09	9.84	0.83	0.94
23	87_195	1420	low	0.25	0.26	1.67	0	-4.12	-4.12	7.50	49.64	19.67	19.70	11.70	0.75	0.92
24	87_199	1620	low	0.32	0.32	1.32	6	-4.07	-4.07	7.00	50.54	11.41	21.34	9.19	0.81	0.93
25	87_201	1580	high	0.35	0.34	-7.62	10	-5.20	-5.20	8.35	50.09	12.28	23.27	11.19	0.79	0.91
26	87_202	1540	high	0.31	0.32	5.82	8	-4.80	-4.80	7.60	50.12	13.27	23.25	11.26	0.79	0.92
27	87_202	1580	low	0.33	0.33	2.57	8	-5.05	-5.05	6.76	45.03	10.74	21.32	9.66	0.80	0.92
28	87_204	1620	low	0.33	0.33	-4.06	6	-4.41	-4.41	5.13	35.39	10.45	20.44	8.92	0.80	0.92
29	87_207	1730	high	0.32	0.32	-2.63	9	-3.13	-3.13	4.79	44.60	14.32	30.71	10.31	0.84	0.94
30	87_209	1820	high	0.26	0.26	1.54	0	-3.32	-3.32	2.50	46.25	8.27	32.68	6.71	0.90	0.97
31	87_215	1690	high	0.32	0.31	-7.26	8	-3.58	-3.58	4.40	46.09	11.70	30.12	8.99	0.86	0.95
32	87_216	1540	high	0.34	0.34	-1.27	9	-4.55	-4.55	7.82	49.81	11.27	19.97	9.19	0.79	0.92
32	87_216	1540	low	0.34	0.34	-2.61	9	-4.55	-4.55	7.88	49.99	11.27	19.97	9.19	0.79	0.92
33	mc	1540	high	0.32	0.32	-3.99	10	-4.60	-4.60	7.22	50.54	14.11	26.24	11.54	0.80	0.93
34	rx30	1480	high	0.32	0.33	2.54	10	-4.77	-4.77	7.79	49.45	13.75	22.49	10.93	0.79	0.92
35	rx31	1570	high	0.33	0.33	-1.31	10	-4.62	-4.62	6.97	48.86	13.37	25.90	11.28	0.80	0.93
36	rx31	1560	low	0.34	0.33	-6.57	10	-4.62	-4.62	7.35	50.15	12.45	24.12	10.43	0.80	0.92
38	rx32	1400	low	0.27	0.28	2.79	0	-5.15	-5.15	8.46	49.15	13.42	16.61	10.49	0.74	0.91
37	rx32	1620	high	0.34	0.33	-6.24	10	-5.15	-5.15	7.32	50.73	12.21	26.39	11.25	0.81	0.93
39	rx33	1500	low	0.30	0.30	-4.74	4	-4.46	-4.46	7.47	49.45	13.02	20.06	9.95	0.78	0.92

Исходя из полученных данных, можно сделать предположение о том, что оливин в меймечитовых расплавах кристаллизовался примерно при буфере NNO, а в пикритовых - при QFM. Это предположение основывается на частом включении или срастании крупных кристаллов шпинели с высоким содержанием хрома в обоих типах пород, что свидетельствует о близко одновременной кристаллизации этих минералов из расплавов. Эти результаты подтверждают данные Соболева и Каменецкого [Соболев и др., 1991], полученные при исследовании микровключений в оливинах из меймечитов. Их точки также располагались выше или несколько ниже линии буфера NNO.

Таким образом, зная состав оливинов, модельных расплавов и оценивая окислительные условия по кислородному буферу, можно рассчитать коэффициента сокристаллизации оливин-расплав железа к магнезию (K_d) и по его величине определить было ли, и при какой температуре, равновесие между оливином данного состава и расплавом.

В результате долгой дискуссии о постоянстве величины K_d в магматических равновесиях Топлиса [Toplis 2005] была создана наиболее разработанная модель, учитывающая изменение состава расплава, давление, температуру равновесия и влияние содержания воды в расплаве (формула 2.1).

$$K_d^{Mg-Fe}_{Ol-Liq} = \exp\left(\left[\frac{-6766}{RT} - \frac{7.34}{R}\right] + \ln[-.036\%SiO_2\# - 0.22] + \left[\frac{3000(1-2X_{Fo})}{RT}\right] + \left[\frac{0.035*(P-1)}{RT}\right]\right) \quad (2.1)$$

$\%SiO_2\#$ отражает обобщенный параметр влияния состава расплава на коэффициент сокристаллизации, P – давление в кбар (при расчетах принято 0.5 GPa для всех составов), T – температура в градусах Кельвина, R – газовая постоянная, 8.314472 Дж/(К·моль).

При проверке было использовано уравнение 2.1, по которому проверялась степень равновесности изученных пар оливин - основная масса. Алгоритм проверки заключался в следующем. Задавалась начальная температура равновесия и с шагом в 10 градусов рассчитывалась величина K_d оливина. При наличии для образца оценок, по составу шпинелей, фугитивности кислорода использовались эти цифры, при отсутствии - расчет для буферов NNO QFM для меймечитов и пикритов соответственно. Расчетное значение для оливина сравнивалось с расчетным значением, полученным по формуле 2.1. При различии прямых оценок K_d с рассчитанными по модели Топлиса в пределах ± 0.007 расчет прекращался, в противном случае проводилась следующая итерация. Давление для всех расчетов принималось одинаковым, поскольку его влияние на K_d незначительно, а оценить величину представляется крайне сложным, поскольку, по сути, тогда приходилось бы ответить на вопрос о скорости и реологических свойствах расплава, поднимающихся с глубин нескольких сот километров от области плавления мантии. Существенным образом на величину K_d сказывается содержание

воды в расплаве. Этот вопрос будет рассмотрен ниже, а пока укажем, что в расчетах содержания воды минимизировались, и вода включалась в расчеты только в случаях невозможности получения равновесных Kd. В алгоритме минимизировались также температуры равновесия. Составы используемых оливинов приведены в табл. 2.9-2.10. В этих же таблицах указан номер расчета из табл. 2.11-2.12, в которых приведены параметры рассчитанных равновесий оливин-расплав и величины Kd - реальные и расчетные.

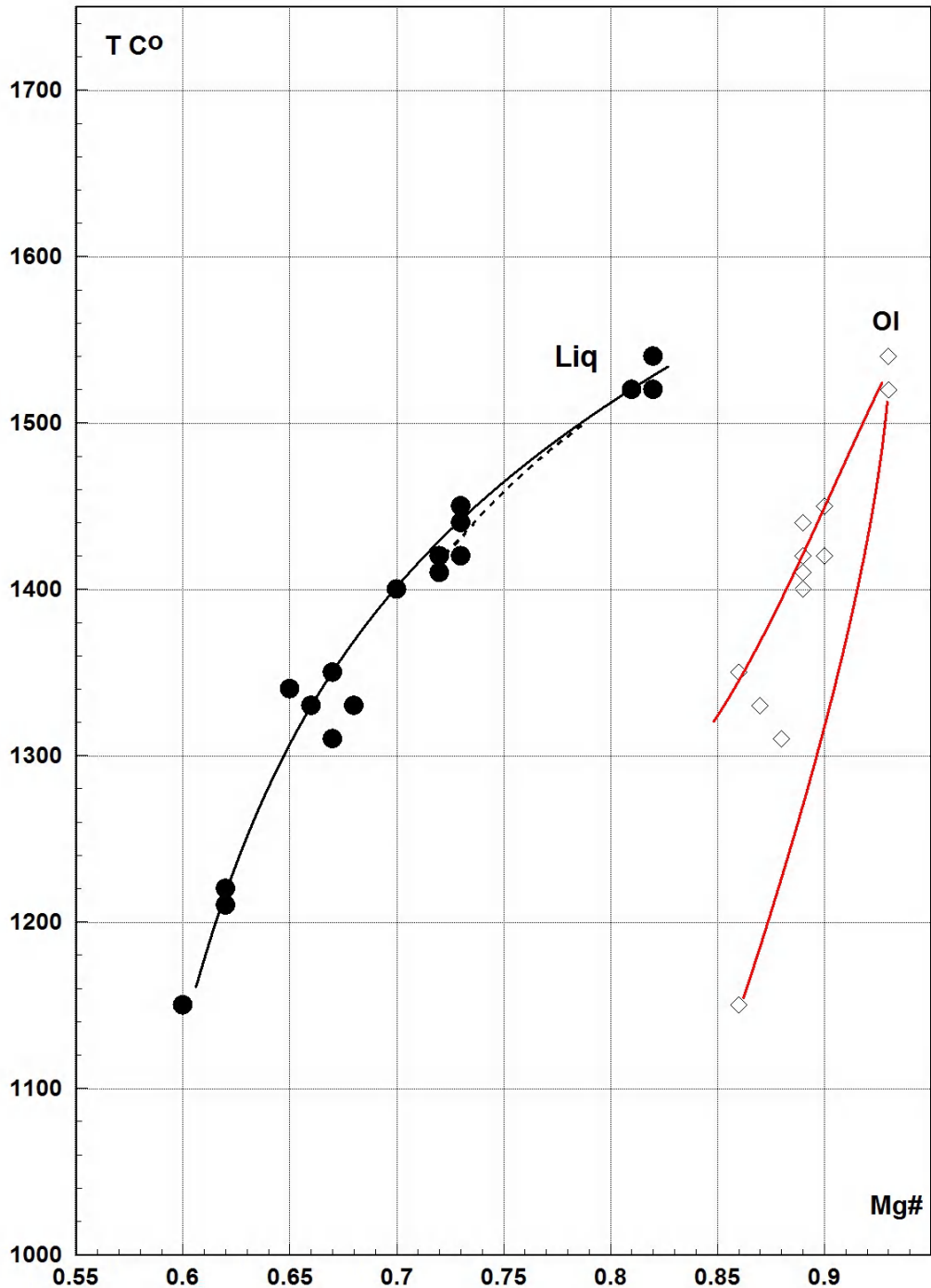


Рисунок 2.17. Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для пикритовых расплавов. Черные кружки – составы расплавов, не залитые ромбы – составы оливинов. Mg# - ось магниальности рассчитанная как отношение мольных долей Mg/(Mg+Fe).

Выделенные серым в табл. 2.9-2.10 составы удалось, в пределах установленной точности, рассчитать, как равновесные с модельными расплавами, остальные составы не отвечают равновесной модели. Графически результаты расчетов представлены на рисунках 2.17-2.18, где отображены соотношения пар оливин-расплав относительно расчетной температуры равновесия в зависимости от магнезиальности. Эти диаграммы как бы моделируют сечение бинарной диаграммы оливин-расплав в координатах T-xMg.

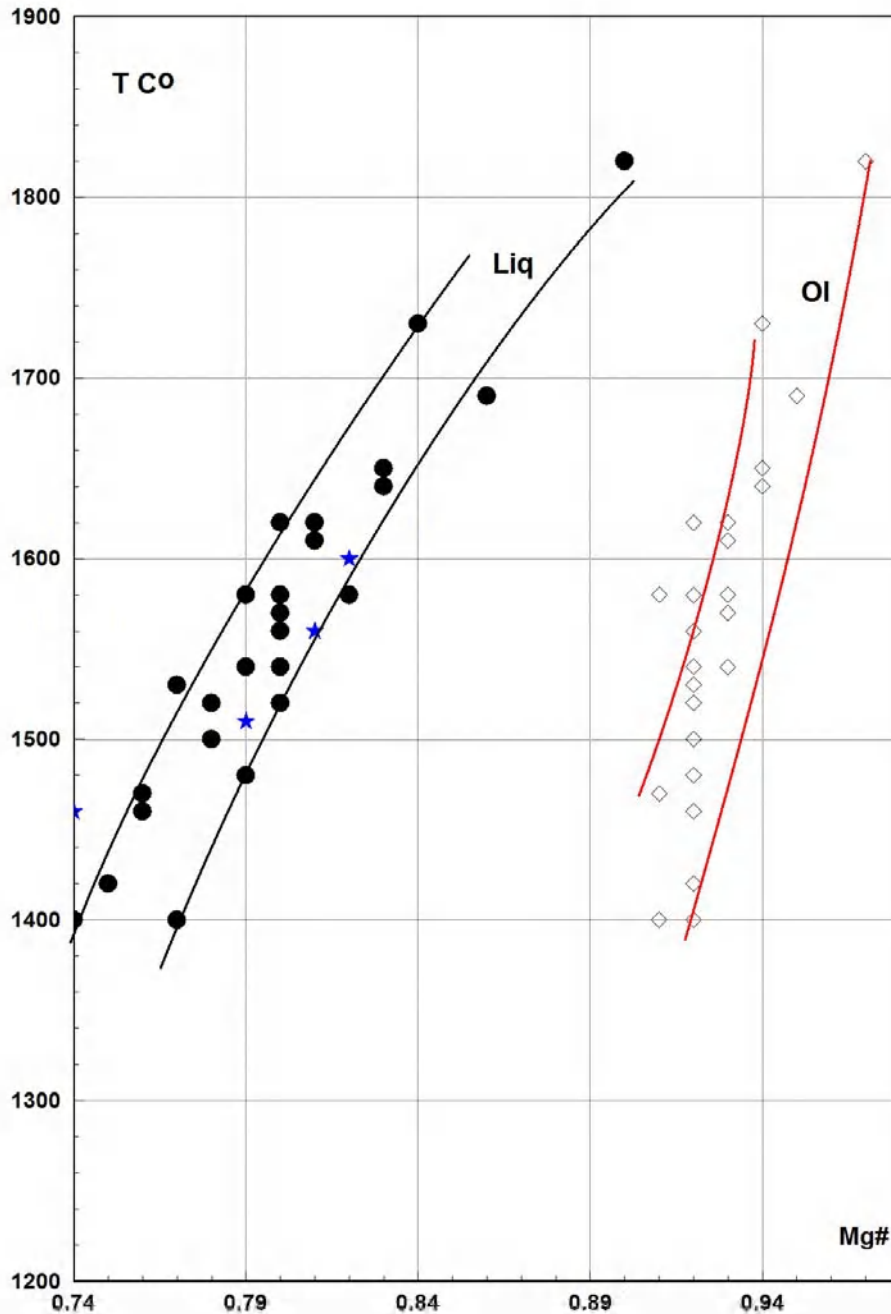


Рисунок 2.18. Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для меймечитовых расплавов. Черные кружки – составы расплавов, не залитые ромбы – составы оливинов. Mg# - ось магнезиальности рассчитанная как отношение мольных долей Mg/(Mg+Fe). Синие звездочки расчеты, проведенные для стекол из работы [Соболев и др., 1991].

Надо сказать, что из-за слабого изменения состава оливинов линия «псевдо солидуса» и для пикритов и для меймечитов выглядит почти вертикальной, и ее рисовка сделана весьма условно. Поэтому на диаграммах нанесены две линии ограничивающие области низкомагнезиальных и высокомагнезиальных составов. Аналогичная картина наблюдается для меймечитовых расплавов. Очень незначительная разница в магнезиальности (0.1) при очень больших разбросах по температуре не позволяет нарисовать линию зависимости T-Mg#, поэтому на Рис. 2.18 нарисована область составов расплавов меймечитов ограниченную двумя линиями высоко и низко магнезиальными ассоциациями.

Для улучшения наглядности на диаграммы не наносились составы неравновесных оливинов, но из таблиц составов оливинов достаточно ясно, что большинство удачных расчетов получено с высокомагнезиальными оливинами не ниже 90% Fo минала (90.5-94.5). Это довольно неожиданный результат, поскольку другие исследователи в качестве ксеногенных оливиновых вкрапленников в ультраосновных вулканитах обычно рассматривают именно высокомагнезиальные разновидности, с высоким содержанием форстеритового минала. Для проверки правильности расчетов и оценки правильности методики были также рассчитаны составы стекол из включений в меймечитовых оливинов, приведенных в работе [Соболев и др., 1991].

Таблица 2.13 Расчет равновесия для гомогенизированных стекол из работы [Соболев и др., 1991]. Температуры Tрас – полное расплавление включения, Tгом С° - температура гомогенизации. Остальные обозначения как в Табл. 2.11

Образец	SK2	SK3	SK4	SK5	Sk6	Sk7
fO2	-4.7	-4.8	-5.4	-5.8	-6.2	-6.8
Ol-Fe	6.48	6.63	7.72	9.21	10.76	11.84
O-IMg	50.48	48.02	50.1	47.93	48.4	46.31
om-Fe	6.37	6.63	7.72	9.21	10.76	11.84
om-Mg	51.03	48.02	50.1	47.93	48.4	46.31
Fe2OMwt	12.98	13.27	12.02	13.69	14.89	14.01
fO2	28.29	26.91	23.26	19.42	16.02	13.29
Ol-Fe	11.29	11.39	10.76	12.43	13.41	12.46
kd recal	0.3216	0.3262	0.3332	0.3002	0.2655	0.2727
Kd calc	0.3201	0.3201	0.3283	0.2957	0.2720	0.2716
Метод	high	High	High	High	high	high
TC	1600	1560	1510	1460	1380	1280
Liq-Mgz	0.82	0.81	0.79	0.74	0.68	0.66
H2O	10	10	10	4	0	0
P	1	1	1	1	1	1
Ol-Mgz	0.93	0.93	0.92	0.90	0.89	0.87
T гом С°	1600	1560	1510	1445	1400	1300
T рас, С°	1593	1568	1512	1455	1400	1332

К сожалению, там не приводятся составы оливина-хозяина, поэтому были взяты содержания FeO и MgO из наиболее близких по температуре и содержаниям Fe компонента оливинов, фугитивность кислорода принята равной буферу QFM. Хорошее совпадение TC из нашего расчета и величин Tрас, Tгом C° подтверждает правильность расчетов. Интересно отметить, что для высокотемпературных составов, так же, как и для изученных образцов для успеха расчета пришлось ввести содержание воды в расплаве. Сумма анализа стекол от 98 до 100 не позволяет говорить о реально высоком содержании воды в расплаве. Хотя специальных исследований на эту тему и оценки измерений на микрозонде водосодержащих стекол авторы не проводили. Исследованные составы хорошо ложатся и на общий тренд на рисунке 2.18.

Расчет по экспериментальной работе [Elkins-Tanton et al., 2007] также позволил получить неплохие результаты (см. Табл.2.13, исключение состав Sk7). При этом надо учитывать неопределенность в оценке окислительных условий в проводимых экспериментах (мы проводили расчеты для QFM буфера, но сами авторы об этом не пишут). Кроме того, некоторые анализы оливина в высокотемпературных опытах давали очень высокие Kd (0.41-0.36), что указывает на неравновесный характер их кристаллизации. Расчет для них было невозможно выполнить ни при каких условиях, и в этом случае пришлось использовать составы оливинов из более высокотемпературных опытов (смотри выделенные серым в Табл.2.14 ячейки и их соседние столбцы).

Таблица 2.14 Расчет равновесия расплав-оливин по экспериментальным данным работы [Elkins-Tanton et al., 2007]. Температуры Tэксп – температура опыта. Остальные обозначения как в Табл. 2.11.

Образец	A182	A145	A147	A147	A32	A33	A33	A34	A34	A30	A30
fO2	-3.2	-3.4	-3.4	-3.4	-4	-3.9	-3.9	-4.6	-4.6	-5.6	-5.6
Ol-Fe	6.8	6.8	6.8	9.52	9.9	12.89	10.77	13.37	10.77	13.81	14.89
Ol-Mg	52	52	52	49.07	49.24	45.87	48.35	45.96	48.35	46.28	45.17
om-Fe	13.08	13.58	13.79	13.79	14.1	17.1	17.1	16.98	16.98	17.34	17.34
om-Mg	24.34	25.65	23.01	23.01	20.36	18.24	18.24	17.26	17.26	15.01	15.01
Fe2OMwt	10.20	10.74	10.86	10.86	12.18	14.24	14.24	14.81	14.81	15.89	15.89
kd_recal	0.3120	0.3122	0.2770	0.4110	0.3360	0.3600	0.2854	0.3390	0.2895	0.2818	0.3113
Kd_calc	0.3154	0.3078	0.2809	0.2839	0.3386	0.2925	0.2898	0.3365	0.2875	0.2871	0.3148
TC	1780	1750	1740	1740	1720	1680	1680	1600	1600	1500	1500
Liq-Mgz	0.81	0.81	0.79	0.79	0.75	0.70	0.70	0.68	0.68	0.63	0.63
H2O	5	5	0	0	7	0	0	7	0	0	4
P	60	35	50	50	35	45	45	35	35	35	35
Ol-Mgz	0.93	0.93	0.93	0.90	0.90	0.86	0.89	0.86	0.88	0.86	0.84
Tэксп	1775	1750	1750	1750	1700	1700	1700	1600	1600	1500	1500

Интересно отметить, что в этой работе содержание растворенной воды указывается не менее 1 %, а в более ранней работе тех же авторов [Draper et al 2004] предполагается около 2%

H₂O. Интересно, также что точки составов не согласуются с общим трендом природных меймечитов. Они образуют более пологую линию практически параллельную линии, рассчитанной для пикритов, но выше природной примерно на 250 градусов. Это еще раз подтверждает выше высказанную точку зрения (см. выше раздел 2.5. петрохимия), что в работе Линды Элкон-Тантон и др. исследовались не меймечиты, а пикриты.

Во всех расчетах меймечитовых и пикритовых равновесий от 1500 и выше вводилась поправка на содержание воды в расплаве. Это является недостатком указанной методики, вызванный чрезмерно большим коэффициентом, принятым в модели Топлиса для этого параметра. Например, Ульмер [Ulmer, 1989] указывает, что в интервале 1.98-3.28% H₂O в коматиитовом расплаве влияние на Kd незначительно. Оценка содержания воды в ультраосновных расплавах является все еще нерешенной проблемой. Ряд авторов считает, что расплавы были сухими [Arndt et al., 2007; Рябчиков и др. 2009]. Другие авторы говорят о возможности значительных содержаний 0.5-1% [Kamenetsky et al., 2003; Shimizu et al., 2001; Shimizu et al., 2009; Hupert & Sparks, 1984], или до 2-5% [Stone et al., 1997; Stone & Stone, 2000; Parman et al., 1997; Соболев и др., 2009] в ультраосновных расплавах. Однако, очевидно, что уровень растворимости воды в ультраосновных расплавах может быть очень высоким.

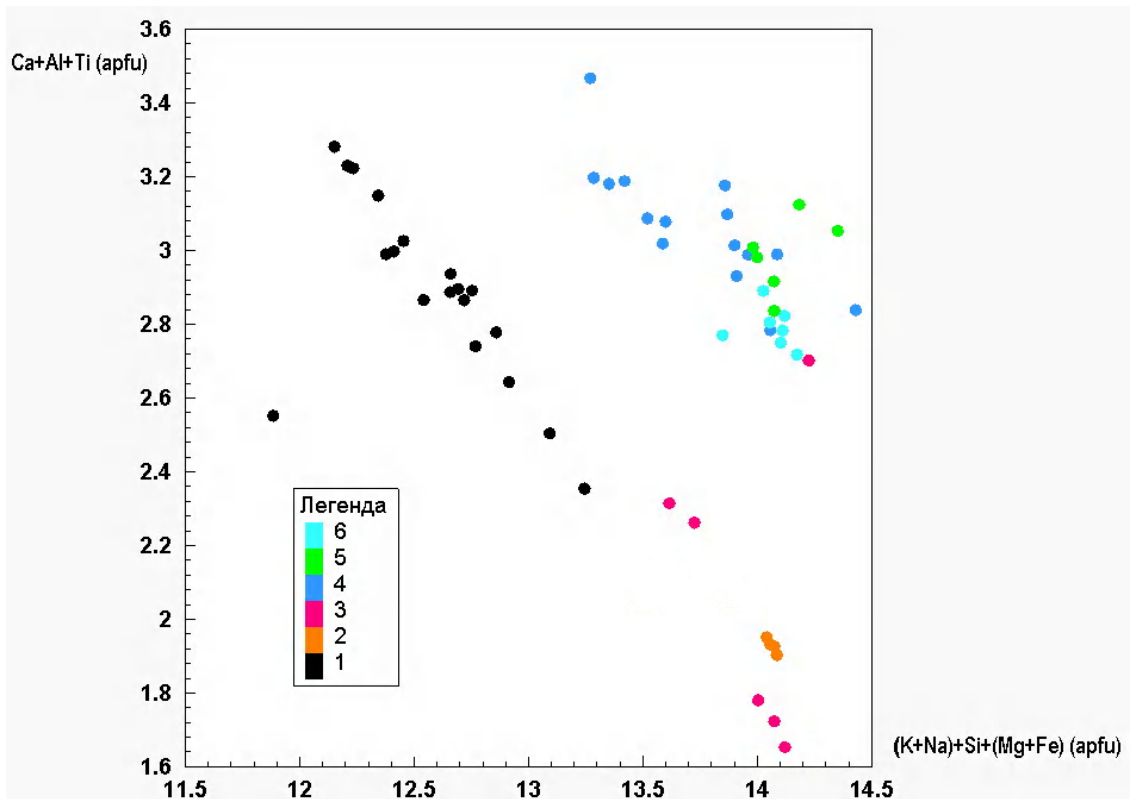


Рисунок 2.19. Составы слюд в формульных единицах компонентов (табл. 2.15): 1 – полученные данные; 2- экспериментальные данные по плавлению мантийной ассоциации [Konzett & Fei 2000], 3 - экспериментальные данные по плавлению флогопита [Sato et al., 1997], 4-6 данные [Righter & Carmichael, 1996] по равновесиям в 4 - пироксеновых лампроитах, 5 - оливиновых лампроитах, 6 –лейцитовых магмах с высоким содержанием воды до 3-4%.

Таблица 2.15. Составы слюд из пикритов и меймечитов. Пересчет на формульные единицы выполнен на 22 кислорода; H₂O* вес% расчетное содержание воды по формульной величине OH. Recal Sum H₂O – пересчитанная сумма анализа с добавлением расчетного значения по содержанию воды. Содержания окислов в вес. %, расчет в формульных единицах.

N обр.	9771	87_199	87_199	87_207	87_199	87_199	87_207	87_199	87_223	87_202	87_219	87_202	9612	87_202	87_202	87_219	85_27	87_199
SiO ₂	39.09	37.6	38.03	36.77	37.12	37.43	36.9	36.26	36.76	36.87	36.73	35.95	36.99	33.74	34.81	29.95	34.79	39.11
TiO ₂	5.35	5.96	4.74	7.86	6.84	5.54	7.45	7.54	5.1	5.95	4.9	7.21	7.11	2.08	3.15		4.98	
Al ₂ O ₃	12.79	12.51	10.91	13.82	12.75	12.87	13.69	13.39	13.19	10.35	13.01	11.57	12.15	13.15	9.72	13.68	10.59	13.46
FeO	4.90	9.73	13.77	7.34	9.91	9.32	7.02	9.28	11.50	10.90	7.83	10.83	5.84	17.43	13.87	28.18	8.17	8.85
MgO	21.98	18.17	17.17	17.83	16.88	18.05	18.13	16.61	16.82	16.65	19.01	15.23	18.78	18.38	21.53	12.63	18.38	18.39
Na ₂ O	1.61	0.67	0.69	1.72	0.53	0.75	1.70	0.50	1.11	0.44	0.37	0.56	0.56	0.16	0.22		0.95	
K ₂ O	7.86	8.92	7.90	7.40	9.03	8.81	7.46	8.96	7.85	8.14	9.18	8.46	8.28	3.31	3.64		6.69	
CaO	0.13	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	1.89	0.02	0.14	0.01	0.14	0.95	0.37	0.01	0.00
H ₂ O*	4.33	4.31	4.43	4.23	4.32	4.32	4.25	4.24	4.29	4.40	4.28	4.37	4.39	4.16	4.25	4.05	4.37	5.23
Сумма	93.90	93.73	93.71	93.36	93.23	92.92	92.85	92.72	92.59	91.36	91.17	90.10	89.95	88.63	88.23	84.93	84.76	79.98
Recal Sum H ₂ O	98.04	97.89	97.75	96.97	97.39	97.09	96.61	96.79	96.62	95.59	95.33	94.32	94.11	92.55	92.14	88.86	88.93	85.04
O Sum	2.54	2.46	2.42	2.48	2.44	2.45	2.47	2.43	2.42	2.37	2.41	2.35	2.41	2.30	2.31	2.11	2.25	2.28
Cat_Sum	15.64	15.58	15.60	15.43	15.48	15.59	15.46	15.44	15.60	15.55	15.65	15.41	15.37	15.51	15.60	15.41	15.56	14.44
OH	3.76	3.73	3.84	3.62	3.71	3.73	3.64	3.64	3.71	3.79	3.72	3.74	3.74	3.58	3.68	3.46	3.77	4.19
Si	5.64	5.59	5.75	5.43	5.56	5.60	5.47	5.45	5.57	5.69	5.57	5.61	5.62	5.37	5.52	5.19	5.66	6.29
Al ₄	2.18	2.19	1.95	2.41	2.25	2.27	2.39	2.37	2.35	1.88	2.33	2.13	2.17	2.47	1.82	2.80	2.03	1.71
Al ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.84
Ti	0.58	0.67	0.54	0.87	0.77	0.62	0.83	0.85	0.58	0.69	0.56	0.85	0.81	0.25	0.38	0.00	0.61	0.00
Fe	0.59	1.21	1.74	0.91	1.24	1.17	0.87	1.17	1.46	1.41	0.99	1.41	0.74	2.32	1.84	4.09	1.11	1.19
Mg	4.73	4.03	3.87	3.93	3.77	4.03	4.00	3.72	3.80	3.83	4.30	3.54	4.25	4.36	5.09	3.26	4.46	4.41
Ca	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.02	0.00	0.02	0.16	0.07	0.00	0.00
Na	0.45	0.19	0.20	0.49	0.15	0.22	0.49	0.15	0.33	0.13	0.11	0.17	0.16	0.05	0.07	0.00	0.30	0.00
K	1.45	1.69	1.52	1.39	1.73	1.68	1.41	1.72	1.52	1.60	1.78	1.68	1.60	0.67	0.74	0.00	1.39	0.00

Опираясь на оценки содержания воды в экспериментах, из двух пересчитанных работ, следует рассматривать принятые при расчетах величины, скорее всего, как поправочные коэффициенты модели, а не реальные содержания. Во всяком случае, эти значения надо делить не менее чем на 5, чтобы перейти к реальному содержанию воды в расплаве. Эти значения можно рассматривать только как качественное указание на возможность повышенных содержаний воды в расплавах. Еще одним фактом, указывающим на повышенное содержание воды в ультраосновных расплавах, является большое количество флогопита в основных массах в пикритах. А в ряде случаев слюда отмечается и в основных массах меймечитов [Asavin & Senin, 2009]. Для оценки этого факта необходимо проведение специальных исследований, не являющихся темой нашей работы, но некоторые дополнительные данные по этому факту хотелось бы здесь привести. В табл. 2.15 приведены неполные составы проанализированных на микрозонде слюд из меймечитов и пикритов. Не анализировались F, Cl, Ba, Mn, Ni. Хотя, судя по анализам валовых составов пикритов [Бутакова & Егоров, 1962; Васильев & Золотухин, 1975; Ryabchikov et al., 2009], содержания фтора в породе достигает 0.5% и довольно часто встречаются первые десятые процента, что позволяет предполагать, что в слюдах их содержание будет достаточно высоким.

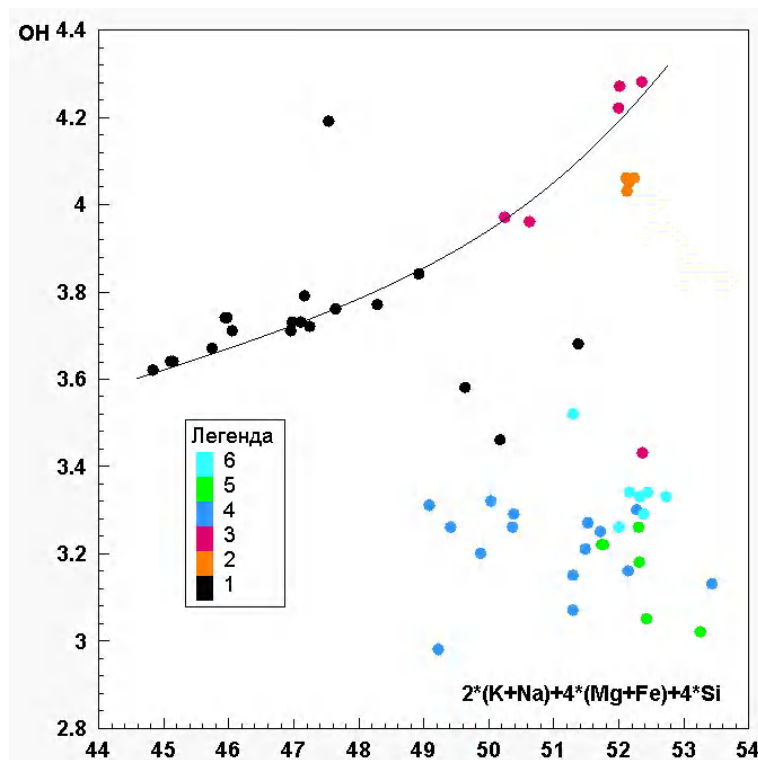


Рисунок 2.20. Составы слюд в формульных единицах компонентов (табл. 2.15). Условные обозначение см. Рис. 2.19.

Полученные составы сравнивались с составами флогопитов из высокотемпературных опытов по плавлению водосодержащих мантийных материалов около 1-5% H₂O и 1.3% F [Konzett & Fei 2000; Sato et al., 1997] и равновесий в лампроитовых магмах с высоким

содержанием воды до 3-4% [Righter & Carmichael, 1996]. Составы слюд сильно различаются (см. Рис. 2.19-2.20), только отдельные точки выборки попадают в общие поля. Вместе с тем, наша выборка образует тренд, продолжающий тренд мантийных слюд. Совпадение с трендом (Рис.2.20) мантийной выборки и высокая магнизиальность составов подтверждают высокотемпературные условия образования слюд.

В изученных расплавах содержания летучих были более высокие чем в лампроитовых. Эти данные демонстрируют содержание воды в расплаве до 3-4%. Все наблюдения позволяют поддержать вторую точку зрения о повышенных (до 2-3%) содержаниях воды в ультраосновных расплавах, существовавших на этапе высокотемпературной, глубинной эволюции.

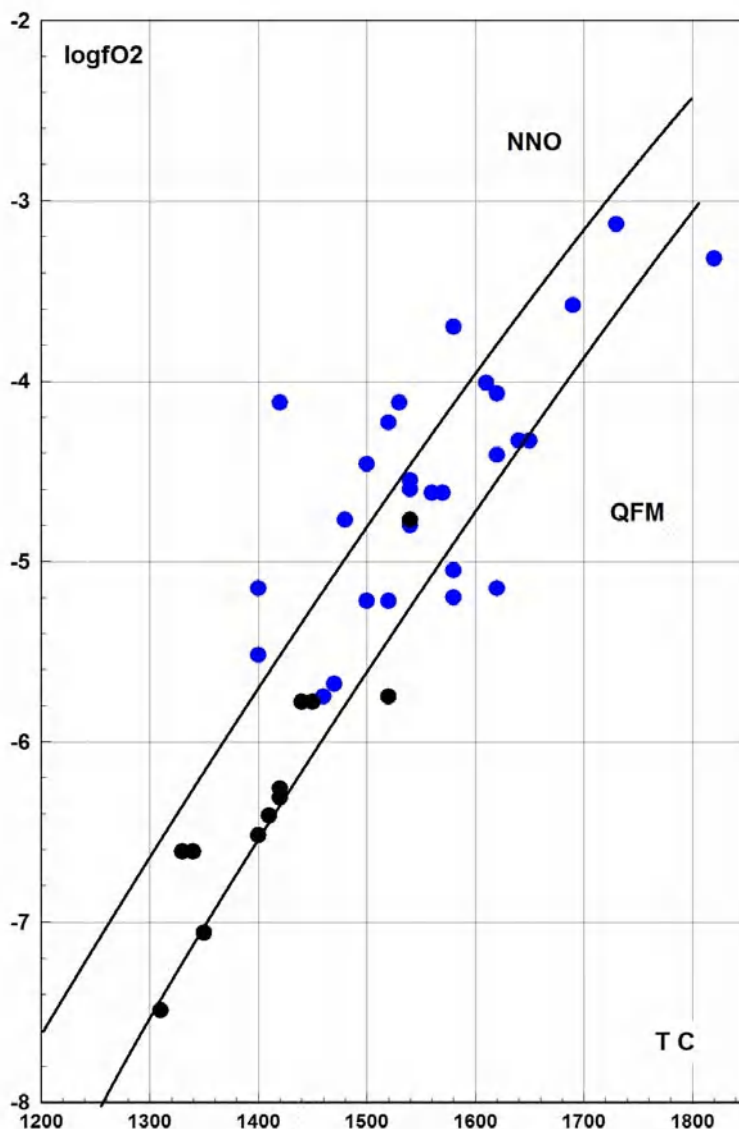


Рисунок 2.21. Фугитивности кислорода (Табл. 2.11-2.12) в равновесиях оливин-расплав для пикритовых (черные точки) и меймечитовых (синие кружки) расплавов.

В качестве доказательства этого предположения можно рассматривать необходимость введения в модель расчетов равновесий значительных поправок на содержание воды в

расплаве. Стабильность флогопита ограничена в зависимости от давления в мантийных выплавках примерно 1300-1400 С° [Harlow & Davies 2004]. При более низких температурах слюда кристаллизуется и осушает расплав, что и отражается в снижении величин содержания воды в расчетах.

На Рис. 2.21 представлена обобщенная диаграмма $\lg(fO_2)$ -T для равновесий оливин-расплав в пикритовых и меймечитовых расплавах. Она близка полученным данным для равновесий шпинель-расплав, но все-таки отличается, более восстановленными условиями и более широким температурным интервалом условий равновесия.

Сохраняется отличие пикритовых и меймечитовых расплавов. Пикритовые точки почти все лежат на линии QFM буфера, а интервал окислительных условий меймечитов намного шире. В меймечитах довольно много составов, попадающих даже выше NNO буфера, но есть и составы, более восстановленные, чем QFM буфер. Более окисленные условия, по-видимому, возникают при эволюции расплавов, при приближении к поверхности. Об этом также говорит обнаружение гематитовых каемок вокруг магнетита и необычных гематитовых шариков (см. Рис.2.21). Внутри шарики полые, или заполненные материалом основной массы. В составе гематита повышенные содержания титана и хрома (Табл. 2.16), что указывают на его формирование при преобразовании титаномагнетита и шпинели в расплаве при окислении железа. Минералогических подтверждений более восстановленных условий, чем QFM в меймечитах не найдено, однако вполне вероятно, что они существуют.

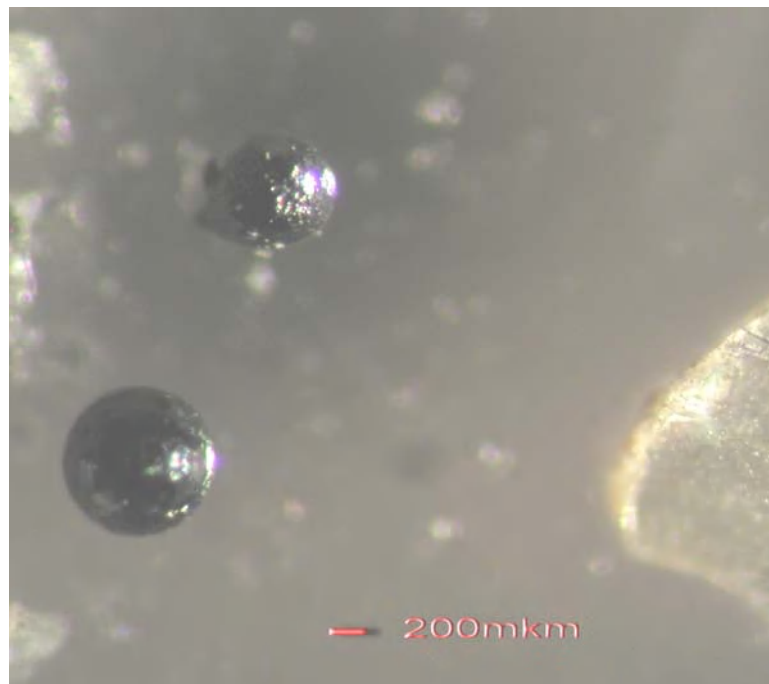


Рисунок 2.22. Фото гематитовые шарики из протоочки меймечитовой пробы справа край зерно оливина.

Таблица 2.16 Составы гематита и меймечитов (вес%).

N Обр.	85_27	87_209	87_209	87_209	87_209	87_209	87_216	87_224	87_224	9612	9771
SiO ₂	0.5	0.04	0.02	0.35	0	0.13	0.27	2.93	3.82	0.78	0.08
TiO ₂	6.13	0	7.36	0.1	0.07	0.2	0.11	9.05	8.21	3.17	4.18
Al ₂ O ₃	0.1	0	2.64	0.46	0.66	0.26	0.13	1.11	1.93	0.17	0.13
F ₂ O ₃	79.22	91.31	80.33	84.13	80.44	86.93	92.78	76.07	74.96	84.51	79.53
MnO	1.17	0.34	1.24	0.19	0.45	0.25	0.06	1.08	1.34	0.45	0.71
MgO	0.33	0	2.27	1.37	6.22	1.67	0.25	2.11	2.02	0.35	1.83
NiO	0.35	0.59	0.06	1.21	0.98	1.01	0.08	0.08	0.11	0.3	0.3
Cr ₂ O ₃	2.27	0.02	0.07	1.77	0.42	0.41	0.03	0.06	0.58	2.1	8.6
CoO	0.08						0.07	0.11	0.1	0.08	0.11
Сумма	94.99	101.41	101.51	95.80	96.37	98.83	103.75	99.64	99.19	98.28	94.50

Главный вывод из проведенных работ - это подтверждение установленного Соболевым А.В. и его соавторами представления о меймечитовых и пикритовых расплавах как о высокотемпературных магмах, эволюционирующими в равновесии с оливиновыми вкрапленниками с высоким содержанием форстеритового компонента.

Длительный период эволюции меймечитовых расплавов, их формирование на больших глубинах (200-300 км) подтверждается очень широким (около 300 градусов) температурным интервалом кристаллизации оливина в равновесии с расплавом. В пикритах интервал меньше, но тоже составляет около 200 градусов.

Значительное изменение условий кристаллизации оливина при этой эволюции должно привести к большим вариациям Кр в расплаве для всех кристаллизующихся фаз.

Оценка вариаций Кр в исследуемых природных ультраосновных расплавах позволяет смоделировать поведение редких элементов в плюме, который поднимается из зоны генерации первичных расплавов, до уровня литосферных магматических очагов. Пока еще механизм этого подъема и химических взаимодействий остается предметом многочисленных дискуссий [Hanson, 1977; McKenzie & O’Nions, 1998; Asimov & Stolper, 1999; Zhong & Watts 2002; Pirajno 2004; Hewitt & Fowler 2008; Schmerr et al., 2010; White 2010]. Все эти теоретические работы в своем большинстве, основаны на физических и гидродинамических моделях строения Земли, геофизических данных и не имеют конкретного природного объекта для тестирования.

В этом плане, полученные данные по термометрии ультраосновного вулканизма Маймеча-Котуйской провинции позволяют провести прямые измерения температурного режима, поднимающегося плюма, оценить изменение состава расплавов, окислительный режим. Показано пересечение двух буферных линий при эволюции меймечитовых расплавов, тогда как расплавы повышенной щелочность остаются на уровне буфера QFM. Установлено, что разделение (или генерация) магмы на щелочную – пикритовую, и меймечитовую, происходит на ранних стадиях, когда крутая ликвидусная линия оливин-расплав меняет наклон на более пологий. Причина этого явления требует дальнейшего рассмотрения, но скорее всего,

это связано с изменением режима летучих компонентов в меймечитах, в результате чего происходит окисление расплава. Проведенная термометрии минералов вкрапленников позволила выделить 14 равновесных ассоциаций оливин-расплав в пикритовых расплавах и 25 равновесий в меймечитовых. Часть из них проанализирована на содержания редких элементов и там оценены величины Кр. Это позволило получить представительный материал для оценки вариаций величин Кр в одной из наиболее близких к наиболее высокотемпературным и глубинным мантийным выплавкам на Земле ассоциациям ультраосновных расплавов.

2.7. Аналитические методы, используемые для оценки содержаний редких элементов и расчета величины Кр

Для оценки Кр использовали традиционную методику изучения распределения редких элементов в природных равновесиях минерал-расплав для образцов порфиридных вулканитов [Nagasawa & Schnetzler, 1971; Антипин и др., 1984, Когарко и др., 1988]. Она заключается в тщательном разделении минералогических проб вулканических пород в тяжелых жидкостях. После чего под микроскопом проводится отборка монофракций минералов вкрапленников - оливина, пироксена, и основной массы. В целях получения более чистых минеральных проб монофракции, полученные при первой отборке, дробились и проводилась повторная отборка. Это позволило свести к минимуму содержание в пробе включений других фаз, обычно присутствующих в порфиридных выделениях. Как показали исследования ряда авторов [Kazuhira, 1981], для получения точных значений Кр необходимо учитывать эффект адсорбции микропримесей на поверхностной пленке порфиридных кристаллов. Для снятия этих эффектов проводили обработку проб в 3% растворе соляной кислоты, а затем очистку в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне на приборе ПДО-10.

В качестве основного метода анализа на редкие элементы монофракций минералов вкрапленников и основной массы порфиридных вулканитов использовался метод искровой масс-спектрометрии (ИМС или SMS – Spark Mass Spectrometry), по методике разработанной в институте ГЕОХИ РАН [Чупахин и др., 1972; Золотов и др., 1978; Ramendik et al., 1985] (Аналитики – Крючкова О.И., Тюрин Д.А., Гайворонская Т.Г.). Отличительной особенностью данной методики является использование для анализа очень малой навески вещества (10мг), высокая чувствительность определения содержания элементов (до 10^{-6} - 10^{-7} мас. %), одновременное измерение более 30 концентраций редких элементов.

Благодаря малому объему навески удалось проводить до 3-4 независимых измерений по одной монофракции (обычно навеска мономинеральных проб составляла 200-300 мг, а основных масс 400-500 мг.). Кроме того, использование специальных моделей КОЧ сигналов [Рамендик и др., 1989; Манучари и др. 2007] позволяет снять влияние матричного эффекта и

обойтись без эталонной модели расчета концентраций. При этом расчет содержаний в пробе проводится по внутреннему стандарту – введенному в пробу Lu. Полученные таким образом цифры позволили получить данные для оценки сходимости метода и рассчитывать относительную ошибку определения содержаний элементов (Sr) и воспроизводимость метода (Табл. 2.17). Из рисунков 2.23-2.24 и табл. 2.17 видно, что воспроизводимость анализа и ошибка определения концентраций не связана ни с уровнем концентрации, ни с видом определяемого элемента или видом минерала в пробе. Расчет ошибки определения величины Kp проводили по нескольким независимых определениям содержаний элементов в монофракциях минералов и основной массе. Расчет ошибки определения величины Kp (Ksr) осуществлялся по формуле как частное от деления двух случайных величин с собственными ошибками определения Sr:

$$KpSr = C_{x_{мин}}/C_{x_{ом}} * \sqrt{(Sr^2/Cx^2_{мин} + Sr^2/Cx^2_{ом})} \quad (2.2)$$

Таблица 2.17. Средние ошибки определения Kp для разных минералов и элементов ИМС методом.

Элем.	Ошибка определения Kp (Sr отн. %) для отдельных минералов SMS методом					Количество измерений по фазам Минералы					
	Срх	Mgt	Pl	Ol		Срх	Mgt	Pl	Ol	om	Итого
Y	10.48	8.70	10.83	2.95		33	12	20	23	32	120
La	9.68	8.50	11.65	4.79		30	12	25	12	30	109
Ce	7.18	8.95	11.87	4.90		33	13	27	14	28	115
Nd	9.82	16.80	15.10	3.57		31	13	20	13	29	106
Sm	9.24	11.00	12.32	6.29		30	8	13	12	25	88
Eu	9.58	9.40	9.23	1.00		26	6	15	11	24	82
Gd	13.86	11.40	12.77	7.47		29	10	13	12	25	89
Dy	12.95	17.65	10.67	4.63		29	11	13	10	25	88
Er	11.98	0.00	15.12	3.73		30	6	13	14	28	91
Pr	6.02	16.10	12.63	4.90		31	12	23	14	30	110
Yb	6.27	13.95	10.05	6.80		29	6	16	14	28	93
Sr	8.46	9.40	9.00	4.99		47	19	33	17	38	154
Rb	11.32	20.00	17.45	0.30		35	10	21	17	29	112
Ba	9.03	12.50	12.76	2.06		35	22	32	17	47	153
Sc	15.14	10.00	10.00	4.97		23	11	11	17	22	73
Zr	8.28	11.35	12.50	4.77		31	15	35	14	27	122
Hf	12.26	15.45	8.07	2.90		31	12	17	13	35	108
Pb	9.06	18.10	15.63	7.00		29	16	21	13	25	104
Nb	9.88	14.40	10.67	6.65		32	10	20	17	30	109
Th	6.08	19.40	12.90	4.87		28	11	17	12	26	94
U	7.60	5.40	5.65	2.63		25	8	14	11	25	83
Sn	15.30	12.45	16.45	8.83		35	15	16	17	31	114
Средн. Ошибка для всех элементов отн.%	10	12	12	5	Итого изме рений	682	258	424	314	639	2317

Незначительные систематические отличия связаны, прежде всего, с чистотой отбора монофракций. Чистота отборки для непрозрачных минералов магнетит и пироксен, в общем

хуже, чем для прозрачных оливин и плагиоклаз. Средние ошибки определения содержаний находятся в пределах 5-10 относительных %. Расчет величины KSr приведен в табл.2.17 и представлен на Рис.2.23. Из графиков видно, что ошибки носят случайный характер и в среднем составляют 5-12 отн. %, редко выходя за пределы 20 отн.% для TR, а для остальных элементов всегда меньше 20 отн.%.

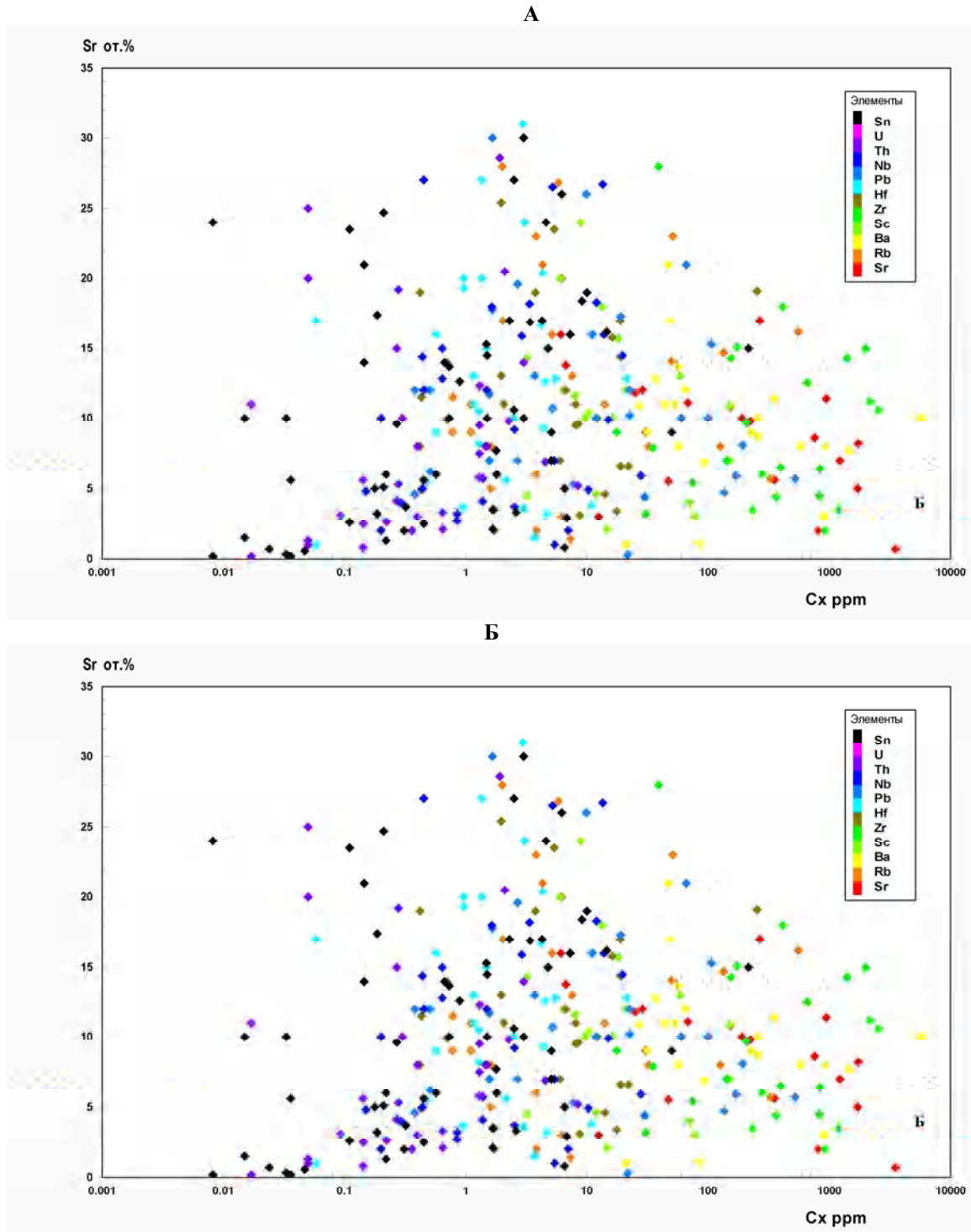


Рисунок 2.23 Относительная ошибка определения (Sr) содержаний редких элементов методом ИМС. По горизонтальной логарифмической оси (Cx) отложены содержания в монофракциях (Cx) в 10^{-4} мас. %. Цветом показаны различные элементы А – редкоземельная группа; Б – остальные редкие элементы.

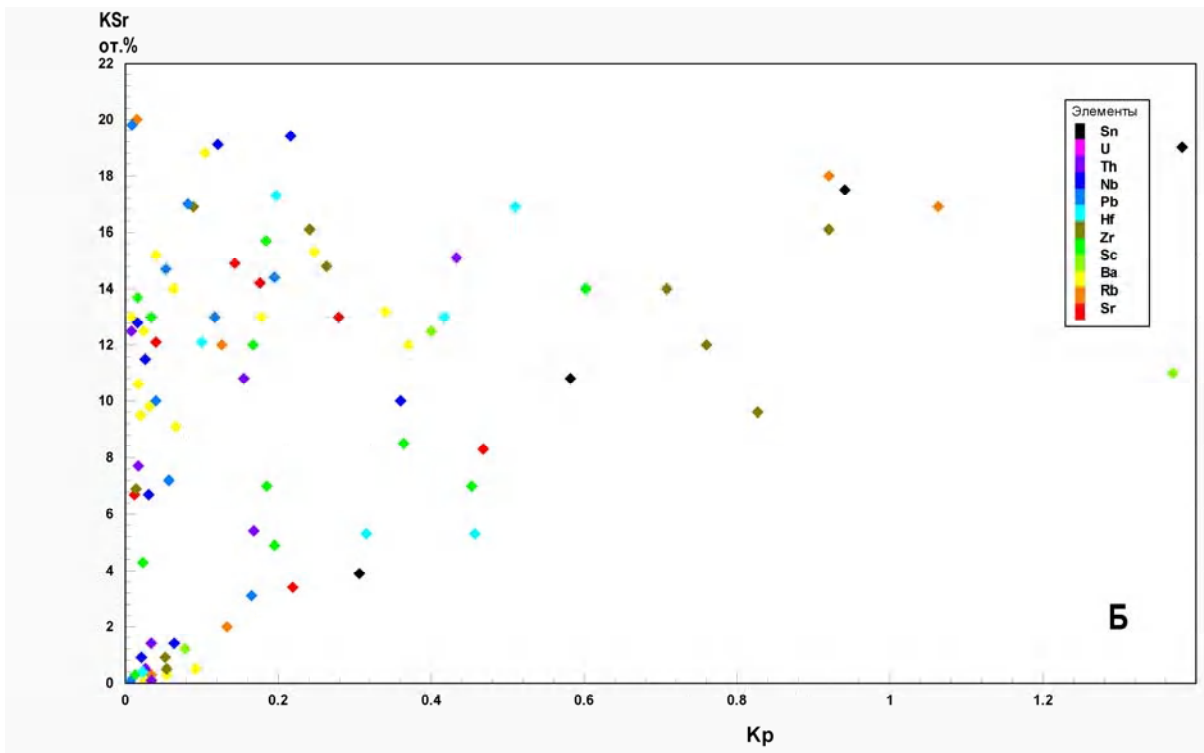
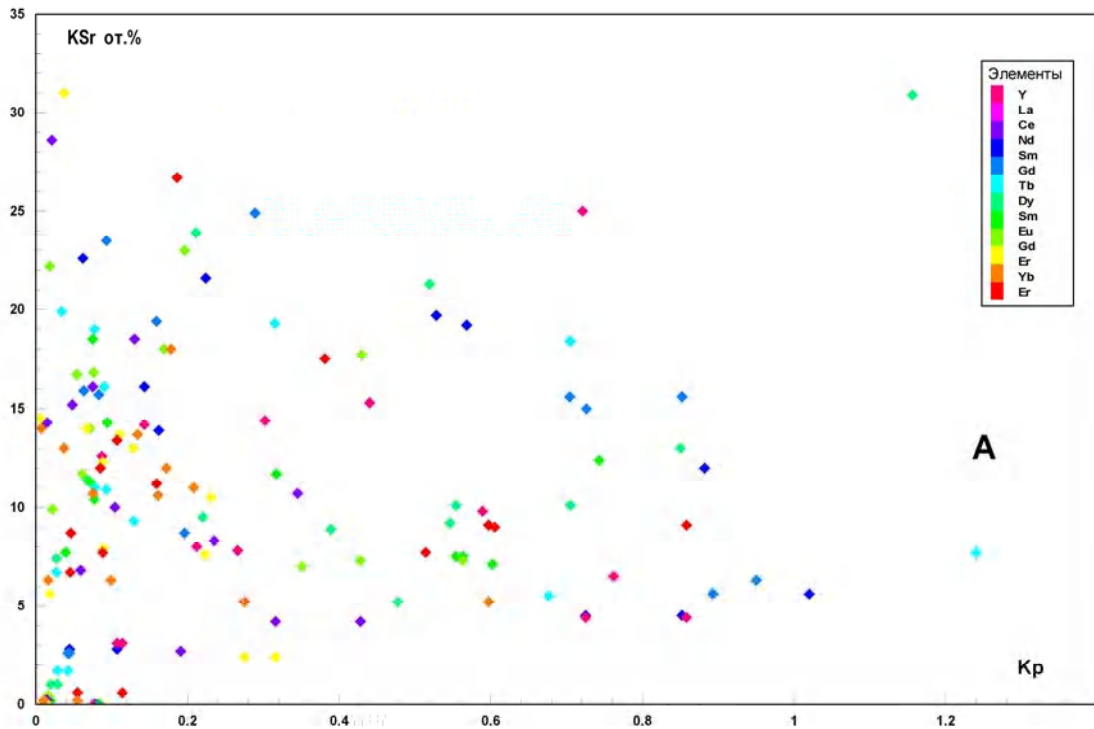


Рисунок 2.24 Относительная ошибка определения (KSr) коэффициентов распределения редких элементов ИМС методом. По горизонтальной оси отложена величина Kp по вертикальной оси рассчитанная по нескольким независимым измерениям величина KSr отн.%. Цветом показаны различные элементы А – редкоземельная группа; Б – остальные редкие элементы.

Также элементы группы железа (Cr, V, Ni, Co, Cu) в монофракциях анализировались эмиссионным спектральным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра на квантометре АRI (КЭС квантометрическим эмиссионно спектральным методом) в ЦИАВ ГЕОХИ [Лактионова и др., 1971] (аналитики - А. И. Черногорова, С. М. Коровкина).

На рис. 2.25 приведен график оценки точности анализа КЭС методом из работы [Лактионова и др., 1971]. Как видно из графиков, относительное стандартное отклонение результатов анализа составляло 10 -20 отн. %, в зависимости от определяемого элемента и уровня его нахождения в пробе.

Спектр возбуждали в дуге постоянного тока (16 ампер). Результат анализа представляли собой среднее из трех параллельных определений. Правильность определения микропримесей в образцах контролировали одновременным анализом этих элементов в стандартном образце BCR, СМБ. Ниже приведены данные по определению элементов группы железа в международном стандарте СМБ. Предел обнаружения составлял 7 ppm, ванадия - 15 ppm.

Таблица 2.18.
Ошибки определения содержаний в стандарте С.М.Б КЭС методом.

	Аттестованное значение. 10 ⁻⁴ %	Результаты КЭС анализа. 10 ⁻⁴ %	Станд. Откл. Сред.
Cr	450	440±10	10
V	250	220±30	15
Ni	150	150±25	10
Co	44	46±5	10
Cu	150	160±15	10
Ba	260	230±30	15
Sr	270	240±30	15

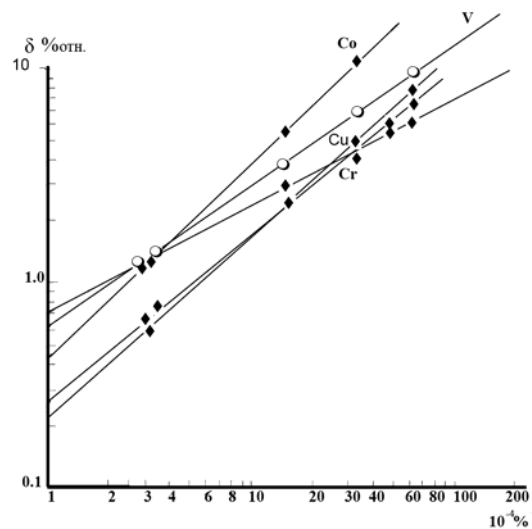


Рисунок 2.25. Рис.2 из работы [Лактионова и др., 1971]. Ошибки определения КЭС методом содержаний элементов.

Для большинства образцов содержания были близки к стандарту, что позволило работать в оптимальной части калибровочной кривой. В среднем, относительная квадратичная ошибка определения Cr -Ni, Co, Cu, составляла 10 отн. %, а для Sr, Ba, V около 15%.

Ряд проб повторно анализировался методами нейтронно-активационного анализа (ИННА). Это позволило проконтролировать качество анализа TR, Zr, Hf, Th, U. Дополнительно были получены данные по Ta, Cs, Lu. Навески проб, эталонов и образцов сравнения (стандартные образцы состава: KH, ST-1, SGD-1, FFA, RUS-1, Allende, BCR и др.) для анализа составляли 15-25 мг. Облучение образцов происходило в тепловом канале ядерного реактора (МИФИ; поток $2,8 \cdot 10^{13}$ н/см².с) в течение 15-20 часов. Образцы измерялись 2-3 раза (5-7й и 15-30й день после облучения) в течение 1000-5000 сек на германиевых детекторах ("ORTEC" и рижский), снабженных 4096-канальными высокоразрешающими анализаторами импульсов LP-4900 ("Nokia", Finland) и NUC-8192 (EMG, Hungary). Интерпретация спектров и расчет

содержаний элементов проводятся по спектрам стандартных образцов с помощью компьютерных программ “ASPRO” и ”NINA”, разработанных в ГЕОХИ [Колесов и др. 2001] (аналитики Колесов Г.М., Сапожников Д. Ю., Лоренц А.Г., Коровайков В.А.). Воспроизводимость метода составляет 5-10 отн. %.

Кроме того, проба анализировалась методом рентгенофлуоресцентного анализа на главные компоненты. Это позволило оценить качество отборки и представительность пробы. Состав минералогической пробы из монофракции сопоставлялся с данными микрозондового анализа вкрапленников из тех же пород. Все эти исследования показали чистоту отборки и ее представительность [Когарко и др., 1988, Асавин и др., 1997].

Параллельный анализ проб разными методами показал высокую точность анализа. Все выбранные методики для исследования распределения редких элементов между фазами характеризуются низким пределом обнаружения, используют малые навески вещества (что позволяет проводить параллельные определения из одной навески и оценивать воспроизводимость анализа). Одновременно измеряли содержания большого количества редких элементов, при этом методики отличались невысокими величинами ошибок определения содержаний. Весь комплекс аналитических методов позволяет, достаточно надежно, с точностью менее 20-25 отн. % определять величины Кр.

2.8. Распределение редких элементов в ультраосновных расплавах и вариации коэффициентов распределения

Полученные данные по распределению редких элементов представлены в табл. 2.18-2.20. На полный спектр редких элементов проанализировано 10 основных масс меймечитов и один пикрит. Кроме того, микрозондом оценены содержания окислов Ni, Co, Cr, Mn (пересчитанные в табл. 2.19 на элементы) во включениях из оливина и шпинели, как валовый состав включения. Квантометрическим методом (КЭС) оценены содержания тех же элементов (кроме того - Cu, V, Sr, Ba). Всего 27 образцов меймечитов и 10 пикритов. Соответственно определены содержания редких элементов в 19 монофракциях оливиновых вкрапленников и получено около 200 микрозондовых определений NiO, CoO, MnO в оливине (см. ранее табл. 2.9-2.10). В образцах 7865 и 8313 отобраны монофракции клинопироксена из основной массы, проанализированные искровой масс-спектрометрией (ИМС). Анализ этих монофракций дают возможность получить ориентировочные цифры по Кр клинопироксена для низкотемпературных стадий эволюции ультраосновных расплавов.

Таблица 2.19. Содержание редких элементов в основных массах и стеклах из микровключений (MnO вес. % остальные элементы в ppm). В примечание указан вид анализа, все включения анализировались на микрозонде. Вид: основная масса - от анализ валового состава расплавленного включения – Liq. В ряде случаев указан размер раstra, которым анализировалось включение - x50 (50 микрон). Указан также минерал хозяин включения – оливин (Ol), шпинель (Spl).

№ образца	Вид	Примечание	MnO	Ni	Co	Cr	Cu	Sr	Ba	V
Меймечиты										
251 2	om			1100	115	2200	180	570	445	250
251 2	om	ИМС	0.155	354	38	445	97	298	272	134
251 2	om		0.181	2500	105	790	11	7	54	18
251 2	om	ИМС	0.129	318	40	513	83	340	195	160
50С	om	ИМС	0.121	564	30	1057	221	222	200	167
50С	om	ИМС	0.155	567	30	308	125	210	201	106
50С	om		0.209	2500	145	640	13	7	80	20
50С	om	КЭС	0.243	1075	105	1550	195	280	310	210
8313	om		0.103	440	83	1600	155	660	250	180
8313	om	ИМС	0.147	426	73	1744	178	475	218	182
8313	om	ИМС	0.155	426	72	616	244	439	199	155
85 19	om	КЭС	0.21	840	92	1800	290	580	440	210
85 19	om		0.215	551	90	500	209	798		431
85 27	Liq	вкл. В Ol (x20)	0.09	393	236	34				
85 27	Liq	вкл. В Ol	0.1	471	157	308				
85 38	om		0.22	1200	92	1700	270	310	250	200
85 43	om	КЭС	0.26	320	64	820	280	760	860	240
85 44	om		0.21	1500	135		230			
85 44	om	КЭС	0.41	1500	135	2500	230	560	280	210
85 46	om	КЭС	0.21	1500	145	2500	160	300	250	160
85 50	Liq	вкл. В Ol	0.18	1179		205				
87 195	Liq	включ в Ol (x50)	0.14	550	79	1882				
87 195	Liq		0.15	550	157	445				
87 199	Liq		0.09	943	80	800		790	205	200
87 202	om		0.13	1100	236	34	100	810		
87 202	Liq		0.17	707	393	34				
87 202	Liq		0.21	1179	236	34				
87 203	Liq		0.252	841		907				
87 203	Liq		0.409	1242		1345				
87 203	Liq		0.412	629		1560				
87 204	Liq	вкл. в Spl	0.09	629	236	103				
87 207	om		0.204	3000	106	609	90	140	105	
87 207	om		0.237	1774	171	1201	187	143	163	62
87 209	Liq		0.07	2200		582				
87 209	Liq		0.08	1572		239				
87 209	Liq		0.1	786		342				
87 209	Liq	(x100)	0.16	3850		342				
87 209	om		0.165	1805	68	2243	115	1420	60	118
87 209	om		0.166	1160	161	530	111	220	140	24
87 209	Liq		0.18	1650		342				
87 209	om		0.206	778		1338				
87 209	Liq		0.337	912		1406				
87 210	om			2000				80		
87 213	om			1300			30	340		
87 213	om			940	73	898		255	185	

Таблица 2.19. Продолжение.

87_215	Liq		0.18	1022		2087		170		
87_215	om		0.224	1790	86	13158		690	560	
87_216	Liq		0.18	786	79	1950				
87_217	om		0.183			1249				
872_29	om		0.219	256	56	480	190	1000	590	270
ГХ27	om	КЭС	0.2	1150	110	2550	220	480	300	210
ГХ30	om	КЭС	0.2	840	100	1950	220	530	380	250
ГХ31	om	КЭС	0.37	950	100	1700	240	450	300	170
ГХ32	om	КЭС	0.21	670	96	1500	285	880	570	320
гх33	om		0.2	2600	130	690	9	7	25	23
гх33	om		0.2	1600	145	2500	145	180	130	120
ГХ33	om	КЭС	0.2	1500	135	2500	280	180	130	210
Пикриты										
гх34	om		0.22	490	81	920	230	860	660	320
ГХ38	om	КЭС	0.19	256	56	480	190	1000	590	270
7865	om	ИМС	0.1147	182	85	838	170	1160	475	161
7865	om	ИМС	0.142	162	84	274	145	510	290	135
7865	om		0.18	182	85	1147	190			838
7865	om		0.19	290	66	840	200	1220	500	150
7865	om	КЭС	0.19	195	58	820	190	1100	490	160
85_47	om	КЭС	0.19	360	64	1600	500	1050	670	190
87_224	Liq	вкл. В ОI	0.09	1414		239				
87_224	Liq	вкл. в-ОI	0.14	629						
872_27	om		0.21			431				
9765	Liq	вкл. в-ОI	0.07	157		171				
9765	Liq	вкл. в-ОI	0.11	786	157	103				
9765	Liq	вкл. в-ОI	0.11	314	236	205				
9771	Liq	вкл. в-ОI	0.04	629	315	34				
гх29	om		0.21	440	84	1100	350	1250	820	290
87_201	Liq		0.1	314	315	1608				
87_201	Liq	Вкл. в Spl	0.11	314	236	3900				
87_201	Liq	вкл. в-ОI	0.12	314	79					
87_201	Liq	Вкл. в Spl	0.15	236	157	4892				

Распределение редких элементов в проанализированных основных массах несколько отличается от ранее опубликованных данных [Когарко и др. 1988, Arndt et al., 1995; Arndt et al., 1998; Fedorenko & Czamanske, 1997; Kogarko & Ryabchikov 2000; Рябчиков и др. 2009; Соболев и др. 2009,] по распределению редких элементов в меймечитах. Полученные данные позволяют говорить о более широком спектре содержаний редких элементов (см. Рис. 2.25-2.31). Возможно, это объясняется более широким спектром составов меймечитов и пикритов, которые мы использовали. Для некоторых образцов меймечитов выявлена довольно значительная отрицательная европиевая аномалия, которая отсутствует в пикритах. Интересно отметить, что аномалия европия (правда положительная) установлена и в стеклах в работе [Рябчиков и др. 2009].

Уровень концентраций редких элементов в пикритах и меймечитах, как и указывался в работах других авторов, близок. Вместе с тем, как по породе в целом, так и в основных массах

содержание TR и других редких элементов в пикритах выше, чем в меймечитах. В образцах меймечитов также хорошо проявлена, установленная еще в работах Арндта, положительная стронциевая аномалия. Для ряда образцов пикритов отмечается хорошо выраженное обеднение цирконием.

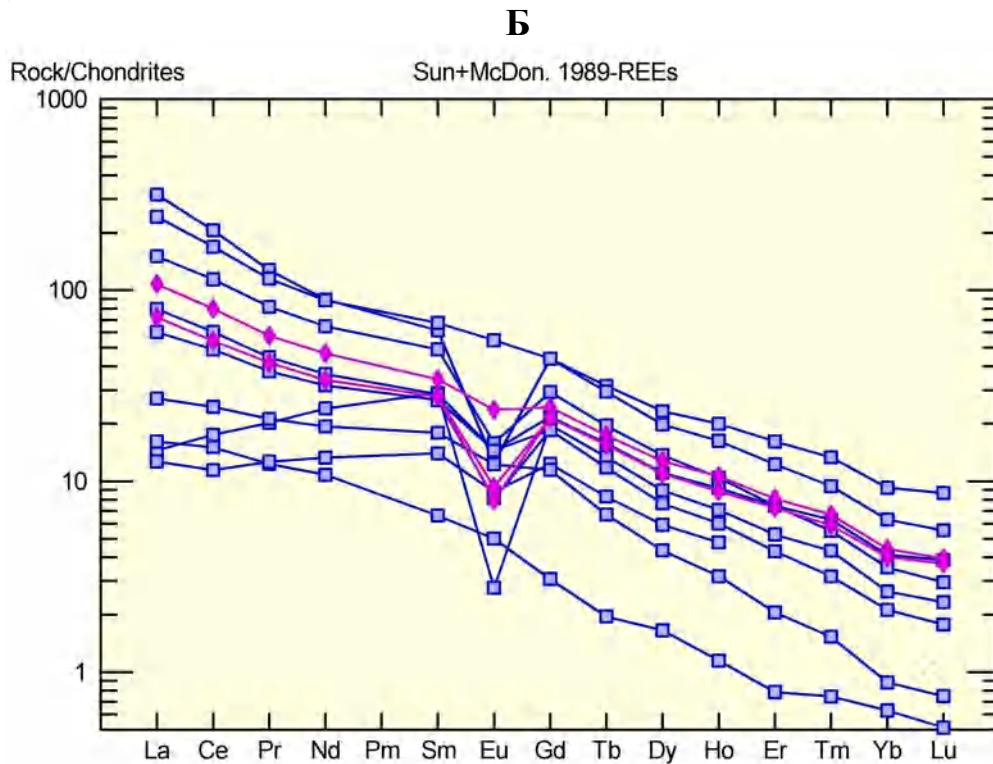
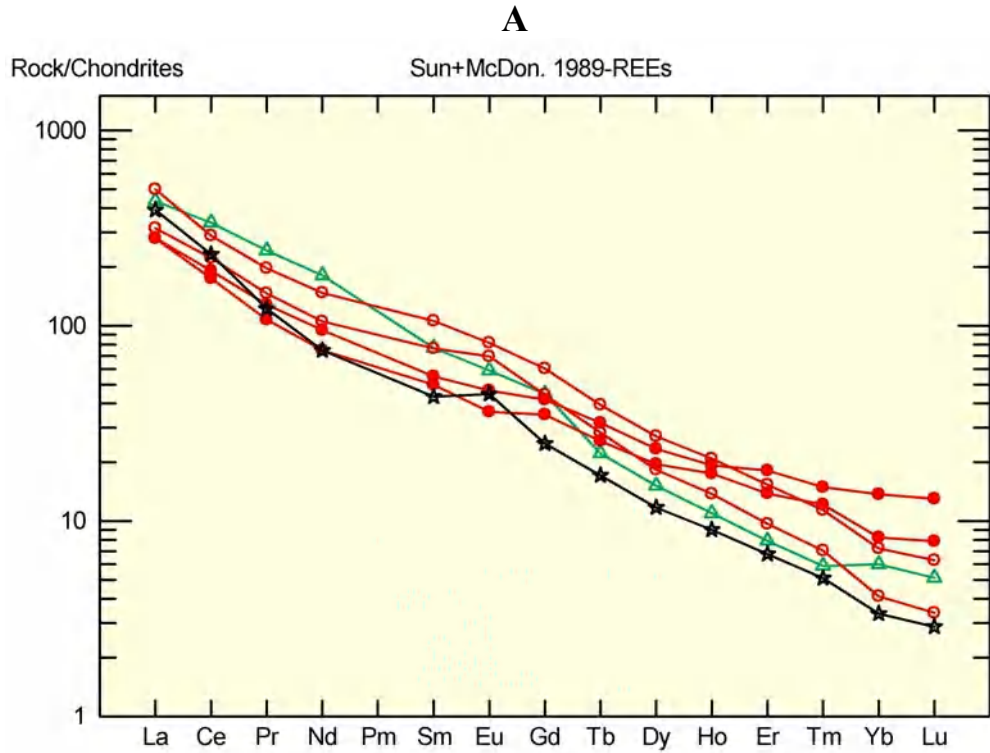


Рисунок 2.26. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по [Sun & McDonough, 1989]) в пикритах – **А** и меймечитах - **Б**

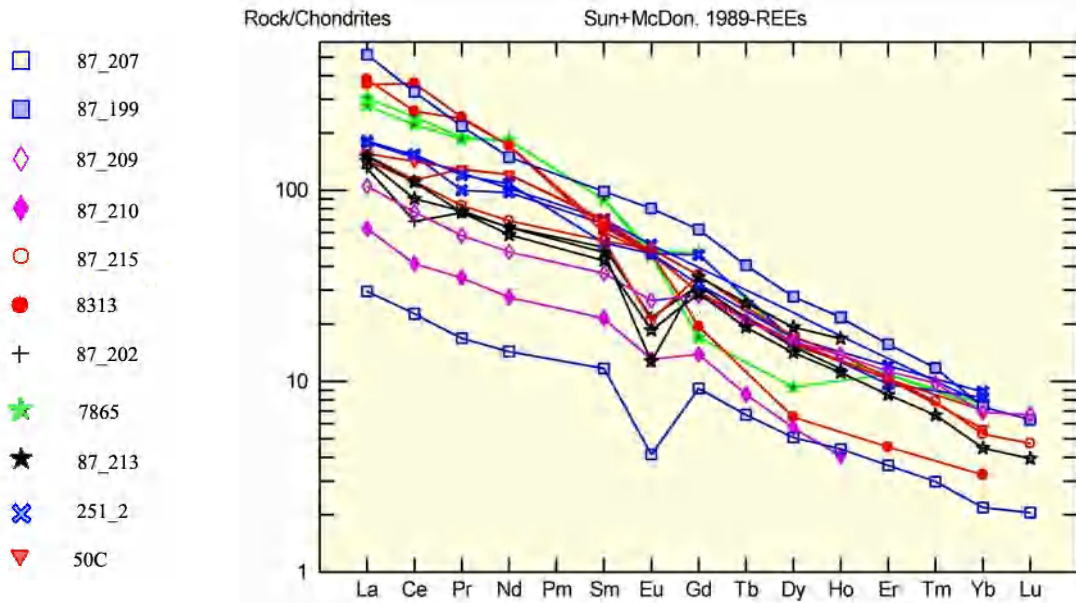


Рисунок 2.27. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по [Sun & McDonough, 1989]) в основных массах.

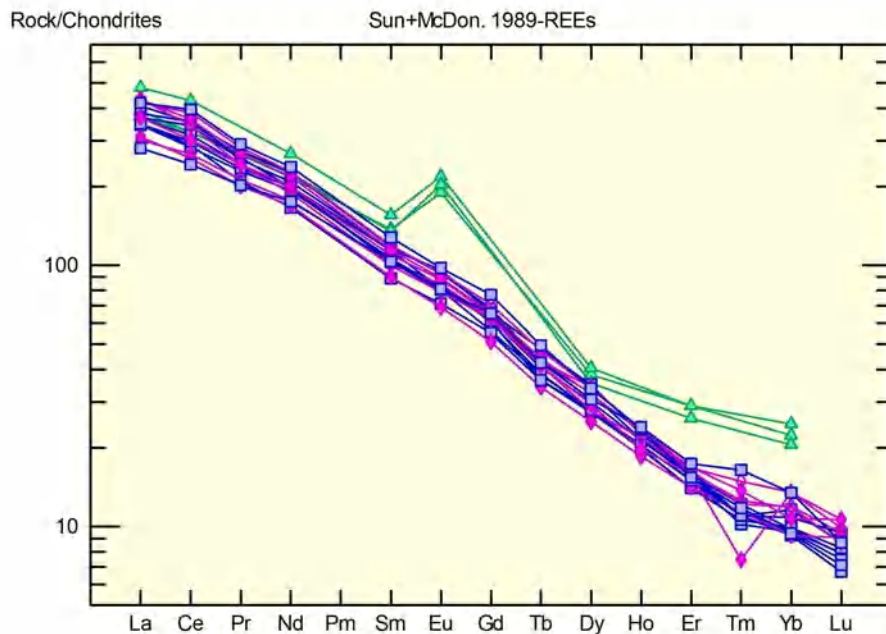


Рисунок 2.28. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по данным работ [Sun & McDonough, 1989]) в стеклах из включений по данным из работ: зеленые линии – [Рябчиков и др. 2009], синие и фиолетовые – [Соболев и др. 2009].

Общий спектр редкоземельных элементов обогащен легким редкоземельными элементами, причем для пикритов это обогащение более выражено, чем для меймечитов. Как и в других работах, на спайдер диаграммах отмечено относительное уменьшение содержаний K, Th, Rb, Cs, Ba. Для некоторых образцов это может выглядеть очень заметно.

Колебания реперных отношений редких элементов – Zr/Hf, Zr/Nb, La/Yb, Th/U и др. в выборке достаточно значительные от образца к образцу. Систематических различий между пикритами и меймечитами по этим параметрам не выявлено.

Наряду с высокими содержаниями редкоземельных и литофильных элементов характерной особенностью рассматриваемых пород является их обогащенность редкими элементами группы железа – Ni, Co, Cr, в ряде образцов достаточно высоки содержания V.

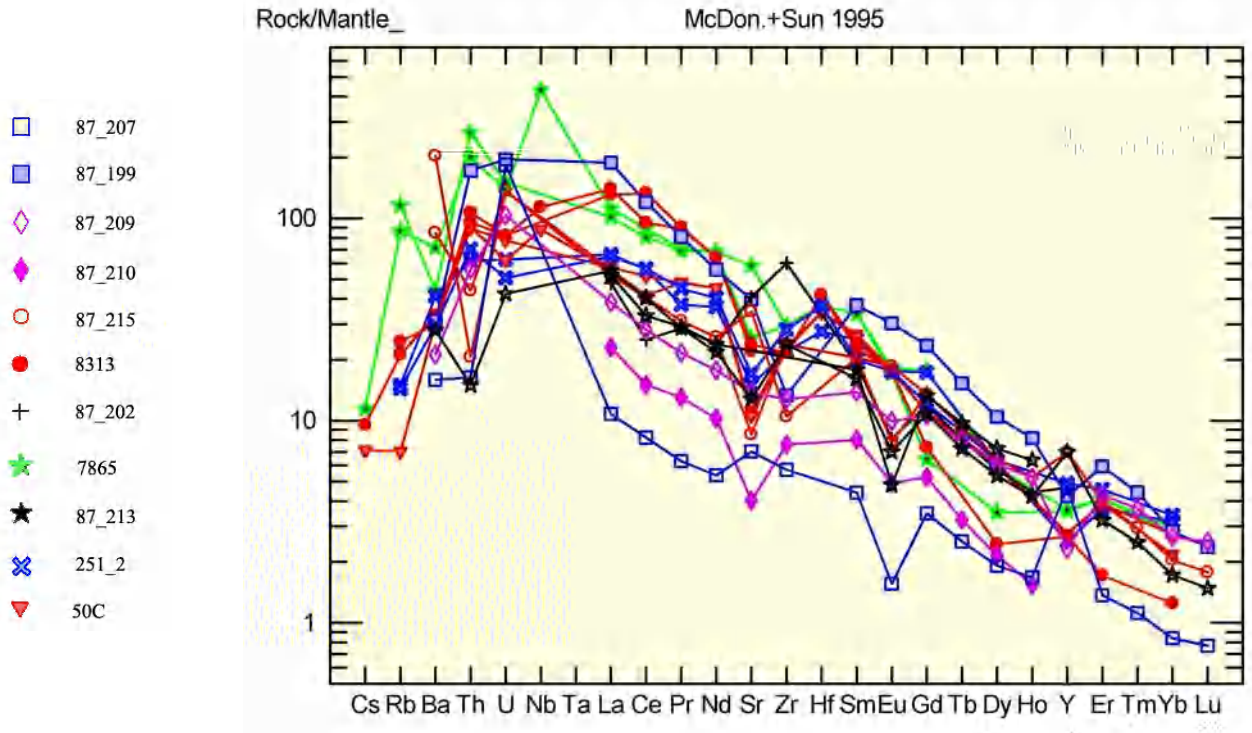


Рисунок 2.29. Распределение редких элементов (нормировано к среднему мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в основных массах.

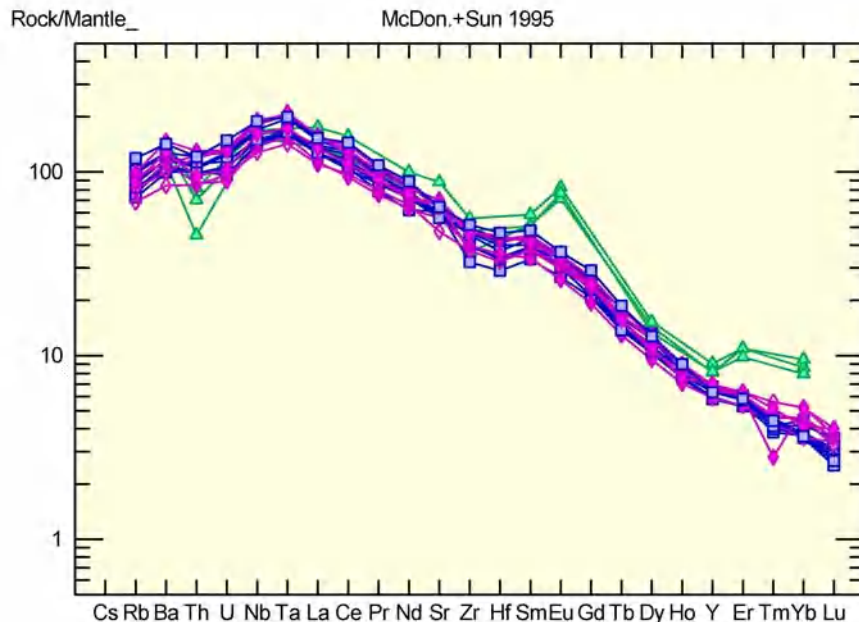


Рисунок 2.30. Распределение редких элементов (нормировано к среднему мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в стеклах из включений по данным из работ: зеленые линии – [Рябчиков и др. 2009], сини и фиолетовые – [Соболев и др. 2009].

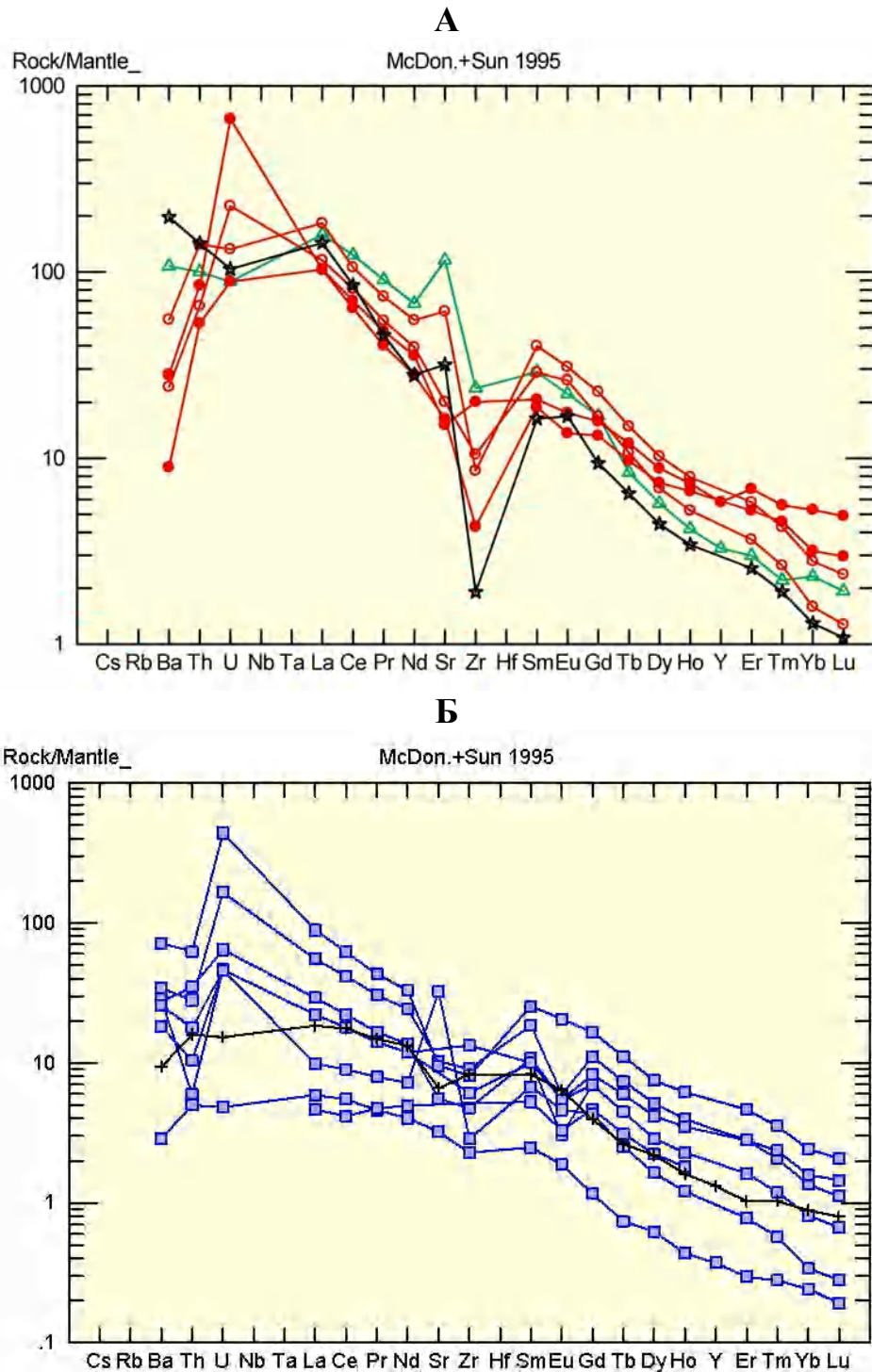


Рисунок 2.31. Распределение редких элементов (нормировано к среднему мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в пикритах – А и меймечитах – Б

Содержания меди в основных массах и в породах также достаточно велики до 300-500 ppm, что подтверждает отсутствие равновесий ультраосновных и сульфидных расплавов на ранних этапах магматизма. Интересно отметить в этой связи, что Cu/V отношение меняется довольно сильно 0.2-2, а Ni/Co более постоянно 1.5-4.

Широкий интервал полученных концентраций редких элементов, как в основных массах, так и в оливинах приводит к большим вариациям Кр.

Таблица 2.20. Содержание редких элементов (ppm) в монофракциях оливина и пироксена по данным – ИМС искровой масс-спектрометрии и ИННА - нейтронной активации.

№ образца	251_2	251_2	50С	7865	7865	8313	8313	8313	7865	7865
Минерал	Ol						Срх			
Метод	ИННА	ИМС	ИМС	ИННА	ИМС	ИННА	ИМС	ИМС	ИННА	ИМС
Y		2.1	1.7		2.1		2	1.4		7.6
La	0.11	0.69	0.9	0.5	0.76	1.1	1.2	7.6	24.5	29.6
Ce		1.81	2.35		3.03		3.78	15.3		70.1
Pr		0.21	0.24		0.24		0.48	2.3		110.4
Nd		1.16	0.9		1.02		2.4	8.2		43.6
Sm		0.27	0.22	0.32	0.22		0.81	1	5.8	7.1
Eu		0.07	0.08		0.075					2.45
Gd		0.26	0.23		0.22		1.4	2.8		10.2
Dy		0.2	0.2		0.19		1.5	0.9		3.1
Er		0.08	0.099		0.091		0.7	0.4		0.7
Yb		0.06	0.07		0.065			0.57		0.85
Rb		1.9	1.5		2.2		1.4	2.75		6.2
Cs		0.009	0.009		0.018		0.34	0.25		0.1
Sr		3.8	3.1		26.1		3.7	171		991
Ba		56.3	62.3		53.5		69.6	37.7		89.4
Sc	3.4	3.8	4.3	4.5	4.6	4.9	5.2	22.8	100	103.7
Zr		8.2	7.4		10		7.7	29		244
Hf		0.34	0.31		0.34		0.41	1.9		6.6
Nb					0.3					
Th			0.18			0.3	0.34	0.6		2.56
U			0.085				0.16	0.3		0.37
Pb		12	17		14.9		10.6	5.8		8.5
Sn		2.3	1.6		2.1		3.2	8.9		4.2

Таблица 2.21. Содержание редких элементов в монофракциях оливина по данным эмиссионно спектрального метода – КЭС.

Sample	Sr	Ba	Cr	Co	Ni	Cu
8313	7	80	270	165	2200	13
7865	26	70	460	145	2200	13
85_19	14	69	826	136	2627	41
85_44	9	67	797	139	2627	13
85_47	16	67	486	150	2017	17
85_46	11	57	695	152	2254	16
251_2	7	51	740	135	2500	12
гх34	7	51	700	135	2550	72
гх29	8	42	721	141	2438	18
гх32	7	34	750	120	2550	13
85_38	7	33	807	148	2631	13
гх30	7	32	790	125	2500	11
гх33	7	25	690	130	2700	9
87_210	70	0	0	0	2800	

Поскольку мы предварительно оценили, какие именно оливины являются равновесными с расплавом, то при расчетах Кр (Табл. 2.22) выборка делилась на равновесные ассоциации (отмечены в таблице знаком -\\$), так и неопределенные по степени равновесности.

Например, на Рис.2.31 наряду с рассчитанными равновесными ассоциациями серыми точками показаны K_r , определенные для оливинов, которые либо не оценивались на равновесность, либо являлись заведомо неравновесными (детально это обсуждалось в предыдущих разделах). Высокотемпературные ассоциации меймечитов оливин-расплав на рисунке образовали отдельную серию точек, лежащих на нижних линиях, с очень низкими величинами K_r никеля. Большинство точек имеют значение ниже 1. Более низкотемпературные ассоциации образовали с оливинами из пикритов единый тренд. Но в целом также характеризуются очень низкими величинами K_r . Неравновесные величины K_r в основном характеризуются завышенными значениями.

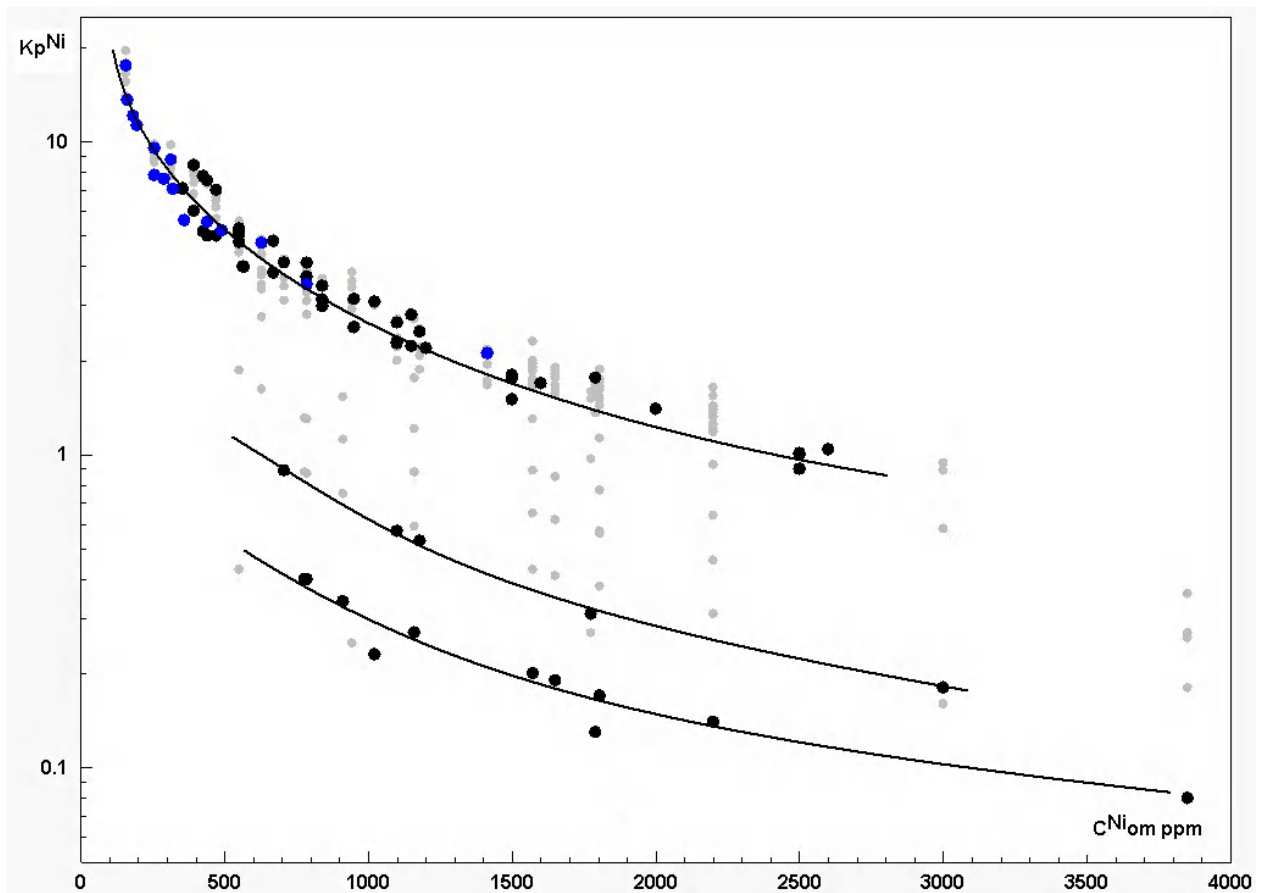


Рисунок 2.32. Вариации коэффициентов распределения никеля для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения K_r в неравновесных ассоциациях.

Это связано с тем, что они рассчитаны по низкотемпературным - закалочным оливинам из основной массы, обогащенным никелем. При этом, из-за общего невысокого значения K_r расплав слабо обедняется никелем за счет фракционирования вкрапленников. Рисунки 2.32-2.33, представляющие вариации K_r Mn, Co выполнены аналогично. Для этих элементов, подобной четкой закономерности – разделяющей высоко- и низкотемпературные ассоциации не выявлено. Тем не менее, полученные значения также очень низки, а вариации величин в выборке достаточно значительные.

Таблица 2.22. Расчет Кр оливина в пикритах и меймечитах (содержания Ni, Co, Cr Cu по данным эмиссионно спектрального метода и микрозонда, данные по содержанию Mn в основных массах, см. Табл. 2.7-2.8).

Образец	Примечание	Ni	Co	Cr	Cu	Ni	Co	Mn
Содержание элементов в ом (ppm)					Кoeffициенты распределения			
Меймечиты								
251 2		354	38	445	97			0.95
251 2		354	38	445	97			0.94
251 2		354	38	445	97			0.93
251 2		2500	105	790	11			0.82
251 2		2500	105	790	11			0.81
251 2		2500	105	790	11			0.80
251 2	\$	354	38	445	97	7.10	2.07	0.71
251 2	\$	2500	105	790	11	1.01	0.75	0.61
251 2	\$	1100	115	2200	180	2.27	1.17	
251 2	\$	1100	115	2200	180	2.29	0.68	
251 2	\$	2500	105	790	11	1.00	1.29	
251 2	\$	354	38	445	97	7.06	3.55	
50C		564	30	1057	221			1.10
50C		567	30	308	125			0.86
50C		2500	145	640	13			0.64
50C	\$	567	30	308	125	3.97	4.83	
8313	\$	426	72	616	244	5.16	2.29	
8313	\$	426	73	1744	178	7.75	4.31	
8313	\$	426	73	1744	178	5.16	2.26	
8313		426	73	1744	178	7.56	3.23	
8313	\$	426	72	616	244	7.75	4.37	
8313		426	72	616	244	7.56	3.28	
8313	\$	440	83	1600	155	7.50	3.79	
8313		440	83	1600	155	7.32	2.84	
8313	\$	440	83	1600	155	5.00	1.99	
85 19	\$. огром. кр-л.	840	92	1800	290	3.46	1.71	0.76
85 19	\$. огром. кр-л.	551	90	500	209	5.28	1.76	0.74
85 19		840	92	1800	290			0.62
85 19		551	90	500	209			0.61
85 19		840	92	1800	290	3.65	0.85	0.52
85 19		551	90	500	209	5.57	0.88	0.51
85 19	\$	840	92	1800	290	3.13	1.48	
85 19	\$	551	90	500	209	4.77	1.52	
85 27		393	236	34		7.80	0.33	1.67
85 27	\$	393	236	34		6.00	1.33	1.56
85 27		393	236	34		6.80	0.67	1.56
85 27		471	157	308		6.50	0.50	1.50
85 27		471	157	308		5.67	1.00	1.40
85 27	\$	471	157	308		5.00	2.00	1.40
85 27	в ом кр-л.	393	236	34		7.40	1.00	1.33
85 27	в ом кр-л.	471	157	308		6.17	1.50	1.20
85 27	с микро вкл Liq	393	236	34		8.00	0.33	1.11
85 27		393	236	34		8.00	1.33	1.00
85 27	с микро вкл Liq	471	157	308		6.67	0.50	1.00
85 27		471	157	308		6.67	2.00	0.90
85 27	\$	393	236	34		8.40	1.33	0.89
85 27	\$	471	157	308		7.00	2.00	0.80
85 38		1200	92	1700	270			0.64
85 38		1200	92	1700	270			0.59
85 38	\$	1200	92	1700	270	2.19	1.61	
87 195	крупн вкрапл	550	79	1882		4.57	5.00	1.57
87 195	крупн вкрапл	550	157	445		4.57	2.50	1.47
87 195		550	79	1882		4.71	4.00	1.43
87 195		550	157	445		4.71	2.00	1.33
87 195		550	79	1882		4.71	5.00	1.29
87 195		550	79	1882		4.43	5.00	1.21
87 195	\$	550	79	1882		5.00	3.00	1.21
87 195	норм	550	157	445		4.71	2.50	1.20
87 195	в центре резорбиров зерна	550	79	1882		4.86	4.00	1.14
87 195		550	157	445		4.43	2.50	1.13
87 195	\$	550	157	445		5.00	1.50	1.13
87 195		550	79	1882		5.29	4.00	1.07
87 195	в центре резорбиров зерна	550	157	445		4.86	2.00	1.07
87 195		550	157	445		5.29	2.00	1.00
87 195	изм.	550	79	1882		1.86	3.00	0.71
87 195	изм.	550	157	445		1.86	1.50	0.67
87 195	\$	550	79	1882		5.14	6.00	
87 195		550	79	1882		5.14	4.00	
87 195		550	79	1882		4.71	5.00	
87 195		550	79	1882		5.00	4.00	
87 195		550	79	1882		5.00		
87 195		550	157	445		5.00		
87 195		550	157	445		5.29	3.50	
87 195		550	157	445		5.00	2.00	
87 195		550	157	445		4.71	2.50	

Таблица 2.22. Продолжение

87 195	\$	550	157	445		5.14	3.00	
87 195		550	157	445		5.14	2.00	
87 195		550	79	1882		5.29	7.00	
87 199		943	80	800		2.92	1.97	1.67
87 199		943	80	800		3.08	5.90	1.56
87 199		943	80	800		3.42	1.97	1.33
87 199		943	80	800		3.83	2.95	1.11
87 199		943	80	800		3.58		0.78
87 201	\$	314	315	1608				1.40
87 201	\$	314	236	3900				1.27
87 201	\$	314	79					1.17
87 201	\$	236	157	4892				0.93
87 202		707	393	34		3.67	1.20	1.41
87 202	с крист. Spl	1100	236	34	100	2.21	1.67	1.38
87 202		1100	236	34	100	2.71		1.23
87 202		1100	236	34	100	2.64		1.15
87 202		1179	236	34		2.20	2.00	1.14
87 202	с крист. Spl	707	393	34		3.45	1.00	1.06
87 202	с крист. Spl	1179	236	34		1.87	0.33	0.90
87 202		707	393	34		4.11		0.88
87 202	с крист. Spl	1179	236	34		2.07	1.67	0.86
87 202		1179	236	34		2.53		0.76
87 202		1179	236	34		2.47		0.71
87 204	крупн	629	236	103		3.75	1.33	2.00
87 204	из ом	629	236	103		3.88	1.33	1.89
87 204	остатки оливина	629	236	103		3.38	1.33	1.78
87 204	в силно изм серпентине большой кр-л.	629	236	103		2.75	0.33	1.22
87 207		1774	171	1201	187	1.51	0.92	0.51
87 207		1774	171	1201	187	1.59	2.76	0.46
87 207		1774	171	1201	187	0.97		0.30
87 209		2200		582		1.18		3.14
87 209		2200		582		1.25		3.14
87 209		2200		582		1.39		2.86
87 209		2200		582		1.54		2.86
87 209		2200		582		1.43		2.86
87 209		2200		582		1.18		2.86
87 209		1572		239		1.75		2.75
87 209		1572		239		1.65		2.75
87 209		2200		582		1.39		2.71
87 209		2200		582		1.36		2.71
87 209		2200		582		1.32		2.57
87 209		1572		239		1.95		2.50
87 209		786		342		1.30		2.46
87 209		2200		582		1.43		2.43
87 209		1572		239		1.90		2.37
87 209		1572		239		1.95		2.37
87 209		1572		239		1.85		2.25
87 209	в ом. (x20)*	2200		582		0.93		2.14
87 209		1572		239		2.00		2.13
87 209		786		342		1.78		2.00
87 209	в ом. (x20)	1572		239		1.30		1.88
87 209		786		342		3.70		1.80
87 209		2200		582		1.21		1.71
87 209		2200		582		1.64		1.71
87 209		786		342		0.87		1.63
87 209		2200		582		1.36		1.57
87 209	в ом. (x20)	786		342		2.60		1.50
87 209		1572		239		1.70		1.50
87 209		1572		239		2.30		1.50
87 209		1805	68	2243	115	0.56		1.49
87 209		1160	161	530	111	0.88		1.48
87 209	край кр-ла(x20)	1572		239		0.65		1.37
87 209		1572		239		1.90		1.37
87 209		1805	68	2243	115	1.44		1.33
87 209		1805	68	2243	115	1.52		1.33
87 209		1160	161	530	111	2.24		1.33
87 209		1160	161	530	111	2.37		1.33
87 209		1650		342		1.67		1.22
87 209		1650		342		1.57		1.22
87 209		1805	68	2243	115	1.87		1.21
87 209		1805	68	2243	115	1.74		1.21
87 209		1805	68	2243	115	1.44		1.21
87 209		1160	161	530	111	2.24		1.20
87 209		1160	161	530	111	2.71		1.20
87 209		1160	161	530	111	2.64		1.20
87 209		1160	161	530	111	2.91		1.20
87 209		1160	161	530	111	1.21		1.20
87 209		1805	68	2243	115	1.70		1.15
87 209		1805	68	2243	115	1.65		1.15
87 209		1160	161	530	111	2.57		1.14
87 209		1160	161	530	111	2.64		1.14

Таблица 2.22. Продолжение

87 209		1650		342		1.90		1.11
87 209		1650		342		1.57		1.11
87 209	край кр-ла(х20)	786		342		1.30		1.10
87 209		1805	68	2243	115	1.61		1.09
87 209		1160	161	530	111	2.51		1.08
87 209		1650		342		1.81		1.06
87 209		1650		342		1.86		1.06
87 209		1805	68	2243	115	1.74		1.03
87 209		1160	161	530	111	2.71		1.02
87 209	в ом. (x20)	1805	68	2243	115	1.13		0.91
87 209	в ом. (x20)	1160	161	530	111	1.76		0.90
87 209	в ом. (x20)	1650		342		1.24		0.83
87 209		912		1406		1.12		0.73
87 209	в ом. (x20)	778		1338		2.63		0.73
87 209		1805	68	2243	115	1.48		0.73
87 209		1805	68	2243	115	2.00		0.73
87 209		1160	161	530	111	3.12		0.72
87 209		1160	161	530	111	2.30		0.72
87 209		1805	68	2243	115	1.65		0.67
87 209		1650		342		1.62		0.67
87 209		1650		342		2.19		0.67
87 209	край кр-ла(х20)	1160	161	530	111	0.88		0.66
87 209		1160	161	530	111	2.57		0.66
87 209		912		1406		1.53		0.59
87 209	край кр-ла(х20)	778		1338		1.31		0.53
87 209	\$	1572		239		0.20		0.50
87 209	в ом. (x20)	912		1406		2.24		0.45
87 209	\$	786		342		0.40		0.40
87 209		912		1406		2.93		0.36
87 209	край кр-ла(х20)	912		1406		1.12		0.33
87 209	\$	1160	161	530	111	0.27	0.98	0.24
87 209	\$	1650		342		0.19		0.22
87 210	\$	2000				1.40		
87 215	в кр-ле Spl	1022		2087		2.38		0.89
87 215	host-Spl	1790	86	13158		1.36	3.64	0.71
87 215		1790	86	13158		1.58	3.64	
87 215		1790	86	13158		1.54		
87 215		1790	86	13158		1.67	0.91	
87 215	\$	1790	86	13158		1.76	0.91	
87 215		1790	86	13158		1.71	2.73	
87 215		1022		2087		2.77		
87 215		1022		2087		2.77		
87 215		1790	86	13158		1.58	2.73	
87 215		1022		2087		2.69		
87 216		786	79	1950		3.40	4.00	0.78
87 216	\$	786	79	1950		3.70	5.00	0.72
87 216		786	79	1950		3.70	3.00	0.72
87 216		786	79	1950		3.70	1.00	0.72
ГХ27	\$	1150	110	2550	220			0.68
ГХ27	\$	1150	110	2550	220	2.22	1.32	
ГХ27	\$	1150	110	2550	220	2.80		
ГХ30		840	100	1950	220			0.86
ГХ30	\$	840	100	1950	220	2.98	1.25	
ГХ31		950	100	1700	240			0.43
ГХ31	\$	950	100	1700	240	3.14	3.15	0.41
ГХ31	\$	950	100	1700	240			0.36
ГХ31	\$	950	100	1700	240	2.55	1.29	
ГХ32		670	96	1500	285			0.67
ГХ32	\$	670	96	1500	285	3.81	1.25	
ГХ32	\$	670	96	1500	285	4.81	4.10	
гх33	\$	1600	145	2500	145			0.70
гх33	\$	2600	130	690	9			0.70
ГХ33	\$	1500	135	2500	280			0.70
ГХ33		1500	135	2500	280			0.69
гх33		1600	145	2500	145			0.69
гх33		2600	130	690	9			0.69
ГХ33	\$	1500	135	2500	280	1.80	0.96	
гх33	\$	1600	145	2500	145	1.69	0.90	
гх33	\$	2600	130	690	9	1.04	1.00	
гх34		490	81	920	230			0.75
гх34		490	81	920	230			0.74
гх34		490	81	920	230			0.73
гх34	\$	490	81	920	230	5.20	1.67	
ГХ38		256	56	480	190	8.90	5.62	
ГХ38		256	56	480	190	9.52	7.02	
ГХ38	\$	256	56	480	190	7.81	2.41	
ГХ38		256	56	480	190	8.59	4.21	
ГХ38		256	56	480	190	9.82	2.81	
ГХ38	\$	256	56	480	190	9.52	5.62	
гх29		440	84	1100	350			1.33
гх29	\$	440	84	1100	350			0.95

Таблица 2.22. Окончание

гх29		440	84	1100	350			0.72
гх29	\$	440	84	1100	350	5.54	1.68	
87 224		1414		239		2.06		
87 224		629				3.88		
87 224	\$	629				4.75		
87 224		629				3.75		
87 224		1414		239		1.72		
87 224	\$	1414		239		2.11		
87 224		1414		239		1.67		
87 224		1414		239		2.17		
87 224		1414		239		1.94		
87 224		629				4.87		
9765		157		171				2.86
9765		157		171				2.00
9765	изм.	157		171		19.50		2.00
9765		786	157	103				1.82
9765		314	236	205				1.82
9765	изм.	786	157	103		3.90	2.50	1.27
9765		314	236	205				1.27
9765		786	157	103				1.27
9765	изм.	314	236	205		9.75	1.67	1.27
9765		314	236	205		7.00	2.00	
9765		314	236	205		7.75	1.00	
9765		314	236	205		8.25	1.33	
9765		157		171		14.00		
9765		786	157	103		3.30	2.00	
9765		786	157	103		3.10	1.50	
9765		786	157	103		2.80	3.00	
9765	\$	157		171		17.50		
9765		157		171		16.50		
9765		157		171		15.50		
9765	\$	314	236	205		8.75	1.00	
9765	\$	786	157	103		3.50	1.50	
9771		629	315	34		1.62		8.25
9771	\$	629	315	34		4.75	1.00	2.00
9771		629	315	34		3.50	1.50	
9771	изм.	629	315	34		3.38	1.00	
85 43	\$	320	64	820	280			0.73
85 43		320	64	820	280			0.69
85 43		320	64	820	280			0.56
85 43		320	64	820	280			0.56
85 43		320	64	820	280			0.55
85 43		320	64	820	280			0.54
85 43	\$	320	64	820	280	7.06	2.03	
85 44	\$	1500	135		230	1.75	1.03	
85 44	\$	1500	135	2500	230	1.75	1.03	
85 46	\$	1500	145	2500	160	1.50	1.05	
85 47	\$	360	64	1600	500	5.60	2.34	
7865		182	85	838	170			1.16
7865		182	85	838	170			1.15
7865		162	84	274	145			0.94
7865		162	84	274	145			0.93
7865		182	85	1147	190			0.74
7865		182	85	1147	190			0.73
7865		290	66	840	200			0.70
7865		195	58	820	190			0.70
7865		290	66	840	200			0.69
7865		195	58	820	190			0.69
7865	\$	182	85	838	170	12.09	1.71	
7865	\$	182	85	1147	190	12.09	1.71	
7865	\$	290	66	840	200	7.59	2.20	
7865	\$	195	58	820	190	11.28	2.50	
7865	\$	162	84	274	145	13.58	1.73	

*Указывает на анализ микрозондом с расфокусированным пучком диаметром 20 мкм.

Для кобальта от почти порядок величин 0.7 до 7, хотя большинство минимальных значений несколько выше 1. Для марганца вариации несколько меньше 0.2-1.8, но большинство значений Кр значительно меньше 1.

Кр в пикритовых расплавах не отличаются от меймечитовых, хотя большинство значений характеризуются более низкими температурами равновесия. Неравновесные величины Кр марганца, в основном, больше равновесных Кр.

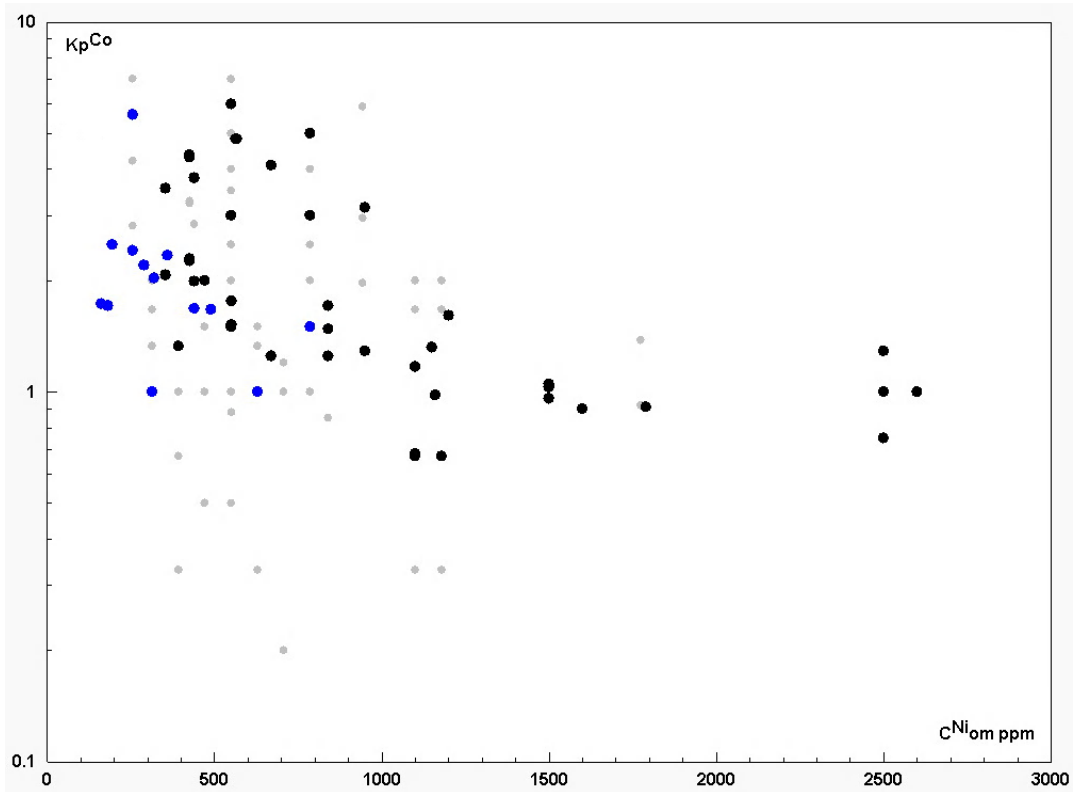


Рисунок 2.33. Вариации коэффициентов распределения кобальта для оливина в пикритах – синие точки, и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

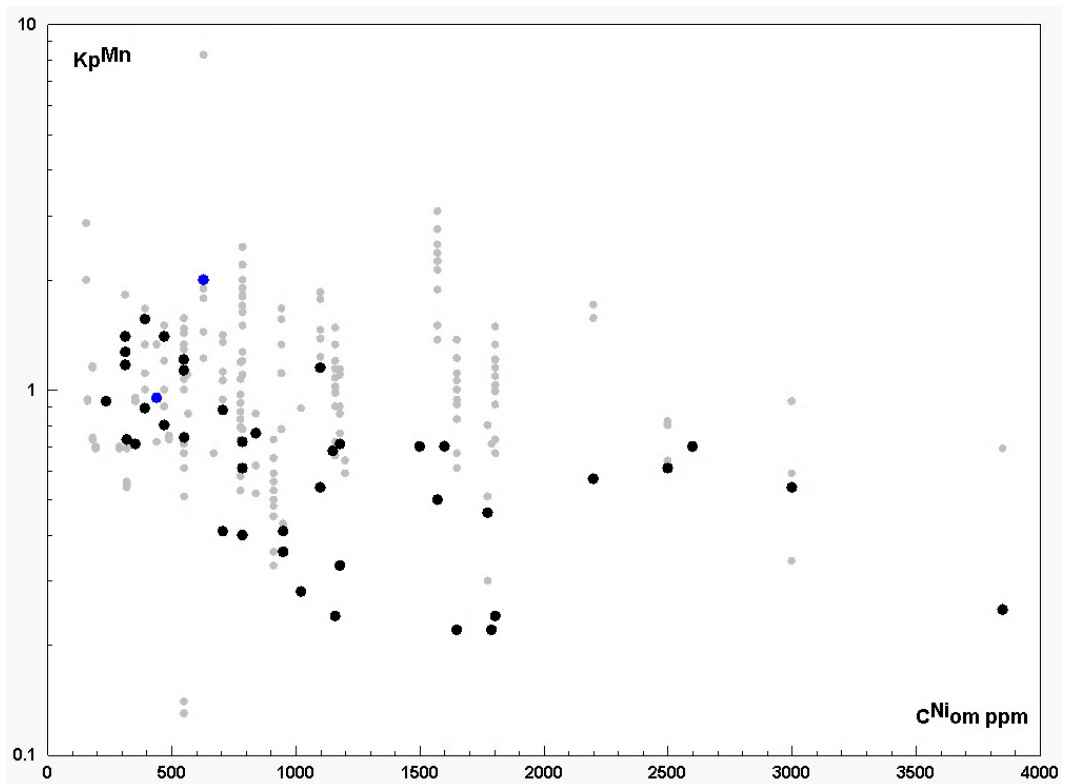


Рисунок 2.34. Вариации коэффициентов распределения марганца для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

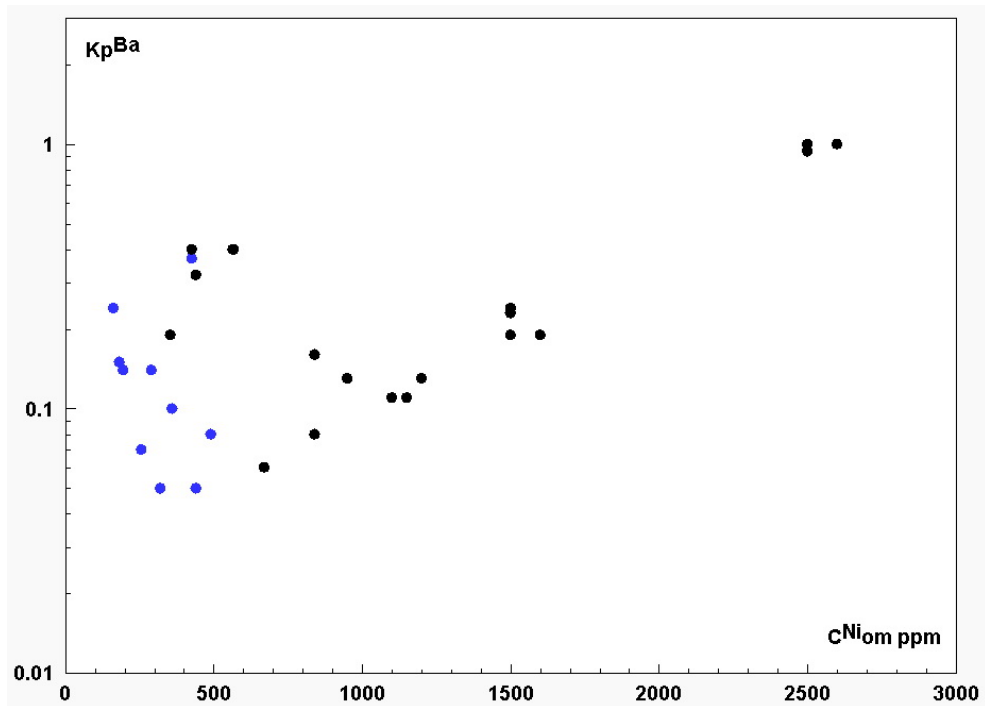


Рисунок 2.35. Вариации коэффициентов распределения бария для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

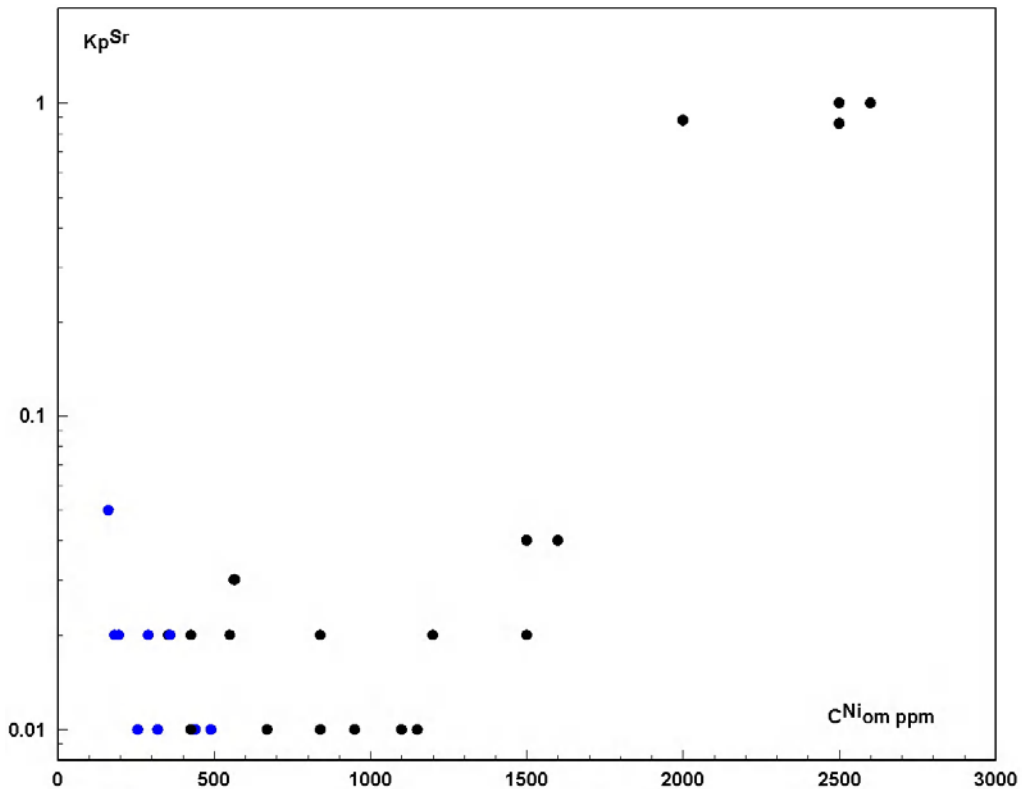


Рисунок 2.36. Вариации коэффициентов распределения стронция для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

Для марганца, как и для никеля, действует тот же механизм обогащения закалочных оливинов марганцем. Для кобальта отличия менее заметны, наблюдается большой разброс точек на рисунке. Вариации Кр для меймечитовых и пикритовых расплавов одного порядка.

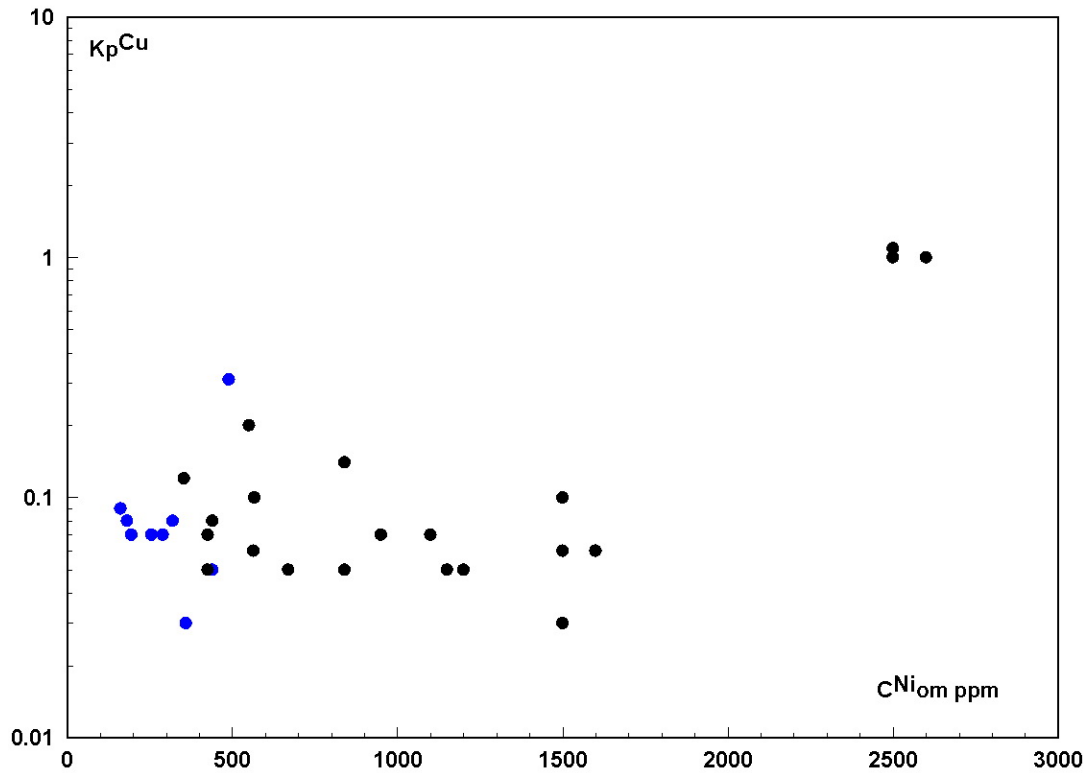


Рисунок 2.37. Вариации коэффициентов распределения меди для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

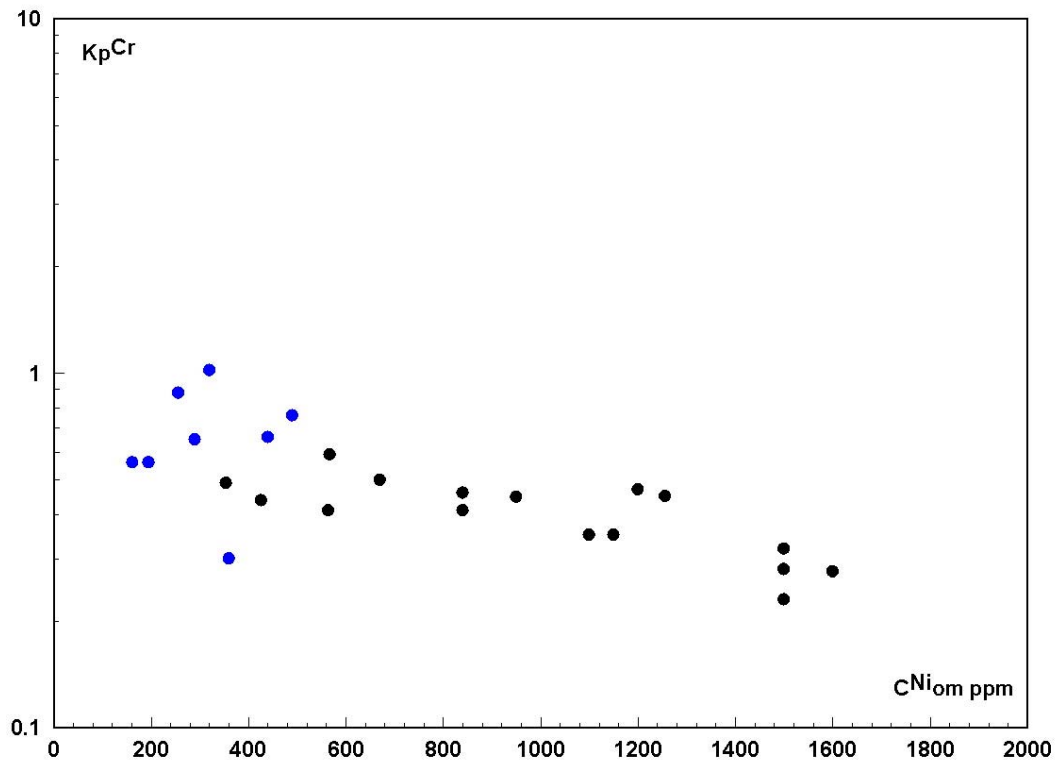


Рисунок 2.38. Вариации коэффициентов распределения хрома для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

Данных по вариациям Кр Sr, Ва не много, и в основном они оценены по низкотемпературным равновесиям. По имеющимся данным наблюдается обратная закономерность – снижения величин Кр в ходе эволюции ультраосновных расплавов. В

высокотемпературных равновесиях K_r этих элементов близко к 1, возможно, это отражает высокие содержания кальция в оливинах из меймечитов. Затем величины падают до десятых и сотых. Таким образом, вариации K_r Sr и Ba значительны, составляют порядок величин. Разница между пикритовыми и меймечитовыми расплавами заключается в отсутствии среди пикритовых равновесий высоких величин K_r . Возможно, это связано с тем, что в наиболее высокотемпературных пикритах K_r Sr не измерены.

При этом тренд уменьшения K_r от низкотемпературных равновесий к высокотемпературным сохраняется. Из-за более узкого интервала концентраций никеля в основных массах он на рисунках выглядит более крутым. Вариации K_r меди не позволяют выявить определенного тренда и не связаны с температурным режимом равновесия. В основном величины меняются в интервале 0.05-0.15. В трех случаях для меймечитов определены более высокие (1-1.1) величины K_r . Очевидно, что данных недостаточно и необходимы дополнительные исследования.

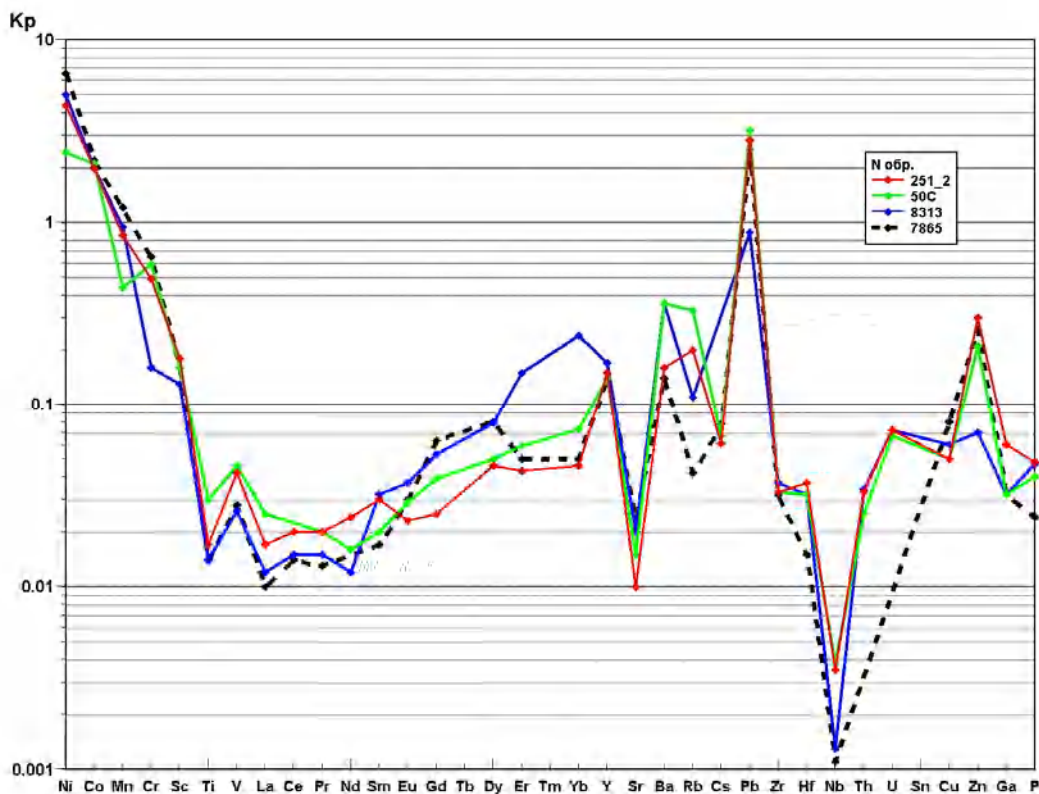


Рисунок 2.39. Коэффициенты распределения редких элементов оливина в пикритах (обр. 7865 черный пунктир) и меймечитах (обр. 251_2, 50C, 8313). [Когарко и др. 1988]

Изменение K_r хрома оливина формируют отчетливый тренд от низких величин (0.2-0.4) в начале до величин близких или превышающих 1 в пикритах. Таким образом, хотя вариации и незначительны по сравнению с другими элементами, но направление изменения достаточно ясные, отличие пикритовых расплавов от меймечитовых значительны. Более высокие величины K_r хрома в пикритовых расплавах могут также быть связаны с более низкой фугитивностью

кислорода в них. При этом равновесие Cr^{2+}/Cr^{3+} должно сместиться в сторону двухвалентного хрома, чей изоморфизм в структуру оливина предпочтительнее.

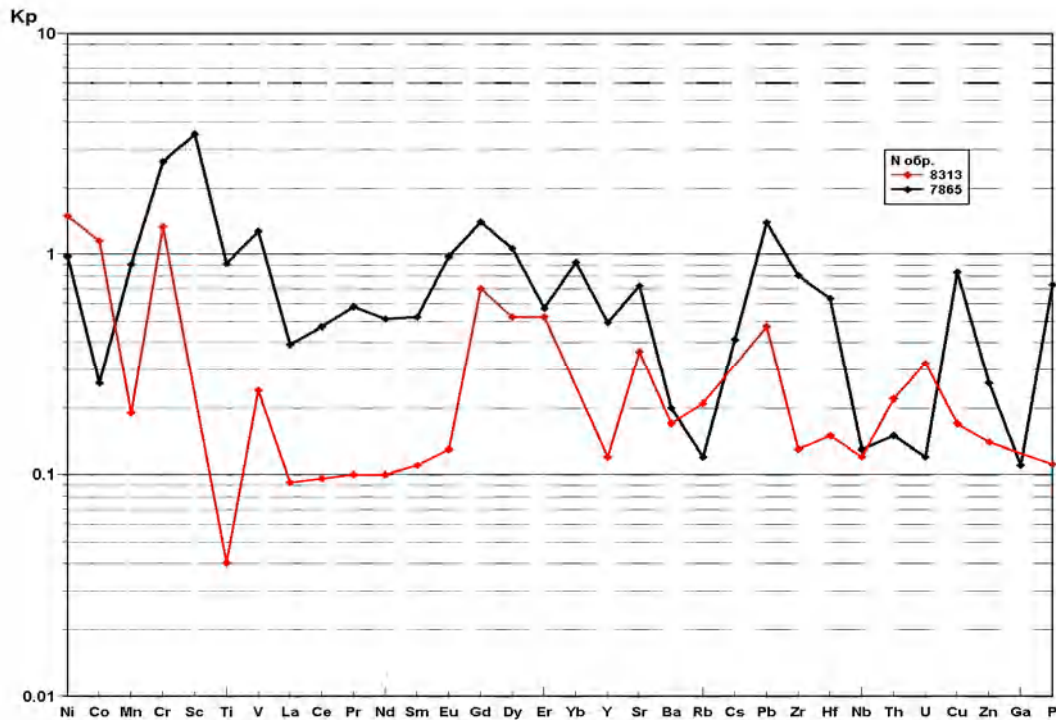


Рисунок 2.40. Коэффициенты распределения редких элементов пироксенах из основной массы в пикритах (обр. 7865 черная линия) и меймечите (обр. 8313 красная линия).

Данные по K_p редких элементов, рассчитанные по результатам анализа ИМС (Табл.2.23) монофракций оливинов и пироксенов, представлены на Рис.2.39-2.40. Полученные значения K_p заметно отличаются от соответствующих величин в более дифференцированных расплавах (базальты, андезиты и т.п.), что, по-видимому, отражает высокотемпературный характер рассмотренных первичных магм. Зависимость K_p исследованных оливинов от температуры также проявляется в незначительном возрастании коэффициентов распределения Ni, Co, Mn, тяжелых редких земель (HTR) и некоторых других элементов от меймечитов к пикритам. Низкотемпературные ассоциации (обр. 7865 и 8313) меймечитов и пикритов показывают близкие спектры K_p TR с высокотемпературными равновесиями (обр. 50С и 251_2). Интересным и неожиданным результатом являются сравнительно высокие величины K_p в оливинах Rb, Pb, Ba. Установлены также относительно высокие K_p Na (0,01—0,1). Подобные значения приводятся также в [Бармина и др., 1974]. В целом для оливинов характерен очень низкий K_p для редких литофильных элементов, в особенности Zr, Hf, Th, U, La, Ce и др.; вследствие этого кристаллизация оливинов, имеющих очень широкие фазовые поля в ультраосновных магмах, вызовет накопление редких элементов в более поздних продуктах дифференциации. Проведенные исследования показали, что в оливинах K_p тяжелых редких земель в 2-3 раза выше чем легких редких земель, кроме того $Ba > Sr$, $Cs > Zr$, Hf, Th.

Соотношения величин коэффициентов распределения определяют соотношения редких элементов в расплаве в процессах фракционирования оливина или частичного плавления.

Таблица 2.23. Коэффициенты распределения оливин-расплав (Ol) и оценочные величины Кр клинопироксен-расплав (Срх) по данным ИМС [Когарко и др. 1988].

N. Обр.	251_2	50С	8313	7865	8313	7865
Минерал	Ol				Срх	
Ni	4.38	2.42	5	6.54	1.49	0.98
Co	1.97	2.09	1.99	2.19	1.15	0.26
Mn	0.85	0.44	0.94	1.21	0.19	0.9
Cr	0.49	0.59	0.16	0.65	1.33	2.63
Sc	0.18	0.16	0.13	0.16		3.5
Ti	0.017	0.03	0.014	0.014	0.04	0.91
V	0.042	0.046	0.026	0.028	0.24	1.27
La	0.017	0.025	0.012	0.01	0.092	0.39
Ce	0.02		0.015	0.014	0.096	0.47
Pr	0.02	0.02	0.015	0.013	0.1	0.58
Nd	0.024	0.016	0.012		0.1	0.51
Sm	0.03	0.02	0.032	0.017	0.11	0.52
Eu	0.023	0.029	0.037	0.03	0.13	0.98
Gd	0.025	0.039	0.053	0.063	0.7	1.4
Dy	0.046	0.05	0.079	0.08	0.52	1.06
Er	0.043	0.059	0.15	0.05	0.52	0.57
Yb	0.046	0.073	0.24	0.05		0.92
Y	0.15	0.14	0.17	0.14	0.12	0.49
Sr	0.01	0.015	0.02	0.024	0.36	0.72
Ba	0.16	0.36	0.36	0.14	0.17	0.2
Rb	0.2	0.33	0.11	0.042	0.21	0.12
Cs	0.061	0.067		0.078		0.41
Pb	2.82	3.19	0.88	2.49	0.47	1.39
Zr	0.033	0.033	0.037	0.032	0.13	0.8
Hf	0.037	0.032	0.032	0.015	0.15	0.63
Nb	0.0035	0.0038	0.0013	0.0011	0.12	0.13
Th	0.033	0.025	0.034		0.22	0.15
U	0.072	0.067	0.072		0.32	0.12
Cu	0.05	0.05	0.06	0.08	0.17	0.83
Zn	0.3	0.21	0.07	0.26	0.14	0.26
Ga	0.06	0.032	0.032	0.032		0.11
P	0.048	0.04	0.047	0.024	0.111	0.73

Соотношением величин Кр $HTR > LTR$ можно объяснить, например высокие La/Yb отношения в меймечитовом и пикритовом расплавах.

Представленные на Рис.2.40 данные по Кр клинопироксенов, как уже говорилось выше, носят ориентировочный характер. Клинопироксены неравновесны с модельными расплавами и являются закалочными фазами. Состав главных компонентов пироксенов представлен в Табл. 2.24. Видно, что он достаточно сильно меняется даже в пределах одного образца.

Происходит увеличение содержания ферросилитовой составляющей, соотношение эгиринового и титанового минала меняется хаотически. Разницы в макро составе пикритовых и меймечитовых пироксенов не выявлено.

Исследованные пироксены в целом имеют более высокие по сравнению с оливинами Кр редких литофильных элементов, редкоземельных элементов, бария. Вместе с тем Кр этих элементов значительно меньше единицы, что отличает изученные пироксены от кристаллизующихся в более дифференцированных расплавах. Больше единицы Кр Cr, Co, Sc, Y пироксенов только в пикритах.

Таблица 2.24. Составы закалочных пироксенов и пересчет на миналы (Aeg – эгириновый; Wo – воллостонитовый; En – энстатитовый; Fs ферросилитовый).

N обр.	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Aeg	CaAl ₂ SiO ₆	Wo	En	Fs	CaTiAl ₃ O ₆
87 209	49.99	2.69	0.15	2.91	5.76	0.17	14.60	22.38	1.32	0.02	0.094	-0.011	0.410	0.400	0.044	
87 209	46.42	3.77	0.01	3.67	9.30	0.16	12.77	23.27	0.63	0.00	0.046	-0.025	0.427	0.357	0.125	0.106
87 209	49.36	1.95	0.07	3.63	6.30	0.16	15.21	22.14	1.14	0.00	0.081	0.025	0.396	0.416	0.059	0.054
87 209	49.34	2.16	0.00	3.25	6.07	0.13	14.99	22.61	1.31	0.00	0.093	0.011	0.409	0.410	0.049	0.060
87 195	49.34	2.41	0.51	2.89	6.07	0.11	14.76	23.46	0.43	0.00	0.031	-0.004	0.435	0.409	0.081	0.067
87 195	51.16	1.66	0.27	1.48	5.62	0.09	15.86	23.44	0.34	0.00	0.024	-0.014	0.447	0.436	0.076	0.046
87 215	48.78	2.61	1.35	2.44	5.38	0.10	17.84	20.75	0.72	0.00	0.052	-0.019	0.384	0.491	0.059	0.072
87 201	52.02	1.53	0.57	1.15	4.63	0.07	16.84	22.81	0.31	0.00	0.022	-0.017	0.438	0.462	0.061	0.042
87 201	47.75	3.96	0.08	4.47	7.50	0.14	13.44	21.40	1.23	0.00	0.089	-0.013	0.377	0.372	0.074	0.111
87 207	50.11	1.70	0.12	2.59	5.30	0.10	18.95	20.60	0.48	0.00	0.034	0.009	0.373	0.513	0.065	0.046
87 207	50.47	2.96	0.54	3.10	2.96	0.03	15.26	23.65	1.00	0.00	0.071	-0.015	0.432	0.418	0.010	0.082
87 207	52.39	1.55	1.27	1.81	2.33	0.06	16.06	23.53	0.97	0.00	0.069	-0.004	0.444	0.440	0.020	0.043
9765	54.39	0.00	0.00	0.57	2.99	0.00	17.02	25.01	0.00	0.00		0.012	0.482	0.462	0.046	
87 224	49.51	0.00	0.00	9.40	8.04	0.00	18.09	14.92	0.00	0.00		0.201	0.189	0.489	0.122	
9771	50.34	0.00	0.00	4.32	7.14	0.00	13.92	24.27	0.00	0.00		0.094	0.434	0.384	0.110	
87 199	49.64	3.42	0.00	2.41	7.73	0.19	12.91	22.54	1.13	0.01	0.082	-0.043	0.424	0.359	0.083	0.096
87 199	51.29	2.30	0.00	1.48	5.95	0.11	14.77	23.70	0.36	0.02	0.026	-0.032	0.454	0.408	0.081	0.064
87 199	48.26	3.93	0.00	3.44	6.89	0.14	13.22	23.48	0.62	0.00	0.045	-0.035	0.431	0.368	0.087	0.110
87 199	51.02	2.24	0.01	1.61	6.43	0.10	14.59	23.56	0.39	0.02	0.028	-0.027	0.451	0.403	0.087	0.062
87 202	51.50	2.07	0.05	1.50	6.32	0.09	14.24	23.41	0.52	0.23	0.038	-0.025	0.450	0.395	0.081	0.058
87 202	47.01	4.21	0.04	3.62	8.08	0.13	14.56	21.72	0.55	0.00	0.040	-0.038	0.394	0.404	0.108	0.118
87 199	52.80	0.00	0.00	1.59	6.03	0.11	15.59	23.87	0.00	0.00		0.035	0.454	0.428	0.095	
87 199	52.54	0.00	0.00	1.82	5.99	0.07	15.70	23.85	0.00	0.00		0.039	0.450	0.431	0.093	
87 199	52.61	0.00	0.00	1.74	6.17	0.18	15.63	23.63	0.00	0.00		0.038	0.447	0.429	0.098	
87 213	50.73	0.00	0.00	5.61	7.57	0.15	13.85	22.05	0.00	0.00		0.122	0.376	0.382	0.120	
87 213	49.56	0.00	0.00	7.07	8.25	0.18	13.30	21.61	0.00	0.00		0.154	0.352	0.367	0.131	
85 22	49.78	0.00	0.00	4.69	8.34	0.12	13.44	23.60	0.00	0.00		0.103	0.418	0.372	0.131	
85 55	52.67	0.00	0.00	1.96	6.01	0.11	16.41	22.80	0.00	0.00		0.042	0.427	0.449	0.094	
85 55	52.67	0.00	0.00	1.78	6.19	0.14	16.44	22.73	0.00	0.00		0.039	0.428	0.450	0.097	
85 50	51.80	0.00	0.00	3.22	6.99	0.10	15.03	22.81	0.00	0.00		0.070	0.416	0.414	0.109	
85 50	53.26	0.00	0.00	1.90	5.34	0.08	16.70	22.66	0.00	0.00		0.041	0.424	0.456	0.083	

Интересно отметить, что даже в двух исследованных образцах, разница в Кр очень значительна, для некоторых элементов она достигает порядка величин. Величины Кр в пикритах для большинства элементов намного больше чем в меймечите.

Со времени публикации предварительных результатов нашей работы [Когарко и др., 1988] по Кр оливина в ультраосновных расплавах прошло много времени. Тогда это были первые данные по Кр широкого круга редких элементов для главного минерала, участвующего в мантийных равновесиях. К настоящему времени выполнено значительное количество экспериментальных работ по оценке Кр оливина при высоком давлении (до 14 GPa) и в высокотемпературных условиях, соответствующих условиям плавления мантии [Dunn, 1987;

Shimizu et al., 1982; Kennedy et al., 1993; Suzuki & Akaogi, 1995; Taura et al., 1998; Canil & Fedortchouk 2000; Salters et al., 2002; McDade et al., 2003; Taylor 2003; Zanetti et al., 2004; Wang & Gaetani 2008]. Однако, данных по природным высокомагнезиальным образцам почти нет [Ishimaru & Arai 2008]. Хотя данных по Кр в более дифференцированных вулканитах появилось довольно много [Fujimaki et al., 1984; Arzamastsev et al., 2009; Foley & Jenner 2004]. Поэтому полученные данные остаются одним из важных источников информации о поведении редких элементов в равновесиях оливин – расплав.

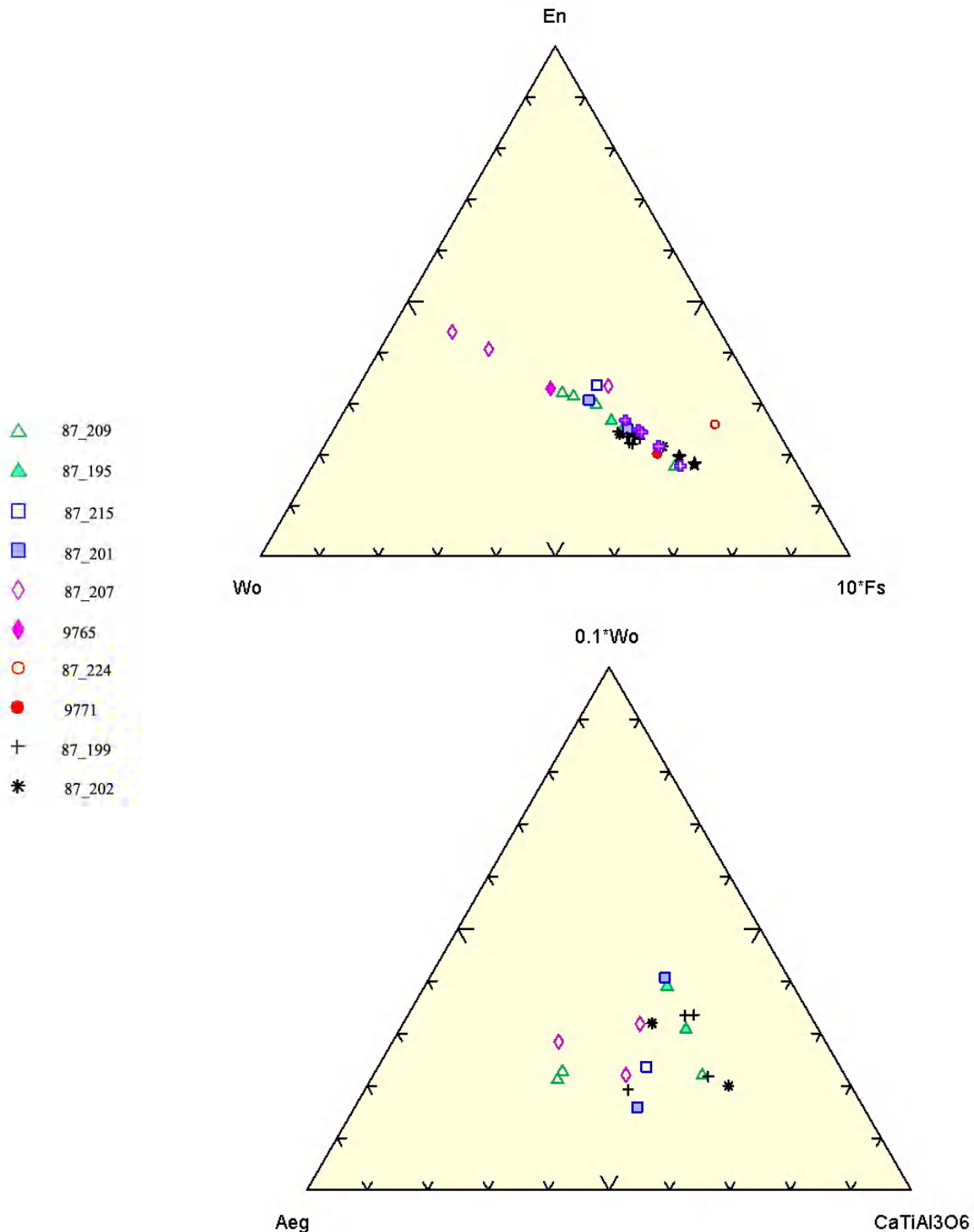


Рисунок 2.41. Составы закалочных пироксенов из основной массы в пикритах (обр. 9765, 87_224) и меймечитах.

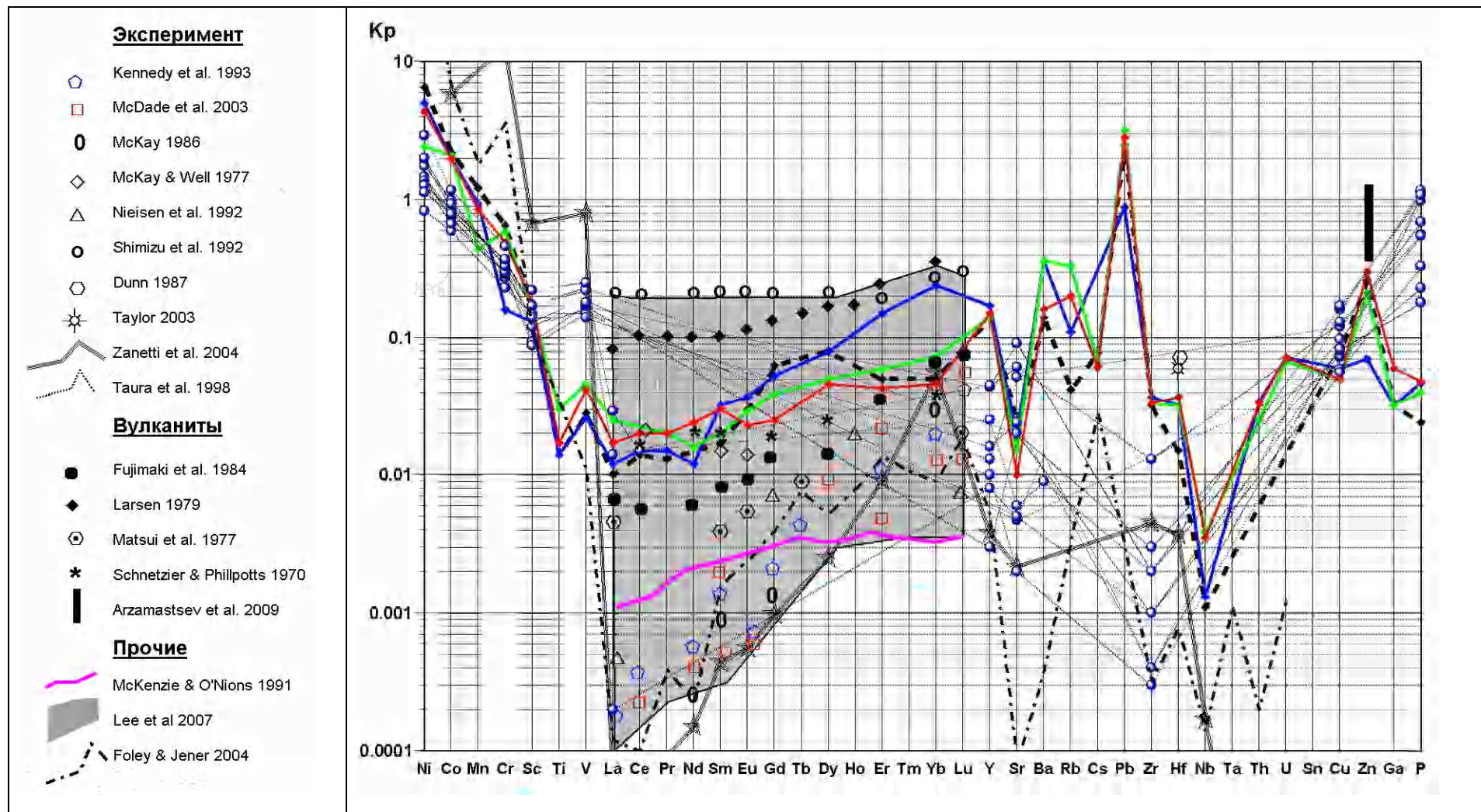
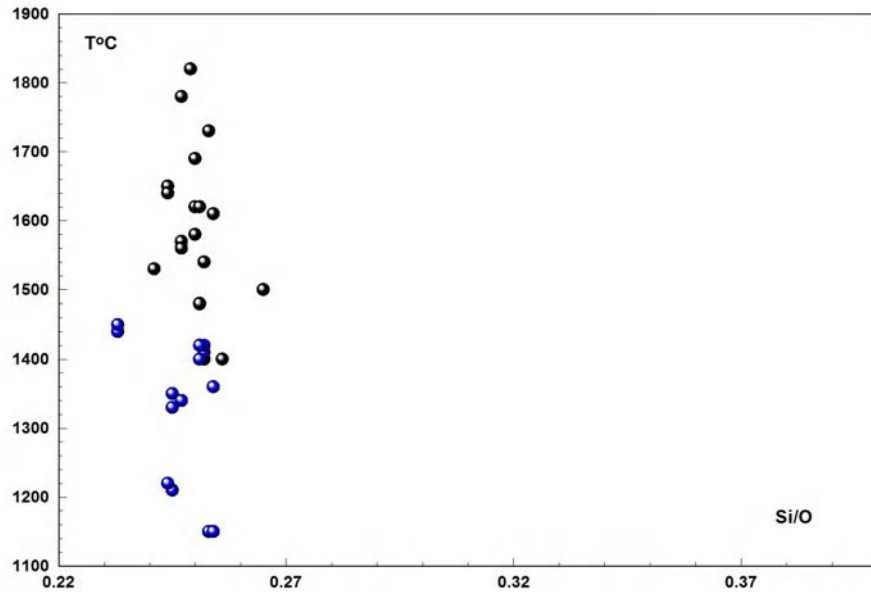


Рисунок 2.42. Сопоставление полученных значений Кр оливина с литературными данными (источники указаны на легенде к рисунку. серая область на рисунке обобщение литературных данных по Кр TR оливина [Lee et. al., 2007]).

А



Б

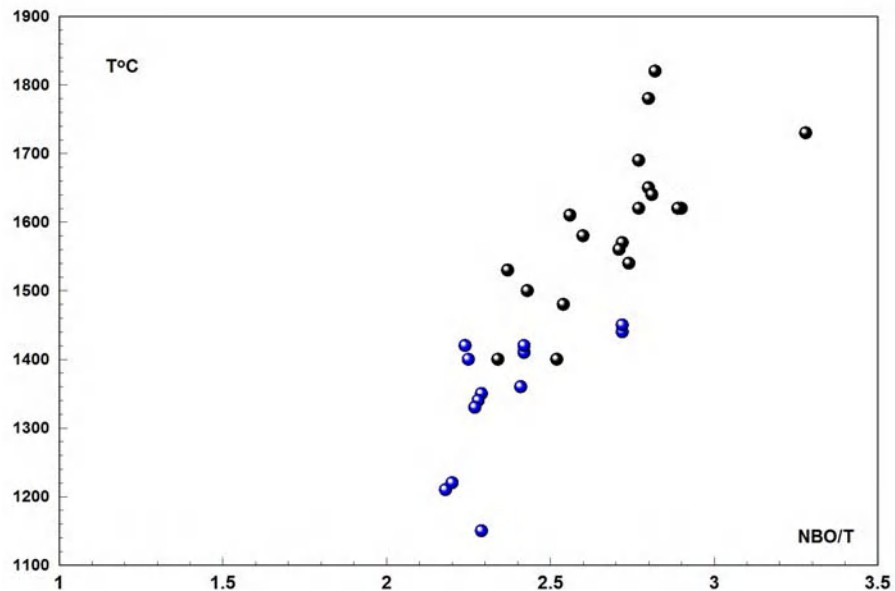


Рисунок 2.43. Вариации температур и щелочности расплавов, равновесных с оливином, в меймечитах (черные точки) и пикритах (синие точки).

Сопоставляя полученные данные с литературными Кр по природным равновесиям, и по экспериментальным данным (Рис.2.42), можно сделать несколько заключений. Во-первых, в большинстве исследованных породах величины Кр редкоземельных элементов характеризуются более низкими (1-2 порядка значений) величинами. При этом соотношение Кр НТР и ЛТР примерно такое же. Во-вторых, сопоставление измеренных Кр в ультраосновных расплавах разной щелочности – пикритах и меймечитах (с условиями близких температур равновесия оливин-расплав) показывает, что существенного влияния этот фактор на величину Кр не оказывает. Вместе с тем, надо подчеркнуть, что литературные данные по высокощелочным расплавам – лейцитовым лампроитам, базанитам демонстрируют увеличение

разницы между Кр НTR и LTR. При возрастании щелочности Кр легких редких земель снижается почти на порядок. Наклон спектра TR на Рис. 2.41 резко возрастает.

Измеренные величины и соотношение Кр редких элементов группы железа - Ni, Co, Mn, Cr, V, Sc, так же очень сходны с литературными данными. Хотя следует отметить, и это понятно в свете проведенных исследований о вариациях Кр этих элементов, что даже в однотипных расплавах интервалы очень широкие. Для элементов переменной валентности V и Cr активно дискутируются зависимость их Кр от окислительных условий в расплаве, поэтому значительные вариации не удивляют. Очень велики вариации Кр Sr Ba Cs. Полученные результаты относятся к максимальным значениям. По цезию полученные в работе данные остаются на сегодня единственными, а совпадение величин Кр для разных образцов свидетельствует о надежности оцененных Кр. По-видимому, соотношение Кр Ba>Rb>Cs>Sr достаточно постоянно. К сожалению, данных по свинцу в литературе мы также не нашли, поэтому крайне интересный факт очень высоких величин Кр оливина остается без подтверждений. Довольно большой объем данных на сегодня накоплен по редким литофильным элементам. По соотношению парных элементов можно сказать, что существенные различия установлены для Кр Nb<<Ta и Th<U. У Zr и Hf по видимому Кр оливина близки. Для этих элементов полученные величины Кр также относятся к одним из самых высоких. Единичные измерения для Cu, Zn в литературе согласуются с полученными результатами. А для Zn Арзамасцевым [Арзамасцев и др. 2009] даже показаны Кр >1.

Основными факторами, определяющими вариации Кр, являются температура и состав расплава. Однако в природных процессах они меняются сопряженно. На Рис. 2.43 показано изменение этих факторов в исследованных ультраосновных расплавах. Особенностью ультраосновных расплавов является огромный температурный интервал кристаллизации при относительно небольшом изменении щелочности. Особенно хорошо это видно на примере вариаций параметра Si/O. Вследствие этого выявлены наибольшие вариации в Кр элементов группы железа, которые наиболее сильно зависят от температур равновесия, а для щелочных и литофильных элементов вариации Кр менее значительны.

2.9 Заключение.

1. Нами доказана равновесность оливиновых вкрапленников в пикритах и меймечитах с расплавом, отвечающим составу основных масс, в широком интервале температур (200-300градусов). Рассчитаны окислительно-восстановительные условия в расплавах при кристаллизации оливина и шпинелей. В меймечитовых расплавах фугитивность кислорода меняется в широких пределах от линии буфера QFM до NNO. В пикритах она была более постоянна и соответствовала буферу QFM.

2. Мы рассмотрели вариации Кр широкого круга элементов оливин-расплав. Наиболее значительные вариации Кр установлены для редких элементов группы железа (Ni, Co, Cr, Mn). Кр редкоземельных и редких литофильных элементов меняются меньше (1.5-2 раза). В несколько раз меняются Кр Sr, Ba. При этом для многих элементов в ходе эволюции реализуются принципиальный переход величины Кр через 1. К таким элементам относятся Ni, Cr, Mn, Cu, Ba, Pb.
3. Основным отличием Кр оливина в ультраосновных расплавах от более дифференцированных магм является очень низкие величины Кр редких элементов группы железа. Очень низки Кр редкоземельных элементов ультраосновных расплавов по сравнению с магмами с высоким содержанием кремнезема (андезиты, дациты трахиандезиты), однако они на 1-1.5 порядков выше, чем в щелочных расплавах средних этапов фракционирования (базальтов, муджиеритах, базанитах и т.п.). Особенно это различие заметно для Кр подгруппы легких редкоземельных элементов. По-видимому, аналогичное заключение можно сделать и для литофильных элементов, Sr и Ba.
4. Полученные данные и опубликованные литературные значения Кр показывают, что при участии оливина в равновесиях минерал-расплав возможно значительное изменение величин LTR/HTR, Th/U, Nb/Ta и слабое изменение Zr/Hf отношений. При фракционировании оливина LTR/HTR, Th/U, Nb/Ta будут возрастать, а Zr/Hf оставаться постоянным.

Проведенные исследования и выполненный анализ полученных результатов позволяют сформулировать второе защищаемое положение данной работы:

Установлены равновесные субликвидусные ассоциации оливин–расплав и шпинель–расплав в меймечитах и пикритах с необычайно широким интервалом температур (1700-1200°C) и к значительным вариациям коэффициентов распределения для большинства изученных элементов. Фракционирование этих фаз приводит к изменению отношений Th/U, Zr/Nb и LTR/HTR в равновесных расплавах, но не влияет на Zr/Hf отношение.

Глава 3

Высоко кальциевые первичные щелочные магмы

3.1. Введение

Одним из наиболее интересных, хотя и наиболее редких, представителей первичных магм являются фойдитовые ларнит нормативные расплавы. В первой главе эти расплавы были выделены как первый тип, и они присутствуют на островах Триндади, Зеленого Мыса, Фернандо де Норонья, Гавайи, Гран Канария, островах Камерунской линии (см. литература к главе 1). Последнее время их даже обнаруживают на некоторых подводных горах [Chernysheva & Kharin, 2012]. Одной из фундаментальных проблем геохимии является генезис и условия формирования этих расплавов. Интерес к этому типу магм обусловлен тем, что с ними связан ряд крупных редкоэлементных месторождений (Ковдор, Гулинская интрузия, Африканда). В парагенезисе с ними наблюдаются карбонатитовые комплексы (обнаруженные и на океанических островах). Алмазоносный кимберлитовый магматизм также относится к недосыщенным по кремнезему расплавам, часто с ним ассоциируют содержащие мелилит породы. Вулканы такого состава довольно редкие породы. Наиболее известные регионы, где они широко распространены: Африканская провинция центральных рифтов [Герасимовский & Поляков, 1974; Bailey et al., 2005]; Маймеча Котуйская провинция [Жук-Почкутов и др., 1975; Бутакова & Егоров, 1962; Егоров, 1969; Rass, 2008]; Кольская провинция [Ivanikov et al., 1998; Beard et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Арзамасцев и др., 2009]; Рейнский грабен [Hegner et al., 1996; Wilson et al., 1995; Dunworth & Wilson, 1998; Ulianov et al., 2007]. Определение Кр редких элементов для этих расплавов представляет значительный интерес как для понимания процессов фракционирования редких элементов, так и для оценки влияния высокой щелочности расплава на вариации Кр.

Из-за ограниченности количества выборки доступного для изучения каменного материала исследование вариаций Кр в высококальциевых расплавах в основном проводилось в экспериментальных опытах по плавлению природных и искусственных пород с добавлением переменного количества редких элементов – TR, Zr, Hf, Cr, Ni.

3.2. Петрохимия исследованных природных образцов

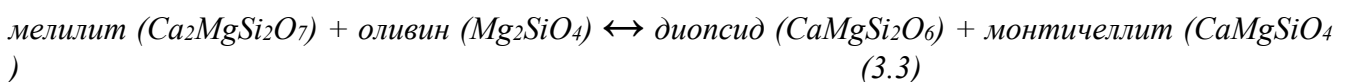
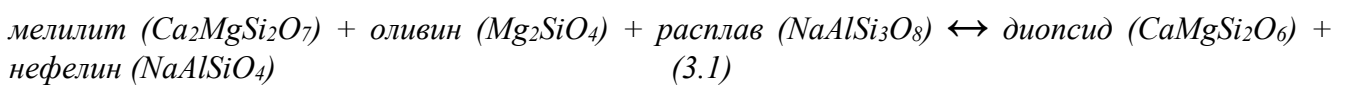
Исходный материал, для изучения мелилитовых пород, состоит из 13 образцов порфиридных мелилитов, 5 образцов мелилитовых нефеленитов из коллекции Герасимовского по восточной Африки (любезно предоставленной для исследования Л.Н. Когарко), 2 образца мелилитов из Олдоньо-Ленгаи (любезно предоставленных для исследования А.В. Зайцевым), 1 образец турьяита, отобран на Турьем Мысу (образцы

предоставлены для исследования В.Л. Махоткиным). Кроме того 5 образцов мелилитовых нефелинитов были отобраны в дайковом комплексе Маймеча-Котуйской провинции.

Составы образцов представлены в табл. 3.1-3.4. Исследованные образцы относятся к мелилитсодержащим вулканитам – мелилититам. Для этих пород до сих пор не принята однозначная система классификации [Dunworth & Bell, 1998; Woolley et al., 1996], что объясняется широкими вариациями минерального и химического состава, большим количеством стекловатых и тонкозернистых разностей и недостаточной изученностью этих редких пород. В российской классификации [Магматические горные породы ...ч. I. 1983; Егоров, 1969] принято разделять мелилититы (вулканитов с существенным содержанием мелилита) и фойдиты – (безпироксеновые ультраосновные щелочные породы, к которым относится широкий класс лампроитовых пород и которые часто также содержат мелилит). С учетом плутонических аналогов наиболее общей схемой дифференциации считается [Егоров, 1969; Peterson, 1989; Герасимовский & Поляков, 1974; Yagi & Onuma, 1978; Rass, 2008] следующая последовательность:

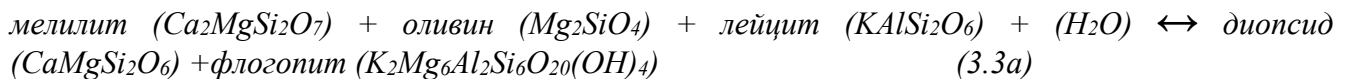
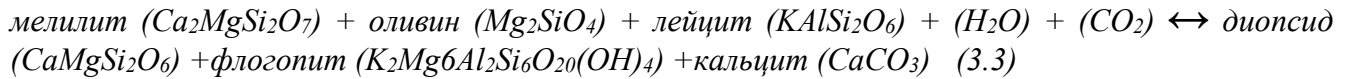
1. Мелилит + оливин (кугдит, - оливиновый мелилитит)
2. Мелилит + Оливин + Клинопироксен (турьяит, ункомпагрит-)
3. Мелилит +(лейцит + нефелин) + Клинопироксен (меланефеленит, мелилитит)
4. Мелилит – лейцит – нефелин (мелилитовый нефеленит окаит)

Таким образом, для упрощенного сопоставления с литературными данными (в которых часто отсутствуют подробные петрографические данные по минералогии вкрапленников) удобнее всего разделить породы на оливиновые мелилититы, мелилититы и мелилитовые нефелиниты. На диаграмме $\text{SiO}_2\text{-(Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$ точки составов и литературные данные попадают в область фойдитов (Рис.3.1). Причем на этой диаграмме и на других простых диаграммах ($\text{SiO}_2\text{-MgO}$; $\text{MgO-(Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$) области составов трех петрографических групп не разделяются. На этих простых диаграммах точки породы вулканических серий фойдитового состава не формируют ясных трендов фракционирования, которые могли бы быть интерпретированы как свидетельство фракционирования единых первичных магм. Сложность визуализации фракционирования мелилитовых серий объясняется наличием перитектических реакций [Schairer et al., 1962; Yoder, 1967; Gee & Sack, 1988] в фазовой системе, описывающей кристаллизацию высококальциевых недосыщенных кремнеземом магм.



Кроме того, главные кристаллизующиеся фазы – мелилит, пироксен характеризуются переменным составом, широкой смесимостью компонентов, что увеличивает неопределенность оценки состава остаточных расплавов при фракционировании. Кроме того, при увеличении содержания воды и других летучих, в расплаве появляется флогопит, что приводит к появлению дополнительных реакций.

Например, реакции, предложенные в работах [Yoder, 1973; Arima & Edgar, 1983; Dunworth & Wilson, 1998].



Поэтому для визуализации трендов фракционирования в этом случае приходится применять пересчет составов пород на нормативный состав. Расчет проводится таким образом, чтобы спроектировать состав на плоскость изученных участков фазовых диаграмм и наиболее полно представить соотношение основных компонентов. На Рис.3.2 представлен пример такой диаграммы, использованной в работе [Peterson, 1989].

Таблица 3.1 Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов Африканской провинции и Турьего мыса.

№ Обр.	11073		11097		11512		11511		11515		M6538 Турый мыс
	val	om	val	val	om	val	val	val	val		
SiO ₂	41.14	39.22	40.62	34.86	40.53	35.8	36.31	40.58			
Al ₂ O ₃	9.697	8.54	8.66	7.05	9.21	6.87	7.25	9.72			
TiO ₂	3.25	1.79	3.61	4.034	3.41	4.079	3.827	2.59			
Cr ₂ O ₃	0.092		0.081	0.075	0.094	0.066	0.078	0.057			
FeO	10.93	13.58	10.93	12.3	11.32	12.13	11.84	11.6			
MnO	0.132	0.18	0.14	0.191	0.141	0.187	0.183	0.126			
MgO	9.88	16.11	10.22	15.07	9.89	14.32	15.53	10.39			
CaO	11.44	14.54	12.15	16.12	11.81	16.5	15.59	14.61			
Na ₂ O	1.93	2.24	2.177	1.44	2.24	1.5	1.27	3.74			
K ₂ O	4.901	1.82	4.218	4.07	5.345	3.5	3.76	1.186			
P ₂ O ₅	0.96		0.98	1.028	1.147	1.014	0.986	0.28			
ppp											
S	3.58		4.15	2.54	2.69	3.34	3.45	3.78			
Сумма	97.93	98.02	97.94	98.78	97.83	99.31	100.07	98.66			

Таблица 3.2 Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов (также приведены валовые составы расплавных включений - Liq).
Маймеча-Котуйская провинция

№ Обр.	87_50	87_51	87_51	87_51	87_49	87_49	87_49	87_49	87_49	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	0014	0014	0014
Порода / основная масса	val	val	om	om	val	val	om	Liq	Liq	val	om	om	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	om	val	val
SiO ₂	36.52	34.97	36.24	35.85	36.15	39	38.07	36.2	33.5	37.25	44.11	43.93	41.17	40.62	40.73	40.89	51.96	41.18	39.08	38.88
Al ₂ O ₃	12.07	8.78	9.75	9.06	11.46	11.94	11.49	2.62	2.71	10.88	8.716	8.283	15.1	16.05	15.58	15.33	7.75	6.94	6.82	6.69
TiO ₂	1.77	2.47	2.46	2.92	2.21	1.94	2.18	3.5	8.76	2.24	0.015	0.018	4.998	5.237	5.202	5.015	0.415	3.16	1.896	1.857
Cr ₂ O ₃	0.023	0.001			0.01	0.016	0.014	0	0.029	3.64	0	0.004	0.272	0.449	0.428	0.267	0.257	0.063		
FeO	10.14	10.31	10.77	10.43	9.83	8.696	9.42	23.41	20.18	10.29	2.564	2.46	6.31	6.31	6.69	6.51	4.86	12.7	12.49	12.46
MnO	0.143	0.234	0.27	0.265	0.106	0.11	0.114	0.085	0.069	0.13	0.1	0.099	0.034	0.009	0.04	0.044	0.11	0.167	0.146	0.156
MgO	8.65	25.86	24.68	26.78	9.39	9.19	9.4	0.64	1.39	8.65	7.66	8.13	16.03	16.74	15.44	15.93	17.23	12.15	15.6	15.75
CaO	20.57	11.17	10.68	11.78	18.92	16.61	21.16	33.5	33.3	20.37	33.32	33.89	12.56	9.72	12.32	12.48	16.3	10.94	15.2	15.12
Na ₂ O	5.24	3.83	2.485	1.25	5.14	5.58	4.52	0.011	0.0237	4.18	3.426	3.04	1.88	1.928	1.914	1.94	0.986	3.4	3.48	3.47
K ₂ O	2.09	0.349	0.92	0.87	1.496	1.526	1.37	0.018	0.007	1.55	0.081	0.089	1.62	2.87	1.66	1.56	0.077	2.17	2.05	2.02
P ₂ O ₅	0.44	0.416	0.045	0.028	0.11	0.178	0.084	0	0	0.13	0	0	0	0	0	0		0.56	0.67	0.656
ppp								0.024	0.024		0.013	0.51	0.023	0.079	0	0.041	0.057			
S	1.3	0.69	0.28	0.28	3.94	3.64	1.44			3.64								4.64	2.5	2.5
Сумма	98.96	99.08	98.58	99.51	98.76	98.43	99.26	99.83	101.42	101.42	98.98	100.39	98.86	100.21	101.49	99.43	100.00	98.07	99.93	99.56

Таблица 3.3. Содержание редких элементов (ppm) в породах (val) и основных массах (om) мелилититов.

№ Обр	0014	0014	11097	11097	11073	11073	87_49	87_49	87_48	87_48	11512	11512	11511	11511	11515	11515	335A	336A	M6538	87_50	87_50	87_51	87_51	M2896
	2	2	3	4	7	8	9	9	9	9	5	5	11	11	6	6	20	20	30	10	10	13	13	30
	val	om	val	om	val	om	val	om	om	val	val	om	val	om	val	om	val	val	val	val	om	val	om	val
Y	25.7	70	50	29.2	12	19.2	8.14	13.23	40	20	12	30.5	11	16.3	15	30.9	36.28	38		0	0	20.21	7.1	38.5
La	132	148.8	125.3	211.2	210.3	60.1	43.53		46.9	23.8	192.5	207.8	211.4	202	191	218.5	126	128		48	53.1			156
Ce	172.3	223.5	179.5	322	323	178.4	110		79	40.3	302	304	350	436	411	350	280	283		77	88.2			291
Pr	19.3	20.6	19.6	28.8	29.4	16.1	12.53		7.65	4.22	27.8	26	32.8	48.65	44.9	32.7	34	34		7.02	7.9			31.4
Nd	60.8	64.8	64.3	88	90.2	61.6	48.93		26.2	15	90.2	77.8	109	177.4	164	108	141.2	142		22.3	25			112
Sm	12	12.4	13.2	18.3	19	10.6	7.45		5.96	3.5	19.5	15.9	23.6	22.84	21.2	22.8	25.62	25.9		4.69	5.37			17.4
Eu	0.67	0.98	3.26	4.27	4.72	3.15	2.1		1.84	0.087	4.53	4.85	2.45	6.12	5.72	4.58	7.21	7.35		1.21	1.8			5.67

Таблица 3.4 Составы оливинов (Ol – оливины, Krsh – кирштейнит; равн. – означает что доказана равновесность данного оливина с расплавом модельного состава данного образца) в мелилититах и рассчитанные миналы (Fo – форстеритовый La – ларнитовый, Fa – Фаялитовый).

№ Обр	Минерал		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сумма	Fo	Fa	La
0014	Ol	1	40.49	0.02	0.03		13.67	45.4	0.5		0		100.11	84.97	14.35	0.67
0014	Ol равн.	1	42.79	0.074	0.056	0.122	8.01	48.1	0.42	0.011	0.008	0.314	99.91	90.53	8.46	0.57
11073	Ol равн.	8	41.65	0.037	0.033	0.139	11.89	45.33	0.497	0.001	0	0.323	99.90	86.16	12.68	0.68
11073	Ol	1	46.89	1.709	0.108	0.117	7.85	42.44	0.258	0.022	0.13	0.337	99.86	87.05	9.03	0.38
11073	Ol	1	41.67	0.06	0.051	0.304	11.63	45.17	0.694	0.024	0.016	0.363	99.98	85.94	12.41	0.95
87_48	Ol	1	42.31	0.065	0.044	0.096	8.94	47.65	0.427	0	0	0.385	99.92	89.51	9.42	0.58
87_48	Ol	1	47.58	1.98	0.103	0.05	7.126	42.5	0.145	0	0.002	0.415	99.90	87.58	8.24	0.21
87_48	Ol	1	46.08	0.07	0.035	0.058	5.94	47.28	0.083	0	0	0.299	99.85	92.95	6.55	0.12
87_48	Ol	1	42.3	0.045	0.045	0.163	13.31	43.74	0.29	0.018	0.004	0.087	100.00	84.84	14.48	0.40
87_48	Ol	1	41.62	0.049	0.033	0.247	16.08	41.23	0.643	0.019	0.008	0.074	100.00	81.01	17.72	0.91
87_48	Krsh	1	37.32	0.51	0	0.047	27.65	0.31	34.12	0.022	0.008	0	99.99	0.77	38.42	60.74
87_48	Ol	1	46.35	2.165	0.078	0.073	7.84	42.68	0.153	0.024	0	0.442	99.81	86.53	8.92	0.22
87_48	Ol равн	8	48.79	0.68	0.101	0.065	3.489	46.09	0.081	0.065	0.01	0.494	99.87	95.21	4.04	0.12
87_49	Ol равн	8	47.73	0.454	0.04	0.081	6.54	44.33	0.201	0.016	0.024	0.358	99.77	91.62	7.58	0.30
87_49	Ol равн	8	42.13	0.063	0.044	0.17	8.45	48.27	0.395	0.017	0.005	0.35	99.89	90.09	8.85	0.53
87_49	Ol	1	41.18	0.047	0.019	0.147	12.81	45.32	0.297	0.019	0	0.151	99.99	85.70	13.59	0.40
87_49	Ol	1	42.1	0.078	0.015	0.246	13.09	43.98	0.319	0.027	0	0.13	99.99	84.97	14.19	0.44
87_49	Ol	1	41.4	0.045	0.012	0.278	14.74	42.89	0.57	0.028	0.006	0.008	99.98	82.91	15.98	0.79
87_49	Ol	1	49.38	0.82	0.09	0.071	10.18	38.5	0.433	0.028	0.06	0.334	99.90	84.62	12.55	0.68
87_49	Ol равн	8	41.93	0.036	0.034	0.125	7.841	49.17	0.378	0.028	0	0.324	99.87	90.91	8.13	0.50
87_49	Ol	1	41.9	0.032	0.012	0.254	12.65	44.65	0.27	0.032	0	0.185	99.99	85.56	13.60	0.37
87_49	Ol	1	46.19	1.57	0.08	0.085	14.63	36.2	0.463	0.036	0.103	0.582	99.94	77.98	17.68	0.72
87_49	Ol	1	41.44	0.049	0	0.201	13.9	43.79	0.286	0.142	0.002	0.178	99.99	84.21	14.99	0.40
87_50	Ol	1	41.21	0.051	0.003	0.261	14.55	42.17	0.884	0.03	0.004	0.047	99.21	82.46	15.96	1.24

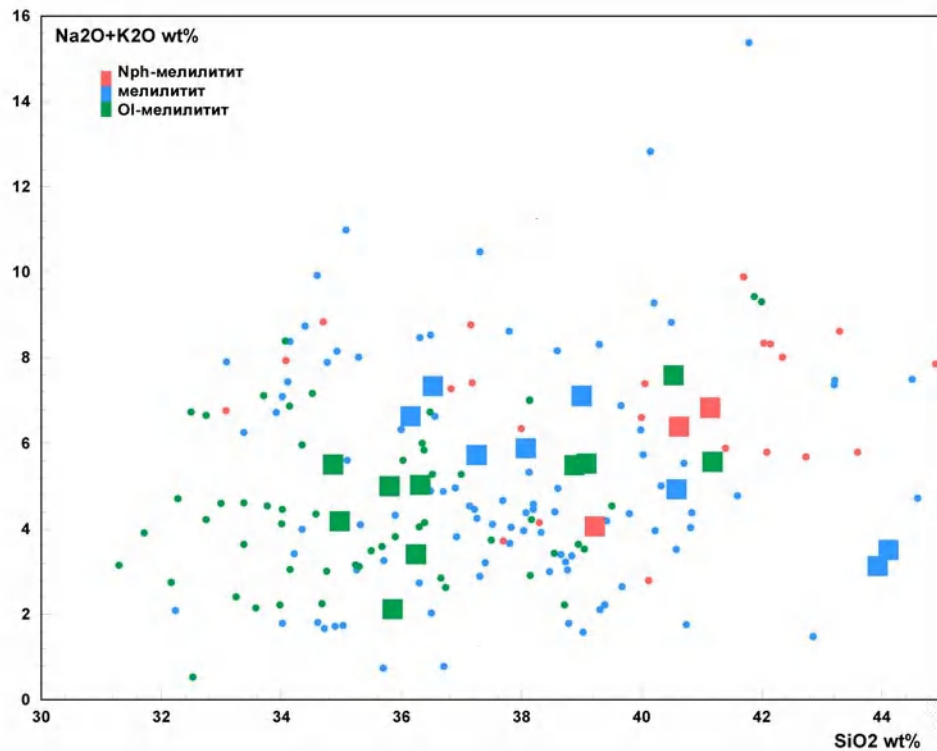


Рисунок 3.1. Составы вулканических пород [GEOROCK-database] – мелилититов (цветные точки) и изученные составы (большие квадраты). Цветом обозначены: зеленые – оливиновые мелилититы, голубые – мелилититы, красные – мелилитовые нефелиниты.

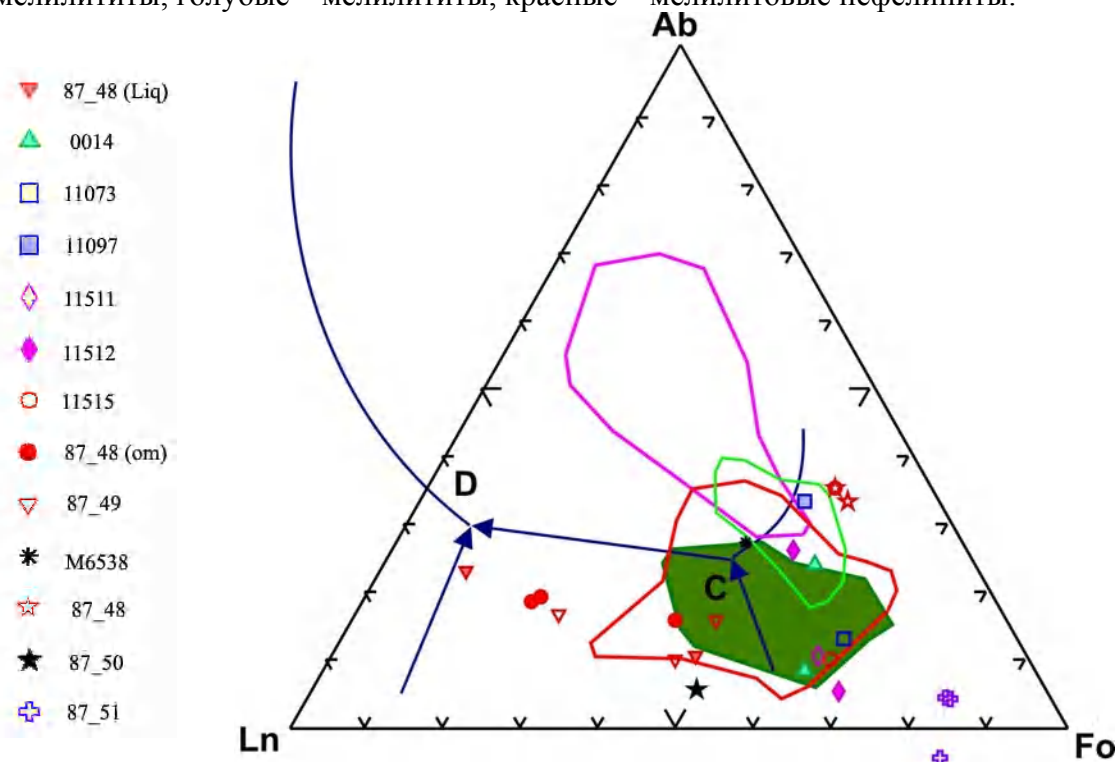


Рисунок 3.2. Состав исследованных мелилититов на диаграмме La-Ab-Fo [Peterson, 1989]. Цветные линии ограничивают поля – красное – мелилититы; светло-зеленое – оливиновые нефелиниты (меланефелиниты); темно-зеленое поле – оливиновые мелилититы. Изученные составы см легенду. Темно-синим цветом, указаны псевдо котектические линии и перетектическая линия реакции: D-C (3.1).

В точке С (Рис.3.2.) расплав насыщенный мелилитом и оливином начинает реагировать с образованием пироксена и в процессе исчерпания оливина движется в направлении к точки D Рис.3.2. В районе точки С проходит температурный барьер (Ab-Di перитектика), разделяющий мелилит-пироксеновые расплавы от нефелин-пироксеновых. Положение этой точки пока не очень определено (примерные температуры в модельных системах 1140°C). Принципиально важно, что в зависимости от условий и первичного состава расплава дифференциация может пойти по разным направлениям в сторону более высококальциевых и калиевых расплавов с волластонитом и мелилитом (точка D), или в сторону менее щелочных фоновитовых дериватов с полевошпатовым окончанием.

Интересно отметить, что исследованные африканские образцы располагаются справа от точки и следовательно фракционируют к фоновитовой эвтектики, тогда как образцы Маймеча-Котуйской провинции дают более щелочной и недосыщенный тренд.

Тренды фракционирования мелилитовых расплавов хорошо проявляются и на других разрезах. На Рис.3.3 представлена плоскость тетраэдра Ak-Di-Ne-Q. Состав рассчитан по [Thompson, 1987].

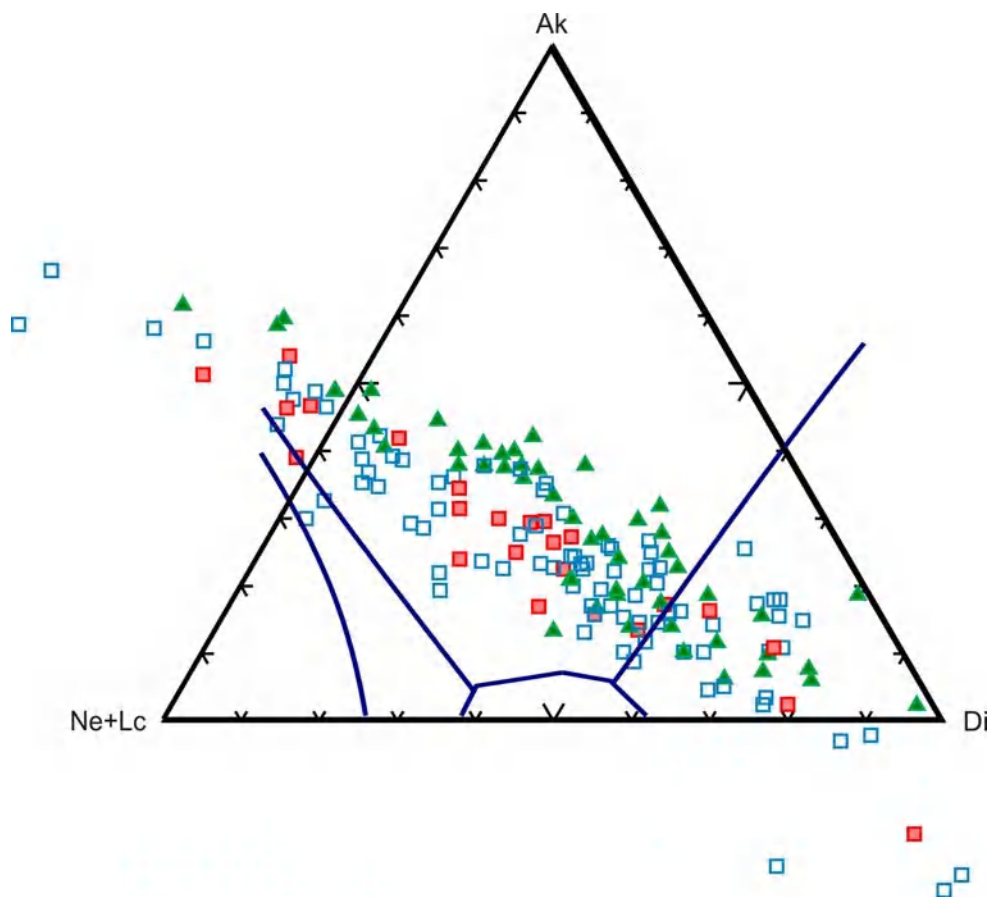


Рисунок 3.3. Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитаны на нормы по [Thompson, 1987]. Цветом обозначены: оливиновые мелилититы - зеленые треугольники; мелилититы - голубые не залитые квадраты; мелилитовые нефелиниты – красные квадраты. Синие линии - границы полей кристаллизации.

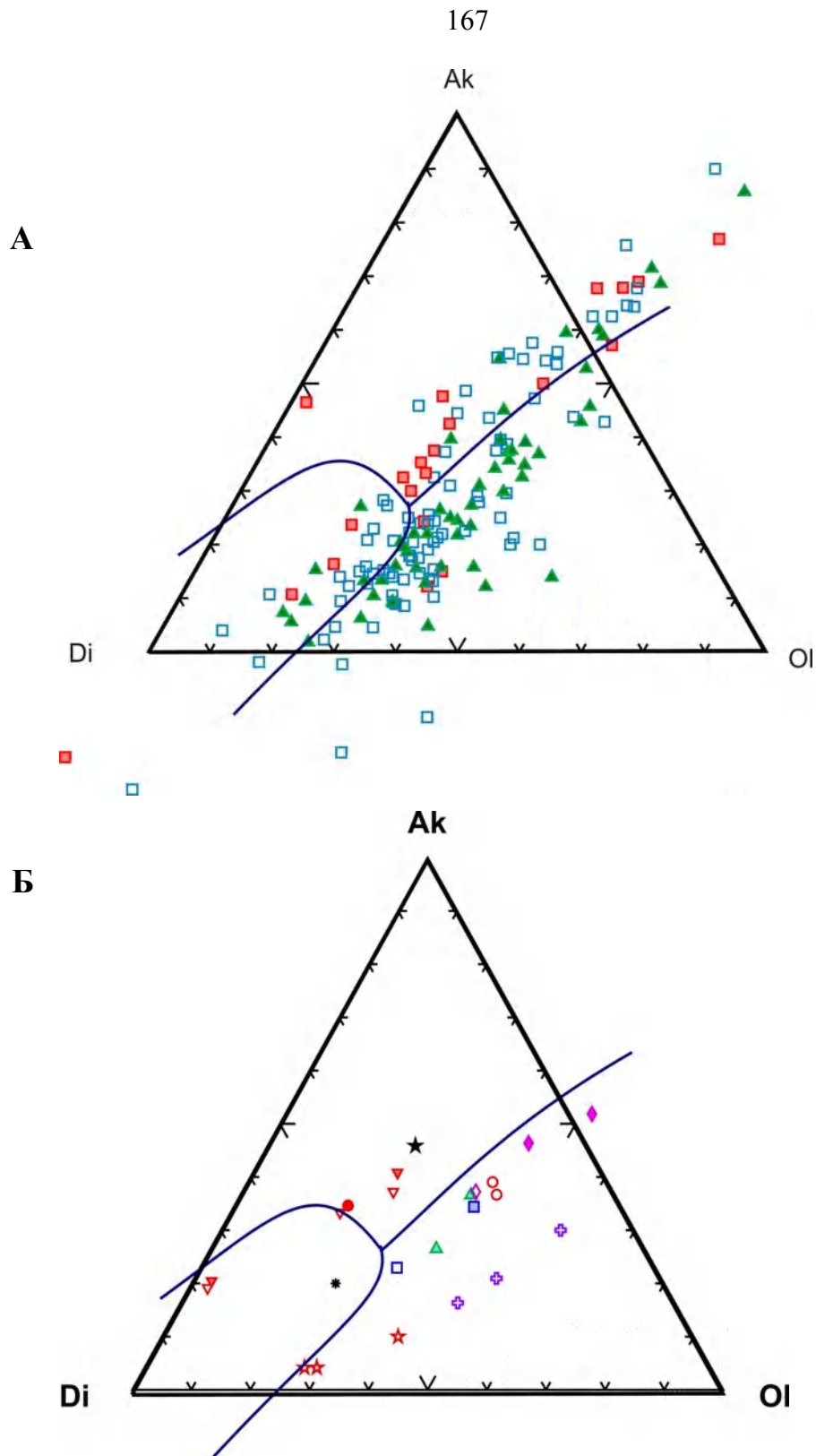


Рисунок 3.4. Составы вулканических пород [GEOROCK-database], рассчитанные на нормы по [Gee & Sack, 1988; BVSP, 1981] верхний рисунок **А**; исследованные составы - **Б**. Условные обозначения как на Рис.3.2-3.3.

На рисунке достаточно четко различаются тренды оливиновых разностей мелилититов (ближе к аккерманитовому углу) мелилититов (голубые не залитые квадраты) и мелилититовых нефелинитов – красные квадраты. Видно, что большинство составов располагается в поле

аккерманита, то есть они являются слабо дифференцированными первичными расплавами. Тренд фракционирования направлен к уменьшению мелилитового минала и возрастанию нормативного нефелина и лейцита. Часть составов при этом сдвигаются к диопсидовому углу (выходят за треугольник), а часть к нефелиновому.

На рисунке 3.4 представлена Ak-Di-Ol плоскость. Наглядно видно, что большинство точек вулканитов с повышенным содержанием магния располагается ниже линии Ak-Ol котектики. Тогда как более щелочные мелилититовые и нефелиновые составы, напротив, выше ее. Изученные составы, включая составы стекол в микровключениях оливина и мелилита, показывают, что даже в пределах одного образца возможно появления разных трендов. Для прояснения причин этого, пока данных недостаточно. Возможно, это связано с режимом летучих компонентов, или со сменой давления при поднятии к коровым магматическим камерам первичных магм.

Но определенный вывод по этим данным сделать можно. Эволюция мелилитсодержащих расплавов осуществлялась в относительно низкотемпературных условиях близко к котектике оливин -мелилит, при этом сильное изменение составов расплавов не сопровождалось значительным изменением температур. Судя по исследованным фазовым системам, разница температур между псевдо-эвтектическими точками составляла около 50-100 градусов. Следует подчеркнуть также что, несмотря на существенное изменение содержания нормативного нефелина (Рис.3.3), перетектический характер реакции (3.1) приводит к буферированию активности кремнезема в расплаве [Gee & Sack, 1988]. Это, в свою очередь, должно значительно уменьшить влияния изменения состава расплава на величину Kp редких элементов.

3.3. Геохимия редких элементов в мелилититах

Фракционирования редких элементов в мелилитовых сериях к настоящему времени рассмотрены в ограниченном круге работ. В классической работе по мелилититам Гавай [Clague & Frey, 1982] авторы указали на обогащенность мелилититов Ba, Th, LTR. Детальные данные по геохимии редких элементов в Африканских мелилититах [Герасимовский & Поляков, 1974] также указывают на обогащенность редкими элементами таких расплавов. Однако и эти и другие ранние работы не рассматривали фракционирование редких элементов в пределах единой серии. Это было сделано позднее для Маймеча-Котуйской провинции [Rass, 2008], Турьего мыса [Ivanikov et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Beard et al., 1998; Арзамасцев и др., 2009], Итальянской провинции [Stoppa & Sharygin, 2009], и в ряде других районов [Alibert et al., 1983; Janney et al., 2002; Foley et al., 2002]. Данные исследования указывают на обогащенность мелилитовых расплавов и наличие большого разброса в составах однотипных пород из разных мест.

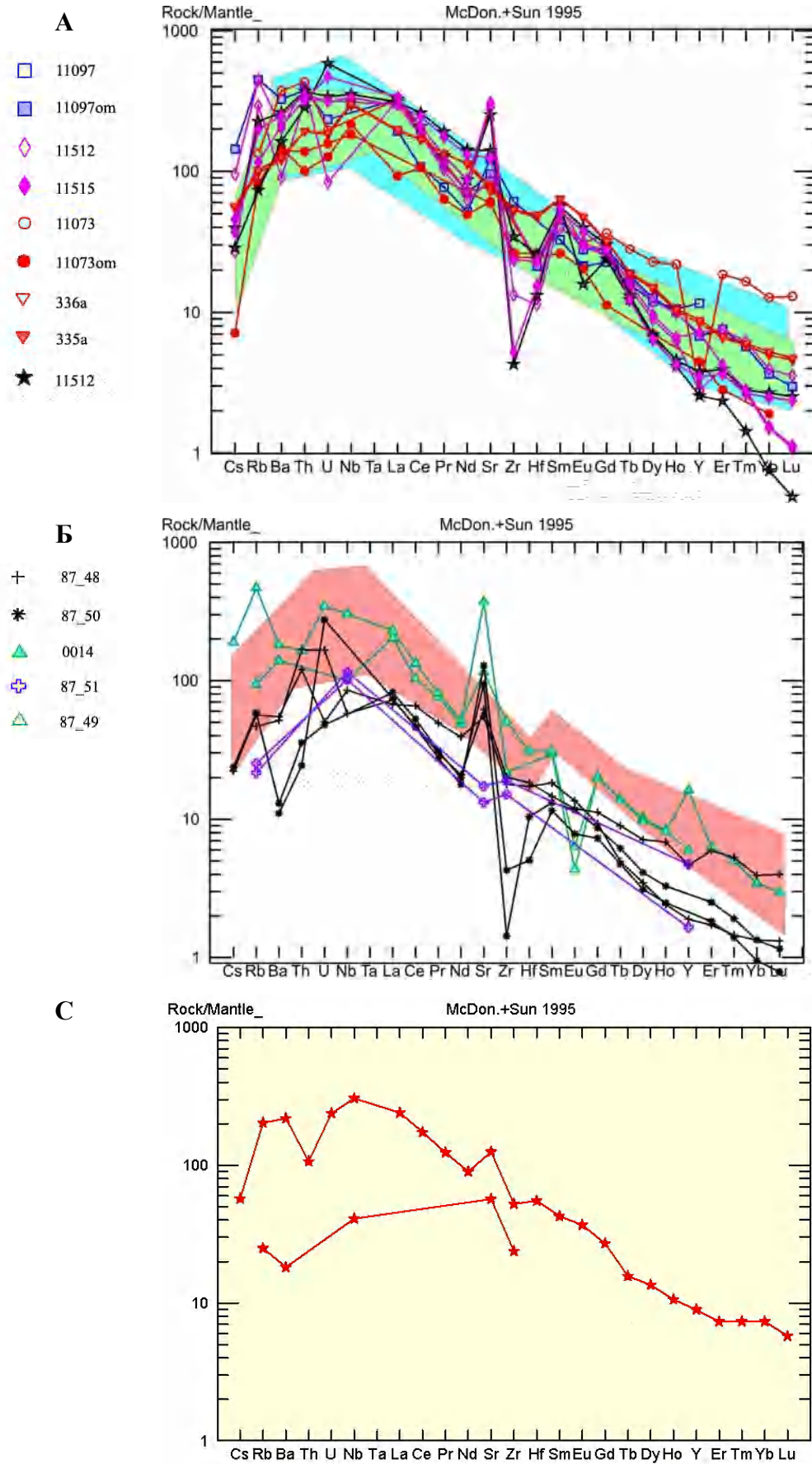


Рисунок 3.5. Составы нормализованные к примитивной мантии по [McDonough & Sun, 1995] мелилитсодержащих вулканических пород [GEOROCK-database] (закрашенные поля соответственно: голубое – мелилититы, зеленое – оливиновые мелилититы, розовое –

мелилитовые нефелиниты) и полученные данные по Африканским образцам (А), Маймеча-Котуйской провинции (Б) и Турьему мысу обр. М6538 (С) (номера образцов в легенде слева).

Сильно меняются и реперные отношения редких элементов, значительные вариации наблюдаются в мелилититах океанических островов. Особенно велики вариации концентраций редких элементов в мелилитовых нефелинитах. На рисунке 3.5 приведены нормализованные к мантийным значения содержания редких элементов по африканским образцам (Рис.3.5 А), образцам Маймеча-Котуйской провинции (Рис.3.5 Б), образцам с Турьего мыса (Рис.3.5 С).

На этом же рисунке приведены интервалы содержания редких элементов по литературным данным. Хотя данные в целом попадают в интервал содержания, но существуют геохимические аномалии, отличающие исследованные образцы. Для изученных образцов Маймеча-Котуйской провинции характерна отрицательная европиевая аномалия, они сильно обеднены барием и цирконием, часть образцов обеднена ниобием. В обеих группах образцов наблюдается пик по содержанию стронция, который незначителен для образца из Турьего мыса. Для Th/U отношения очень велики вариации в образцах из Сибири, и эти величины слабо меняются в мелилититах Африки. На рисунке 3.6 показано более детально изменение содержания редкоземельных элементов (нормализовано к хондритам).

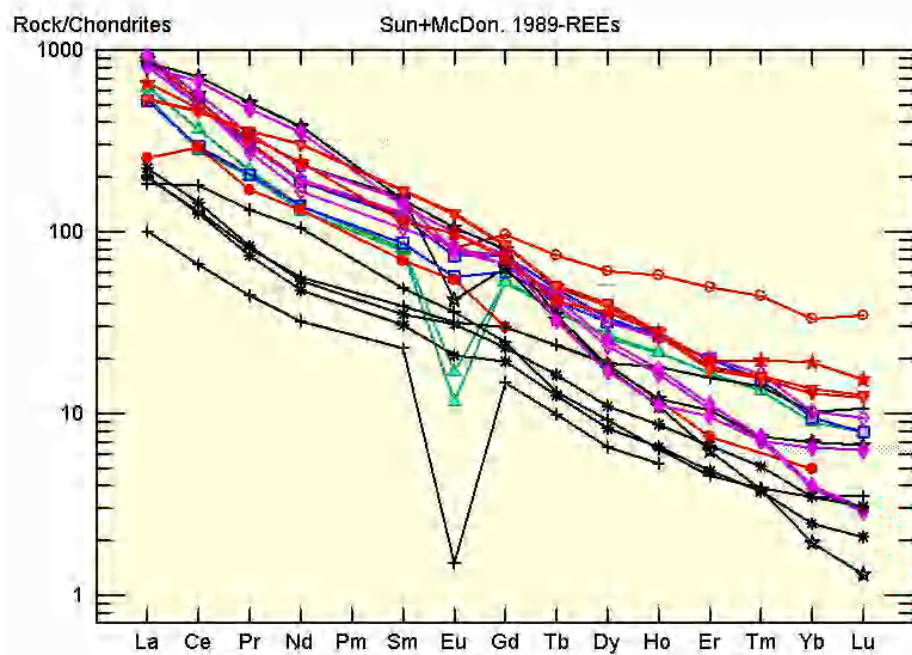


Рисунок 3.6. Составы исследованных пород нормализованные к хондритам по [Sun & McDonough, 1989] (легенда на рис. 3.5.).

Такие большие вариации содержания редких элементов и недостаток информации по геохимии мелилититов не позволяют пока однозначно выявить тренды фракционирования редких элементов в высокощелочных, богатых кальцием расплавах. При рассмотрении более широкого материала по геохимии вулканических серий оливиновых мелилититов выводы ряда

исследователей [Wilson et al., 1995; Peterson, 1989] о возрастании содержаний Zr, Rb, Nb, Sr, Ba выглядят не очень убедительно.

Однозначный ответ о закономерностях изменения содержаний при фракционировании в таких расплавах нуждается в дальнейших исследованиях и, прежде всего, в надежной оценке величин K_r для минералов, участвующих во фракционировании – оливина, пироксена, мелилита, нефелина, перовскита.

3.4. Коэффициенты распределения в природных мелилититах

Небольшие размеры минералов-вкрапленников не позволили в большинстве случаев воспользоваться методом отбора монофракций для оценки величин K_r [Asavin et., al 2012].. Поэтому удалось определить K_r только одной пары пироксен, оливин - основная масса для обр. 11073 (Табл. 3.4-3.6) и мелилит - основная масса для обр. 87_50 (Табл. 3.3-3.4).

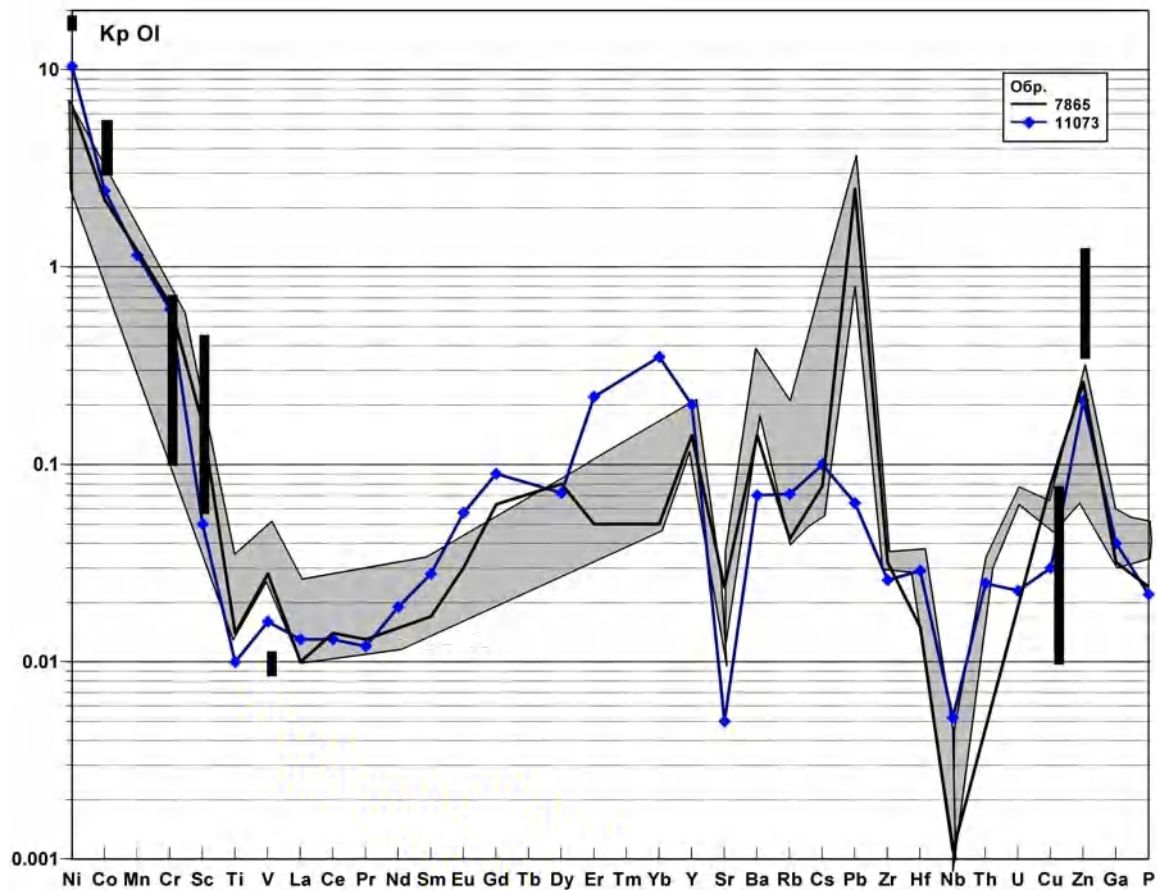


Рисунок 3.7. K_r оливина мелилитового нефелинита обр. 11073 (синие точки). Для сопоставления указаны интервалы вариации K_r в меймечитах (серое поле) и в пикрите (обр.7865), также приведены интервалы K_r оливина для мелилититов Кольского полуострова [Арзамасцев и др., 2009] – черные вертикальные линии.

Полученные величины K_r близки к значениям, рассчитанным для пикритовых расплавов. Отличием является более низкие величины K_r легких редкоземельных элементов и

более высокие Кр тяжелой подгруппы, ниже Кр Sr, Ba, Pb, Zr, Hf, Th, U – то есть элементов, на распределение которых особенно сильно влияет состав расплава. В то же время, для Ni Co Sc, Zn, Cu оцененные Кр в мелилитите значительно ниже, измеренных в работе [Арзамасцев и др., 2009], в турьяите Турьего Мыса и мелилитите Кайзерштуля. Это, по-видимому, объясняется более высокими температурами равновесия оливин-расплав (1300С), оцененными по Kd Fe-Mg.

Оценка равновесности оливиновых кристаллов из исследуемых пород подтверждает равновесность оливинов с относительным содержанием Fo-компонента > 85-86. Ряд анализов состава включений в оливиновых и мелилитовых вкрапленниках позволяет выявить равновесную высокотемпературную ассоциацию. Температуры равновесия около 1400 °С, содержание магния в расплаве на уровне 7-9%. Интересно, что величины Kd Fe-Mg очень низкие (<0.2), что соответствует установленной зависимости [Gee & Sack, 1988] Kd от состава расплава (Рис.3.8).

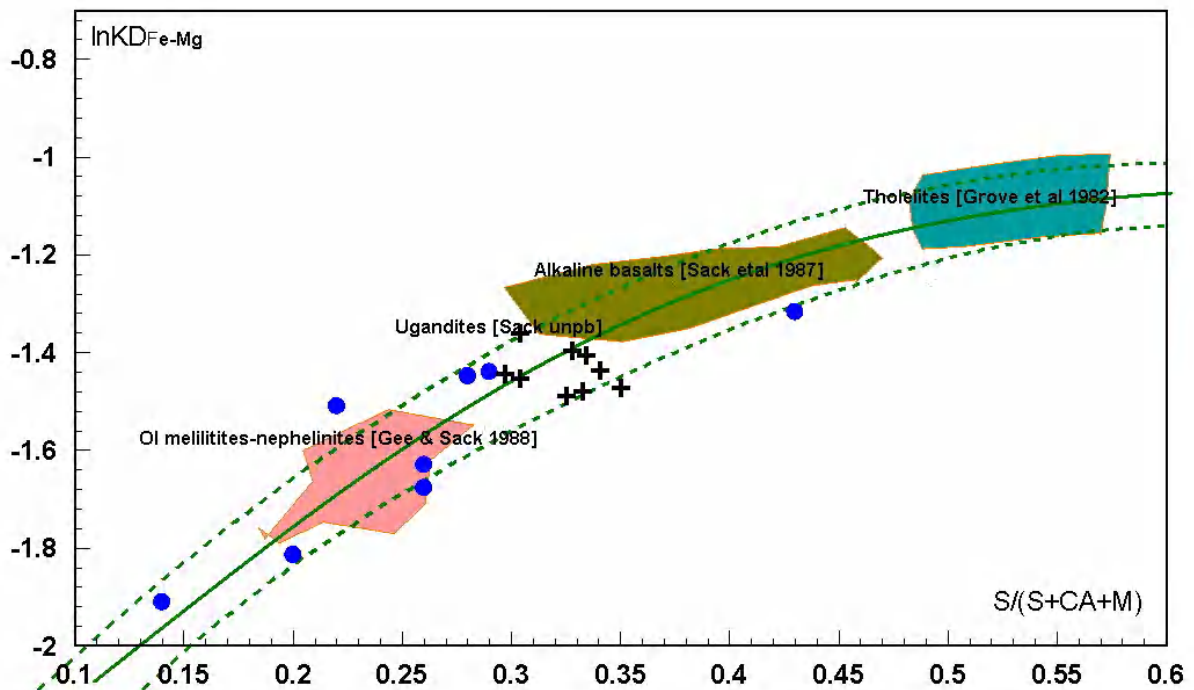


Рисунок 3.8. Kd оливина на диаграмме [Gee & Sack, 1988]. Полученные данные синие точки. Зеленая сплошная линия показывает усредненное положение равновесий оливин-расплав, полученных в экспериментах со щелочными расплавами.

Широкий интервал (1400-1050 С) температур кристаллизации оливина указывает на длительную историю эволюции мелилитовых расплавов, но основное фракционирование проходило при относительно невысоких температурах 1200-1050 в узком температурном интервале. Наряду с обычными оливинами в обр. 87_48 был обнаружен высоко кальциевый- и высоко железистый – кирштейнит (см. табл. 3.4). Расчет температур равновесия и оценка выполнены по методике изложенной во второй главе данной работы и представлены в табл.3.5.

Таблица 3.5 расчет температур равновесия оливин-расплав по методике, рассмотренной во второй главе (см. стр. 119).

Примеч.	Sample	TC	fH ₂ O	Ol fish	kd	Kd _{calc}	err	lnfO ₂	Ol-		расплав		Магнезиальность	
									FeO	MgO	FeO	MgO	Liq	Ol-
om	0014	1100	0	high	0.16	0.16	3.40	-11.76	8.01	48.10	12.70	12.15	0.63	0.91
om	11073	1300	2	high	0.22	0.22	0.28	-9.60	7.85	42.44	13.58	16.11	0.68	0.91
om	87_48	1450	0	low	0.40	0.24	-158.8	-7.98	3.49	46.09	2.56	8.13	0.85	0.93
Liq	87_48	1200	0	high	0.27	0.27	-1.55	-10.68	3.49	46.09	4.86	17.23	0.86	0.96
om	87_48	1450	0	high	0.24	0.23	-3.91	-7.98	3.49	46.09	2.46	7.66	0.85	0.96
Liq 3-4a	87_48	1100	0	high	0.19	0.20	1.93	-11.76	3.49	46.09	6.31	16.03	0.82	0.96
Liq 5-6a	87_48	1040	0	high	0.19	0.19	0.49	-12.41	3.49	46.09	6.51	15.93	0.81	0.96
om	87_49	1420	2	low	0.15	0.16	13.35	-8.31	7.84	49.17	9.42	9.40	0.64	0.92
om	87_49	1430	3	low	0.18	0.17	-6.82	-8.20	8.45	48.27	9.42	9.40	0.64	0.91
om	87_49	1380	0	high	0.15	0.15	-1.05	-8.74	6.54	44.33	9.42	9.40	0.64	0.92

На Рис.3.9 представлены составы оливинов в координатах основных минералов, видно, что они перекрываются для разных пород и имеют большой разброс. Это достаточно характерно для оливинов из мелилититов [Moore, 1988] и определяется сложной историей эволюции этих расплавов. Рассмотреть вариации Кр оливина на имеющемся материале не представляется возможным из-за недостаточной представительности коллекции и ограниченного числа анализов. Однако, на примере Ni и Mn можно хотя бы качественно оценить порядок вариаций Кр оливина в мелилититовых расплавах.

Мы использовали пары, удовлетворяющие критерию равновесности по величине Kd и микронзондовые данные по содержанию этих элементов в оливине и расплаве.

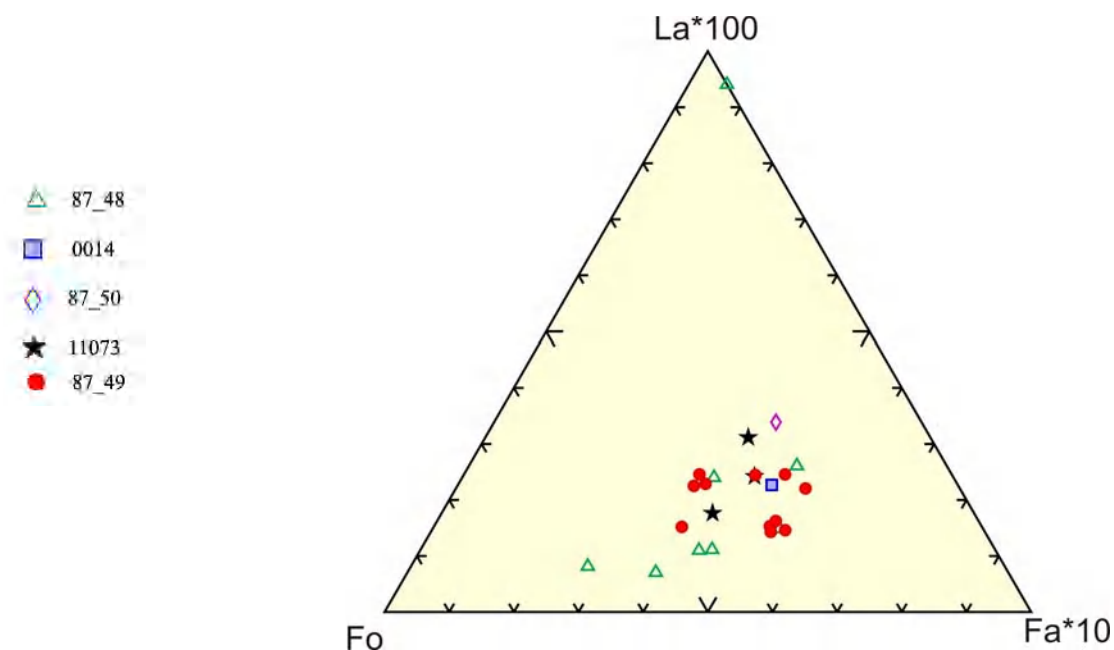


Рисунок 3.9. Составы оливина на диаграмме Fo-La-Fa. Кирштейнитовый состав располагается на стороне La-Fa.

Как видно из рисунков, при значительном фракционировании, когда концентрации в расплаве никеля менее 200 ppm, наблюдаются очень большие вариации Кр Ni, Mn. Для марганца это тем более существенно, что значения Кр становятся больше 1, что определяет дальнейшее поведение этого элемента. Вероятно, на ранних этапах вариации менее значительны (для Ni интервал 6-15).

Большой интерес представляют собой полученные данные по Кр мелилита (Табл. 3.6.).

Таблица 3.6. Содержание редких элементов (в ppm) в минералах и рассчитанные Кр по данным ИМС(обр. 11073) и INNA (обр. 87_48) [Asavin et., al 2012].

N обр.	87_48		11073				
	Mell		Срх		Ol		
Минерал	Конц.	Кр	Кр	Конц.	Кр	Кр	Конц.
Y	20	0.5				0.2	3.84
La	82.2	1.75	0.009	1.92		0.013	0.78
Ce	130	1.65	0.015	4.99		0.013	2.32
Pr	14.5	1.89	0.026	0.74		0.012	0.19
Nd	50	1.91	0.044	3.85		0.019	1.17
Sm	11.7	1.96	0.07	1.29		0.028	0.3
Eu	1.5	0.82	0.033	0.14		0.057	0.18
Gd	8.7	1.42	0.101	1.54		0.09	0.55
Tb	0.96	1.08	0.116	0.21			
Dy	4.2	0.875	0.133	1.13		0.072	0.34
Ho	0.69	0.68	0.147	0.22		0	
Er			0.173	0.57		0.22	0.27
Tm			0.189	0.074			
Yb			0.236	0.38		0.35	0.29
Lu			0.275	0.055			
Rb	20	0.71				0.071	3.51
Cs			1.73	0.26		0.1	0.02
Sr	8800	3.26	0.87	1060		0.005	5.9
Ba			0.247	240		0.07	65.1
Sc			0.077	1.7		0.05	1.15
Cr			0.037	5.61		0.61	91.5
Co			0.743	26	2.44	2.44	85.4
Ni			0.984	60	10.43	10.43	636
V						0.016	3.09
Th			0.053	0.42		0.025	0.2
U			0.136	0.35		0.023	0.06
Zr	212	0.59				0.026	6.7
Hf			0.04	0.28		0.029	0.2
Pb	120	1.09				0.064	0.99
Nb	120	1				0.005	0.74
Zn						0.21	19.8
Cu						0.03	5.61

Информации по величинам Кр этого минерала в природных расплавах крайне мало. Это связано с особенностями его кристаллизации – в вулканитах он не образует крупных ксенокристаллов - вкрапленников, обычно это крупные лейсты, и отделить расплав (основную

массу) от фенокристаллов очень сложно. Полученные данные и имеющиеся литературные величины Кр мелилита в природных расплавах представлены на Рис.3.11. Данные соответствуют самым большим величинам Кр. Они сопоставимы с Кр редкоземельных элементов из угандита [Onuma et al., 1981], и к ним приближается величина Кр из мелилититовых лаппилей [Stoppa et al., 2009]. Интересно также отрицательная аномалия Кр – Eu и положительная Rb. Высокий уровень величин Кр изученного образца проявляется в значительно превышающем единицу Кр – Sr и высоким Кр Pb.

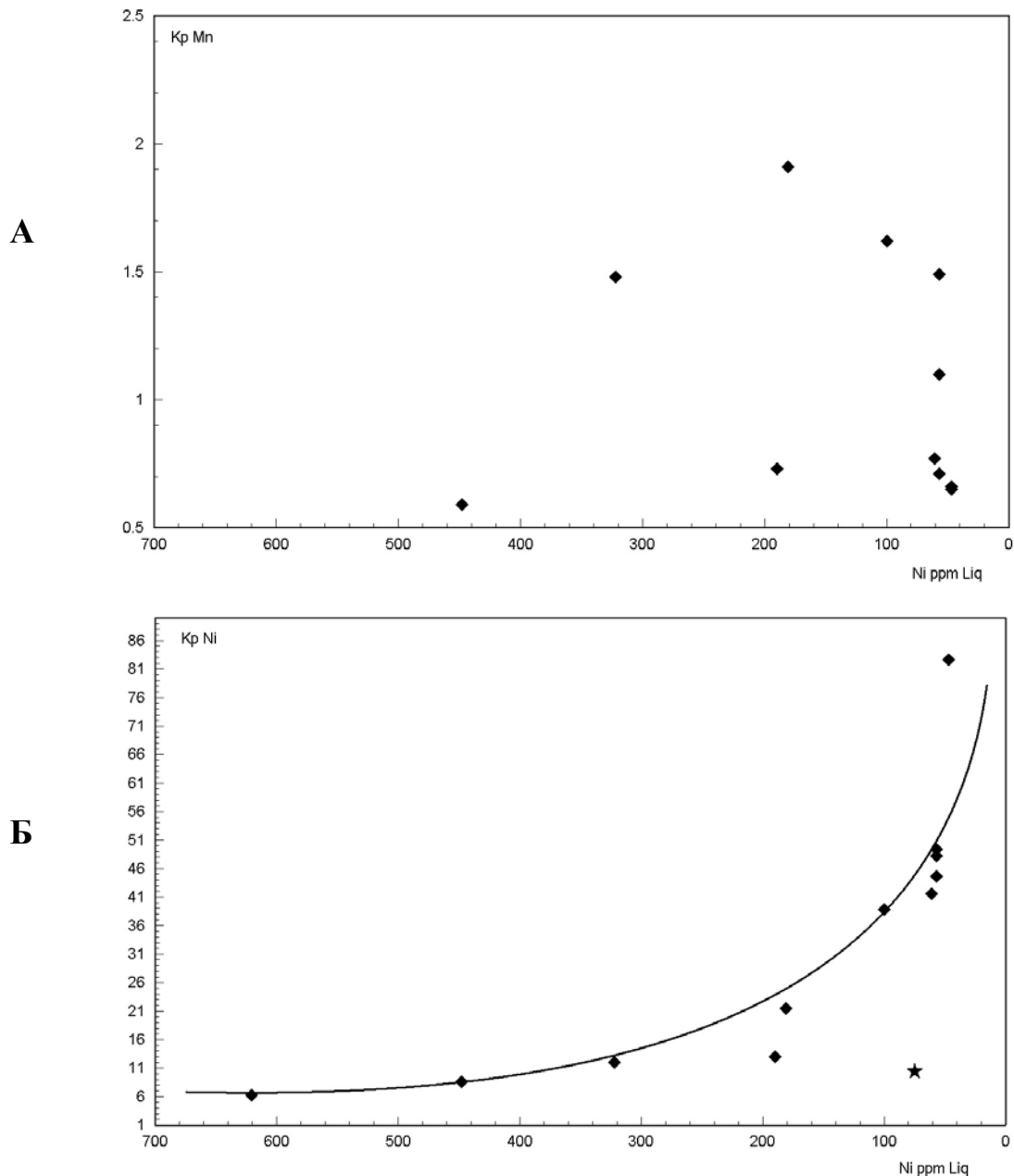


Рисунок 3.10. Вариации Кр оливина Mn (А) и Ni (Б) в исследованных вулканитах. Звездочкой отмечена пара оливин-расплав, в которой оценены Кр редких элементов из обр.11073.

По этим характеристикам образец близок турьяиту, изученному в работе [Arzamastsev et al., 2009]. Интересно отметить достаточно высокие (хотя и <1) величины Кр – Co, Ni, Zr, велика

разница между Кр Th и U. Косвенное подтверждение возможности существования высоких значений Кр мелилита для редких элементов группы железа и некоторых литофильных элементов являются данные Питибона [Petibon, 1999]. В этой работе были получены высокие Кр (Th 0.52, Hf 0.11, Y 0.37) для равновесия мелилит - карбонатитовый расплав.

Таблица 3.7 Составы (вес. %) пироксенов и мелилитов из обр. мелилитита 87_48. (Мелилиты пересчитаны на 5 катионов и 7 кислорода xAk –аккерманит, xGe – геленит, xNaGe – натровый мелилит, xFeAk –железистый аккерманит)

Минерал N обр.	Клинопироксен (Cpx)				Мелилит (Mell)				
	11073	87 48							
SiO ₂	51.5	39.04	38.49	37.87	38.96	44.97	45.06	44.23	44.59
TiO ₂	1.5	0.06	0.09	0.04	0.10	0.00	0.03	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	3.5	14.85	11.71	16.98	16.59	8.34	8.35	8.59	8.08
FeO	4.51	5.70	13.71	3.91	4.37	1.66	2.60	2.69	2.37
MnO	0.1	0.01	0.12	0.07	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04
MgO	15.5	3.74	0.21	3.84	3.47	8.27	7.61	7.70	7.98
CaO	23.5	36.48	35.56	37.00	36.38	33.25	32.91	33.31	33.61
Na ₂ O	0.5	0.04	0.04	0.08	0.06	3.39	3.33	3.34	3.27
K ₂ O		0.03	0.03	0.18	0.00	0.04	0.08	0.09	0.07
NiO		0.026	0.028	0.041	0	0.03	0	0	0
Total	100.6	100.57	101.35	100.33	100.41	100.09	100.25	100.24	100.22
xAk						59.9	55.5	54.9	58.5
xGe						8.5	8.9	9.6	8.3
xNaGe						34.3	34.1	33.8	32.9
xFeAk						7.3	11.5	11.8	10.3
Сумма катионов						5.2	5.2	5.2	5.2

В настоящее время сложно оценить степень равновесности мелилита с расплавом и температур его кристаллизации. Имеющиеся попытки использовать для этой цели макросоставы мелилита и расплава пока были не слишком удачными [Velde & Yoder, 1976; Кригман и др., 1995; Veksler et al., 1998; Beckett & Stolper, 2000]. Многокомпонентность структуры мелилита, сильная зависимость состава мелилита от состава расплава и слабая зависимость от температуры, наличие перитектических реакций в мелилитовых расплавах усложняют вывод уравнения, описывающего равновесие мелилит-расплав.

Вместе с тем, форма кристаллов мелилита (крупные лейсты), сходство состава мелилита в однотипных породах, все это говорит о том, что мелилит относится к равновесной фазовой ассоциации. Приведенные в табл. 3.7 анализы мелилита попадают в область наиболее распространенных составов мелилитов из вулканических пород. Вслед за указанными авторами можно полагать, что мелилит был в равновесии с расплавом основной массы.

Из рисунка 3.12 видно, что в пределах каждой вулканической серии состав мелилита меняется закономерно – возрастает содержание натрового и железистого миналов. Изменение

макро состава мелилита приведет к изменению величин K_r и возрастанию вариации K_r в однотипных расплавах.

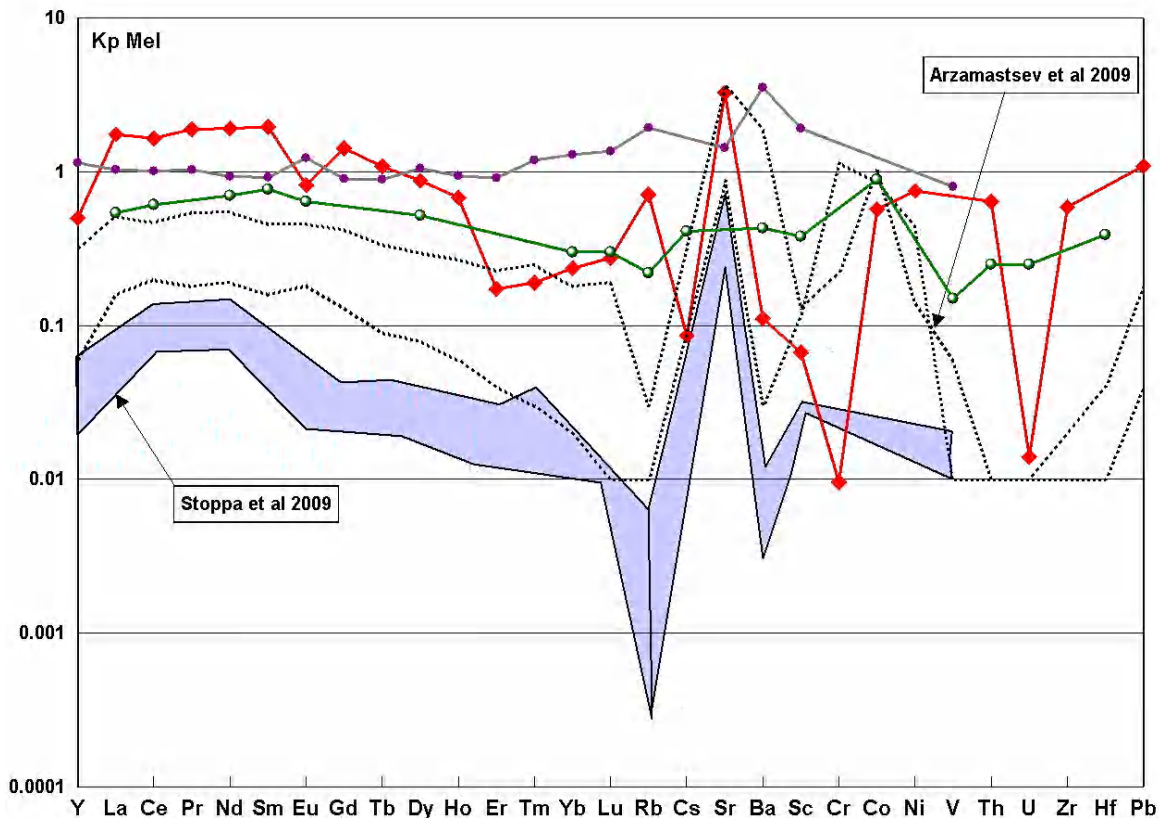


Рисунок 3.11. K_r мелилита, оцененные для обр.87_48 (красная линия) и литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – серое поле - это интервал значений K_r для мелилитовых нефелинитов, и фиолетовая линия с точками – оценка K_r мелилита для мелилитовых лапиллий с карбонатом; [Arzamastsev et al., 2009] – точечные черные линии (два состава для турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль); – зеленая линия с круглыми точками- величина K_r в угандите из Заира [Onuma et al., 1981].

Дальнейшие исследования равновесий мелилит-расплав и распределения редких элементов позволит выявить факторы, влияющие на величину K_r и природные закономерности вариаций этих величин. Однако, в целом, очевидно, что сейчас информации по данному типу равновесий недостаточно даже для качественной оценки величин K_r мелилита, и на сегодня невозможно оценить вариаций K_r редких элементов для мелилита в природных расплавах.

Составы пироксенов в мелилититах разнообразны, отличаются повышенным содержанием алюминия (особенно в дифференцированных разностях) и кальция. Несмотря на высокое содержание щелочей в расплавах, доля акмитового минала в пироксенах невелика.

Из-за этого в исследованных пироксенах очень высока доля кальциево-алюминиевых миналов – Чермака и Эскола. К сожалению, не удалось оценить K_r в этих образцах из-за сложностей с отборкой монофракции. При расчете равновесности пироксенов по величине коэффициента сокристаллизации железа-магния K_d оказалось, что ни один из модельных

составов расплава (основная масса или составы стекол из микровключений) не является равновесным с пироксеном.

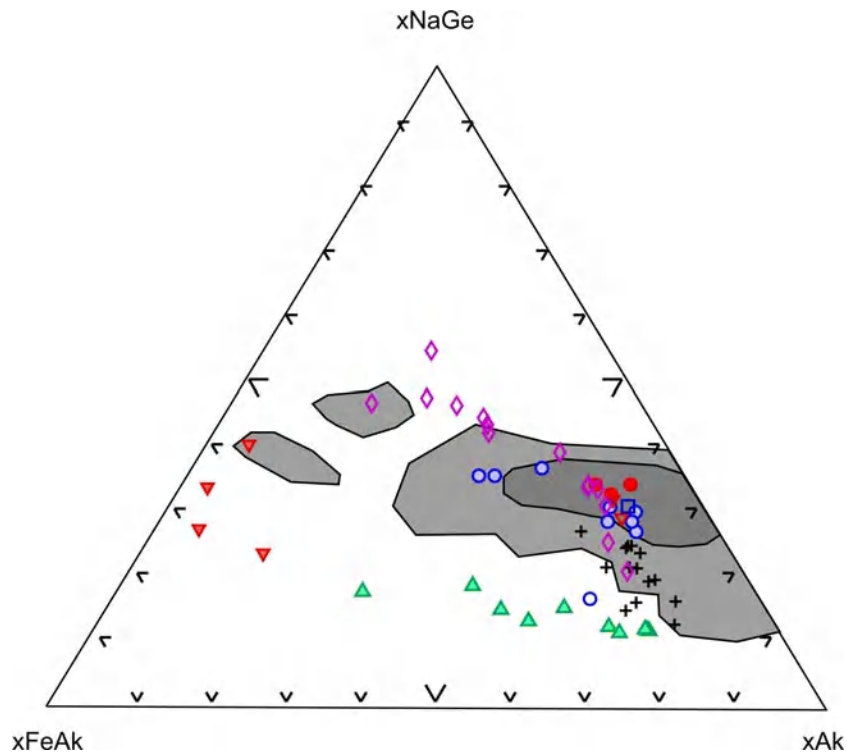


Рисунок 3.12. Вариации состава мелилитов из обр. 87_48 (красные точки) на диаграмме железистый акерманит (xFeAk) – натровый мелилит (xNaGe) – акерманит (xAk). Серые поля различной интенсивности соответствуют составу мелилитов и мелилитосодержащих вулканитов по [Velde & Yoder, 1977]. Диаграмма дополнена литературными данными:

Зеленые треугольники – лейцитовые мелилититы Италии [Melluso et al., 2003]

Синие незалитые квадраты – мелилиты из лампроитов Антарктиды [Foley et al., 2002]

Серый залитый квадрат – турьяиты Турьего мыса [Ivanikov et al., 1998]

Фиолетовые незалитые ромбы – камофугиты Олдоньи-Ленгае [Wiedenmann et al., 2010]

Крестики – мелилиты из эксперимента по плавлению турьяита [Кригман и др., 1995]

Красные залитые треугольники – камафугиты Италии [Stoppa & Sharygin, 2009]

Голубые незалитые точки – лейцитовые мелилититы Италии [Di Battistini et al., 2001]

Голубые залитые точки – эксперимента по плавлению оливинового мелилитита [Gee & Sack, 1988]

Равновесные величины K_d составляют 0.25-0.3 [Nimis & Ulmer, 1998; Putirka et al., 2003], а рассчитанные для образца 87_48 K_d значительно больше 1 (1.2-5.6), а один из наиболее железистых составов равен 63 (т.е. крайне далеки от равновесных).

Величина K_d оливина для мелилитового нефелинита в обр. 11073, напротив, соответствует равновесной – 0.27.

Расчет по геотермометру пироксен-расплав [Putirka et al., 2003; Putirka, 2008] позволил оценить температуру и давление кристаллизации пироксена в расплаве мелилитового нефелинита - соответственно 1150°C и 12 кбар (Табл. 3.7). Температура отвечает мелилит - пироксеновой перитектике, хотя давление намного выше ожидаемого для формирования мелилитового нефелинита.

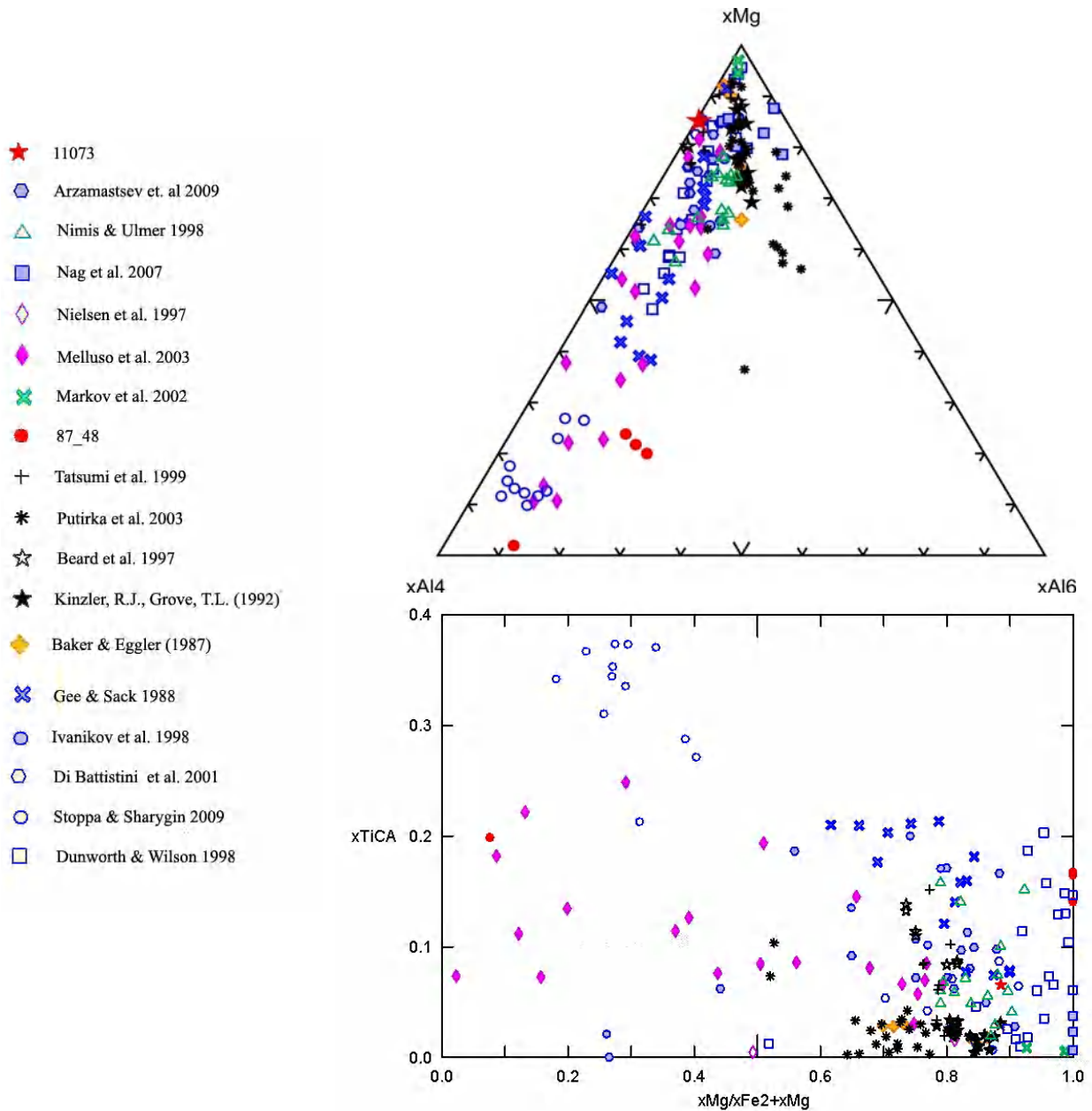


Рисунок 3.13. Составы пироксенов, оцененные для обр.87_48 (красные точки) и для обр. 11073 (красная звездочка). Остальное - литературные данные (см. легенда). Содержания компонентов на треугольниках – x_{Ca} , x_{Mg} и т.д. в формульных количествах и в долях миналов: – x_{DiHd} – диопсид-геденбергитовый минал, x_{ChRM} – Чермака, x_{CaESC} – кальциевый Эскол, x_{TiCa} – титан кальциевый минал.

Неравновесность пироксенов в образце 87_48, по-видимому, связана с реакцией (3.1) и заключается в недостаточно высокой скорости ее скорости, из-за чего пироксен не успевает раствориться, оставаясь в расплаве в виде неравновесных кристаллов. Интересно отметить, что в работе Арзамасцева и др. детальное исследование показало наличие трех генераций пироксена различного состава, что также свидетельствует о сложном пути эволюции данного минерала [Арзамасцев и др., 2009].

Таблица 3.8. Расчет формульных единиц и миналов пироксенов из мелилититов и их параметров кристаллизации.

N обр.	Формула минала	11073	87_48	87_48	87_48	87_48
xSi		1.8300	1.4485	1.3945	1.4376	1.4386
xAl ^{IV}		0.1316	0.4544	0.5245	0.4954	0.4816
xAl ^{VI}		0.0147	0.0620	0.2042	0.2188	0.1571
xAl		0.1463	0.5164	0.7287	0.7142	0.6387
xFe		0.1446	0.5489	0.1734	0.1955	0.2533
xFe ²⁺		0.1044	0.1366	0.0000	0.0000	0.0000
xFe ³⁺		0.0403	0.4123	0.1734	0.1955	0.2533
xTi		0.0393	0.0024	0.0011	0.0027	0.0016
xCr		0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0004
xMg		0.8057	0.0114	0.2026	0.1847	0.1976
xCa		0.8779	1.3675	1.4029	1.3917	1.3851
xNa		0.0338	0.0028	0.0058	0.0043	0.0030
xK		0.0810	0.0014	0.0080	0.0000	0.0015
Сумма катионов		3.96	3.90	3.92	3.93	3.92
xCaESC	Ca(Fe ³⁺) ₂ SiO ₆	0.0	49.6	22.9	26.1	32.3
xJD	NaAlSi ₂ O ₆	1.5	0.5	1.8	0.6	0.6
xAE	Na(Fe ³⁺)Si ₂ O ₆	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0
xTiCA	CaTiAl ₂ O ₆	6.7	23.9	22.0	18.7	21.0
xChRM	CaAl ₂ SiO ₆	0.0	7.0	25.1	28.6	19.5
xENFS	(Mg,Fe)SiO ₃	5.1	1.3	1.4	1.4	1.4
xDIHD	Ca(Mg,Fe)SiO ₆	82.6	17.8	26.7	24.6	25.2
KD Fe-Mg		0.27	63	4.6	5.6	1.2
Расчетная TC	Модель Putirka et al., 2003-2008	1150				
Расчетное давление кбар	Модель Putirka et al., 2003-2008	12				
Расчетный объем ячейки Å ³	Модель Nimis & Ulmer, 1998	458				
Расчетный объем M1 поз Å ³	Модель Nimis & Ulmer, 1998	12.4				

Расчет составов пироксенов (Табл.3.8) выполнен для 6 атомов кислорода по алгоритму изложенному в работе [Spilde & Papike, 1996; Nimis & Ulmer, 1998]. Этот алгоритм несколько отличается (по хромистому миналу) от рекомендованного в классификации пироксенов [Morimoto et al., 1988], но из-за незначительного содержания калия и хрома в исследованных образцах эта разница не существенна. При использовании геобарометров Нимеца и Ульмера и Путирки расчет миналов также отличается [Nimis & Ulmer, 1998; Nimis, 1999; Putirka et al., 2003; Putirka, 2008].

В табл.3.8 приведены результаты более простой системы расчета миналов Путирки, где кальциево-железо-магниевые миналы объединены в два минала диопсид-геденбергит и энстатит-ферросилит.

Расчет по геотермометрам тестировался на основе данных экспериментальных работ [Baker & Eggler, 1987; Kinzler & Grove, 1992; Nimis & Ulmer, 1998; Bartels et al., 1991; Putirka et al., 2003]. Результаты тестирования представлены на Рис. 3.14-3.15.

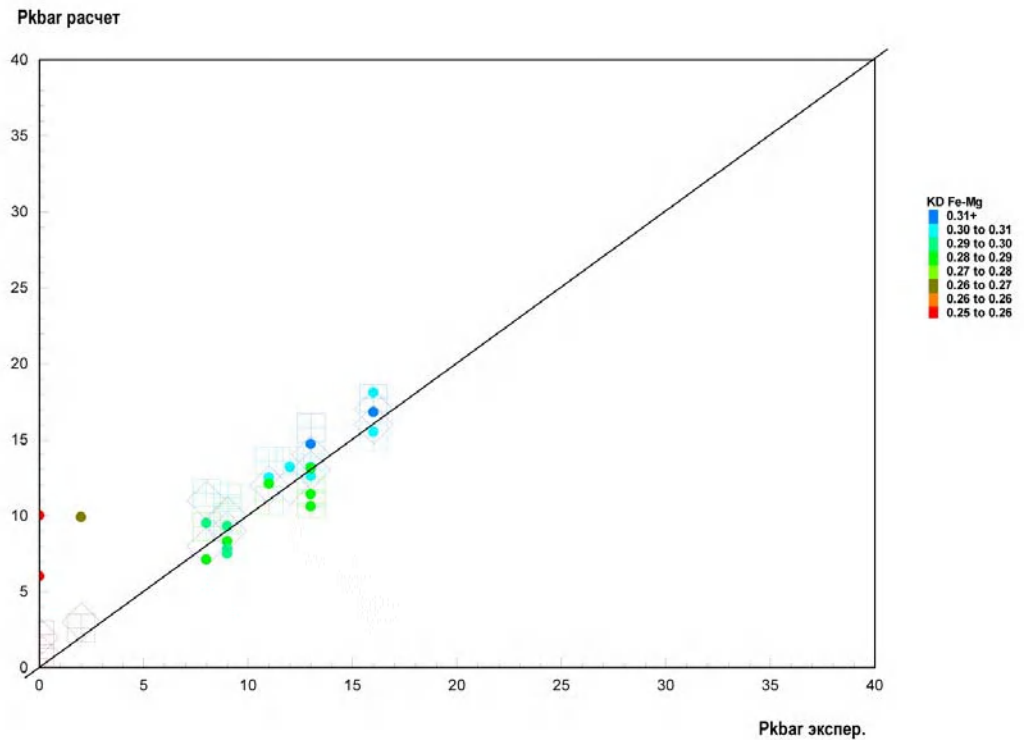


Рисунок 3.14. Расчет давления по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе Путирки, контурные знаки - результат расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003] (квадраты) и [Putirka, 2008] (ромбы). Цвет точек меняется в зависимости от величины Kd – см. легенда справа.

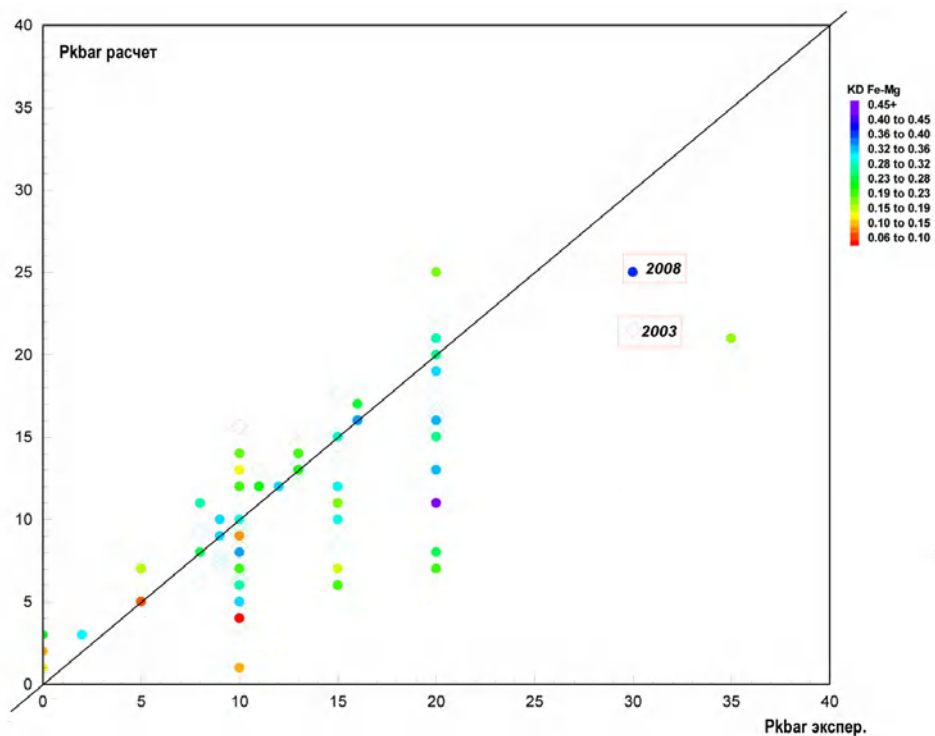


Рисунок 3.15. Расчет давления по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе [Putirka, 2008], контурные точки - результат расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003] Список использованных для расчета данных см. в тексте.

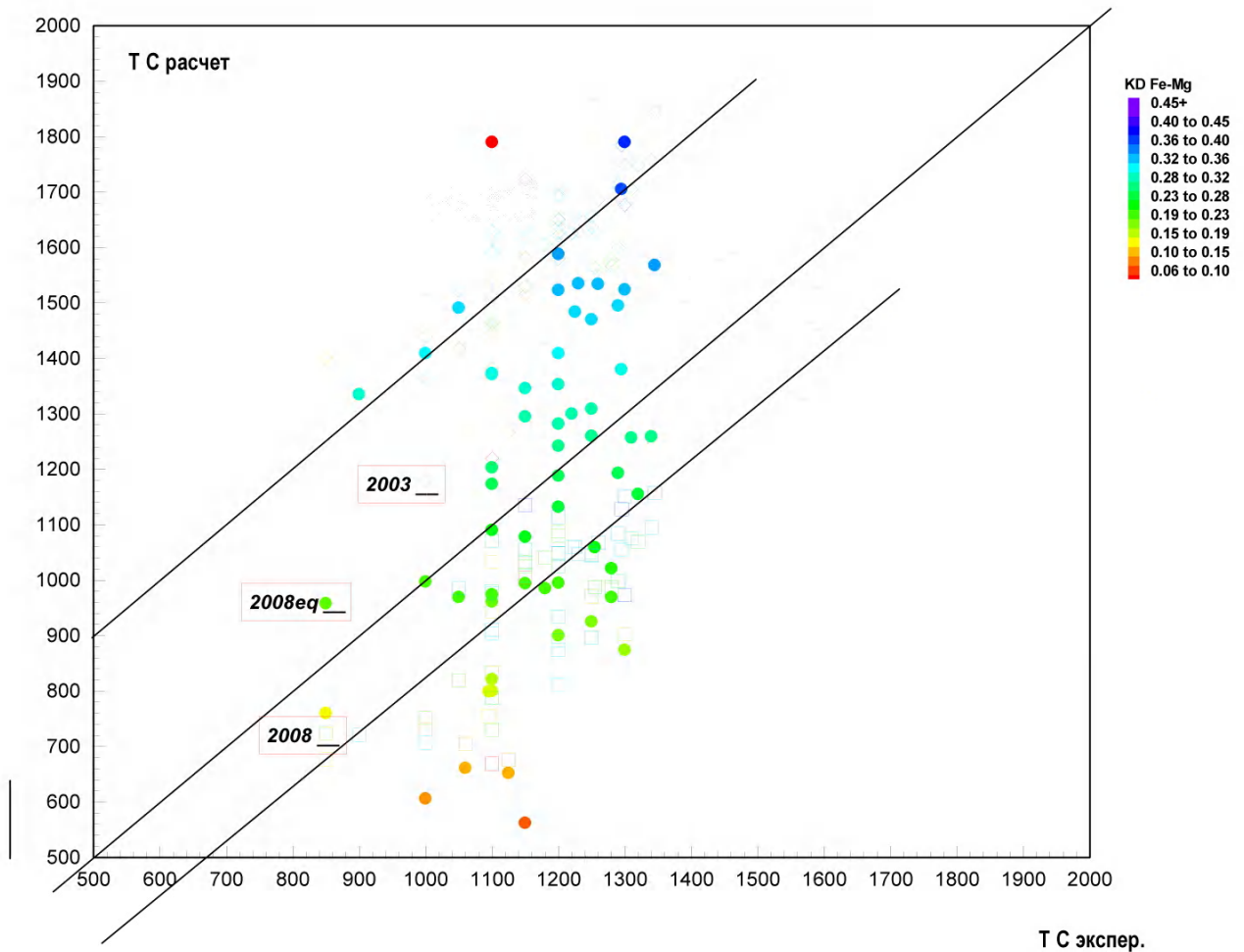


Рисунок 3.16. Расчет температур по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе [Putirka, 2008], используя уравнение температурной зависимости Kd (2008eq_). Контурные кружки (2003_) - результат расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003], применяя функцию, описывающую содержание жадеитового минала в пироксене. Контурные квадраты (2008_) - аналогичная функция, но по модели [Putirka, 2008]. Список использованных для расчета данных см. в тексте

Из рисунков видно, что правильность оценки параметров равновесия сильно зависит от близости Kd к равновесному значению для величин Kd, выходящих за пределы 0.28-0.35, оценочные величины T и P могут достаточно сильно отличаться от реальных.

Как видно из проведенного анализа наиболее достоверным результатам являются расчеты полученные по модели 2008г. причем для температуры расчетные величины дают занижение примерно на 150 градусов относительно реальных (нижняя прямая на графике 3.15). Расчет температур равновесия по модели 2003г. дает завышенный результата примерно на 400 градусов (верхняя прямая на графике 3.15).

Коэффициенты распределения редких элементов были оценены для пироксена из обр.11073 (табл.3.6.). Как видно из термометрии этого пироксена, его можно рассматривать как равновесный. На Рис.3.17 приведены данные по Kp в аналогичных высококальциевых расплавах с мелилитом и полученные результаты. Видно, что данных по Kp практически нет,

возможно, это связано с ограниченным количеством образцов с крупными пироксеновыми вкраплениями, равновесными со стекловатой основной массой.

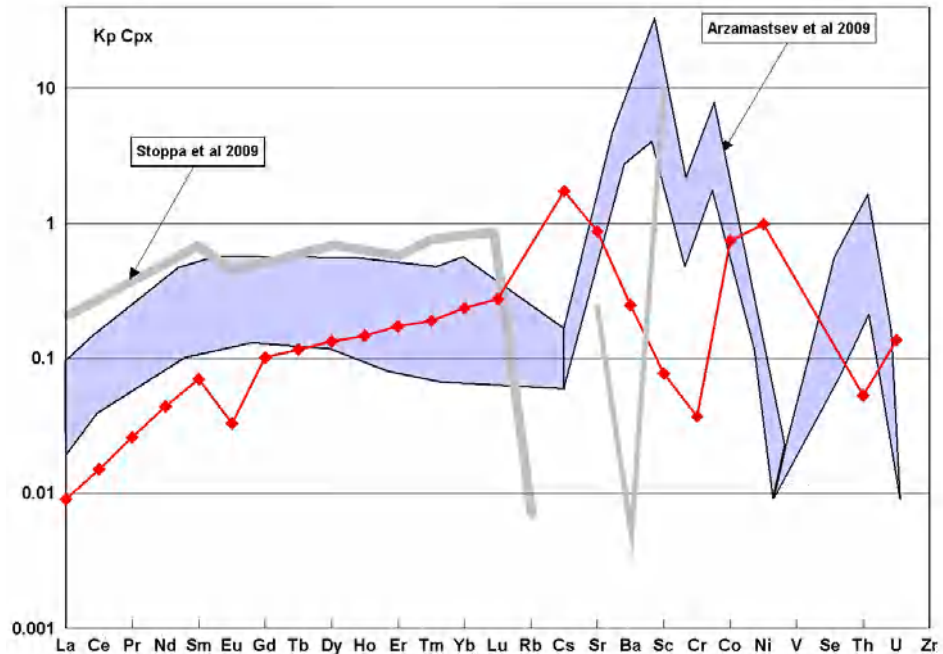


Рисунок 3.17. Кр пироксена, оцененные для обр.11073 (красная линия). Литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – широкая серая линия- интервал значений Кр для меллитовых нефелинитов; [Arzamastsev et al., 2009] – голубая область - интервал значений Кр для турьяита из Турьего мыса и меллитита из Кайзерштуль;

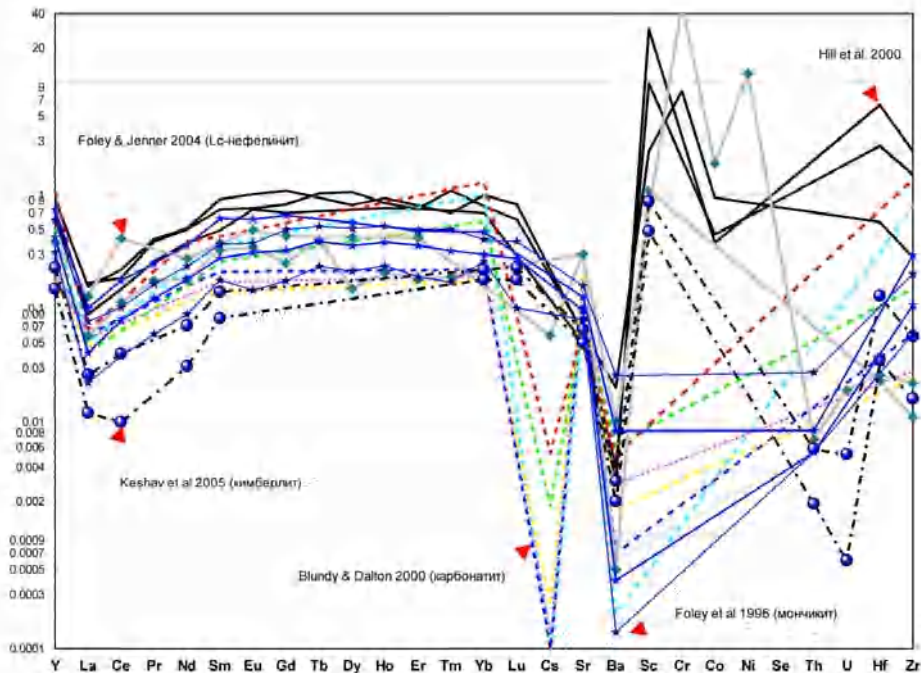


Рисунок 3.18. Кр пироксена по литературным данным: цветные тонкие штриховые линии - карбонатиты [Blundy & Dalton, 2000]; черные сплошные линии - пироксены с высоким содержанием минала Чермака [Hill et al., 2000]; черные штрих-пунктирные линии с шариками маркерами синего цвета - эксперимент с аналогом кимберлитового расплава при давлении 6GPa [Keshav et al., 2005]; синие линии с маркерами звездочками -природный лейцитовый нефеленит [Foley & Jenner, 2004].

Экспериментально Кр пироксена в мелилититовых расплавах также изучались мало. Из таких исследований можно упомянуть работы [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000], в которых показано возрастание в высококальциевых расплавах Кр редкоземельных элементов, при росте содержания в пироксене минала Чермака. Кроме того, опубликовано несколько работ по исследованию равновесий в недосыщенных кремнеземом расплавах. Например, в работах [Green et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995; Blundy & Dalton, 2000; Adam & Green, 2001] проводилось изучение распределения редких элементов между пироксеном и карбонатитовыми расплавами, которые также можно рассматривать как некий аналог высококальциевых щелочных магм.

В работе [Hill et al., 2000] исследован модельный кимберлитовый расплав. Кроме этого, есть еще ряд данных по Кр в лампроитовых высококальциевых расплавах, в том числе и природных [Foley et al., 1996; Foley & Jenner, 2004]. Хотя последние расплавы обычно имеют специфический состав - достаточно высокие содержания кремнезема и щелочей при низком кальции.

Природные данные (Табл.3.6, Рис.3.17) достаточно сильно отличаются от данных полученных в экспериментальных условиях. Во-первых, оцененные Кр TR имеют самые низкие величины из опубликованных в литературе Кр. Во-вторых, Кр тяжелых редких земель относительно легких монотонно повышается (наклон кривой на график Кр постоянен) в отличие от литературных данных, где от La к Sm Кр повышается, а затем наклон исчезает, а для Er-Lu возможно уменьшение величины Кр. В-третьих, для исследованного образца характерен минимум для Кр европия.

Наиболее близки к полученным величинам значения Кр, из экспериментов при высоком давлении (6 GPa) для кимберлитового расплава [Hill et al., 2000]. Однако эти эксперименты проводились при высоких температурах (а следовательно при низких величинах Кр), а судя по оцененным температурам равновесия, следовало бы ожидать более высоких величин Кр редкоземельных элементов.

Необычно высокий Кр цезия, скорее всего можно отнести случайной аналитической ошибке, поскольку данные [Blundy & Dalton, 2000] указывают, что Кр этого элемента один из самых низких для клинопироксена, что разумно с точки зрения изоморфных механизмов в пироксенах.

Величина Кр стронция, очень близкая к 1, по-видимому, соответствует действительности, аналогичные значения получены [Arzamastsev et al., 2009], а более низкие величины по данным [Stoppa et al., 2009] попадают в интервал значений на графике 3.17. Резкое превышение Кр Sr над Ba (по-видимому, для этого элемента величина Кр пироксена одна из самых низких) подтверждается экспериментами и данными [Stoppa et al., 2009].

Противоречивая информация получена для скандия. Эксперименты показывают, что Кр для него может значительно превышать 1, а в исследованных образцах имеют значения порядка 0.1. Также очень противоречивы данные по Кр Cr, Co, Ni. Измеренные величины меньше 1, а в литературе имеются как аналогичные, так и значительно превышающие 1 значения.

Редкие литофильные элементы также характеризуются очень широким интервалом значений, причем весьма часто выявляется большая разница между Кр парных элементов. В основном $Kr\ Hf > Zr \gg Nb, Th > U$. Все это создает большие возможности для изменения отношений парных редких элементов при фракционировании. Интересно подчеркнуть, что в экспериментах [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] с пироксенами, содержащими высокую долю Чермакового минала, получены высокие величины Кр цирконии и гафния, даже превышающие 1. При таких условиях возможно даже обеднение расплава литофильными редкими элементами.

Полученные единичные оценки Кр в высококальциевых природных расплавах и анализ литературных данных, прежде всего, дает картину слабой изученности равновесиях фойдитовый расплав-кристалл в отношении распределения редких элементов. Тем не менее, подводя итог исследованию по данной теме, можно сделать некоторые предварительные заключения.

К достаточно определенно установленным к настоящему моменту закономерностям можно отнести: для оливина различие между Кр LTR и HTR (последняя намного больше); менее заметна различие Кр LTR и HTR для клинопироксена; для мелилита обратное соотношение - $Kr\ LTR > Kr\ HTR$. Высоки величины Кр TR мелилита. Вероятно, высоки Кр клинопироксена. Из-за повышенного содержания Чермакового компонента. Все это в целом снижает темпы накопления некогерентных элементов при эволюции таких магм. Очень важной особенностью является существенное различие Кр парных литофильных элементов. Для мелилита и пироксена установлена большая разница между Th и U, Zr и Hf.

Особенностью эволюции данных расплавов является наличие сложных перетектических реакций (особенно при участии летучих) между кристаллизующимися фазами. Кинетические факторы, из-за этого приводят к распространенности в природных условиях неравновесных ассоциаций. Появлению сложной зональности в пироксене.

При этом относительно невысокие температуры равновесий и небольшая разница между температурами перетектических и эвтектических точек делают малозначимым для вариаций Кр температурный фактор. Наибольшее значение приобретает влияние состава расплава и изменение состава кристаллизующихся фаз (мелилита, пироксена).

Следует подчеркнуть, что эволюция мелилитовых и нефелинитовых расплавов приводит к формированию пересыщенных щелочами агпаитовых расплавов, что в свою очередь обуславливает сильное изменение величин Кр.

3.5. Экспериментальная оценка Кр в фойдитовых расплавах и методика измерения содержаний Zr и Hf

Недостаток данных по Кр в мелилититах, а также выявленные факты значительных отличий величин Кр для парных редких литофильных элементов требуют экспериментального подтверждения. С этой целью был выполнен ряд экспериментов по оценке распределения редких элементов в расплавах подобного типа при различной температуре, давлении и уровне концентрации редкого элемента в расплаве. Основной парой редких элементов, распределение которых было исследовано, являлись Zr и Hf, кроме того в различных опытах изучали распределение некоторых элементов группы TR, Cr и Ni. Для измерения содержаний этих элементов в продуктах опытов были разработаны специальные методики анализа. Коэффициенты распределения были изучены в расплавах оливинового мелилитита, турьяита, лампроита.

Для нас основной проблемой оценки величин Кр в эксперименте являлось возможность определения содержаний редких элементов локально и на низком уровне. Поэтому для проведения работ по этой тематике была разработана специализированная методика определения содержаний Zr и Hf на микрозонде. Определение низких содержаний редких элементов в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа сейчас в основном решается другими локальными методами [Green, 1994] - вторичной ионной масс-спектрометрией (SIMS), либо методами лазерной абляции (LAM-ICP-MS), однако у традиционного рентгеноспектрального микроанализа остаются еще очень большие возможности при использовании специализированных методик измерения редких элементов [Fialin et al., 1999].

Имеется ряд работ, посвященных этому вопросу. Среди них следует отметить определение редкоземельных и редких элементов в перовските [Boctor & Boyd, 1981], алланите и монаците [Roeder, 1981], апатите [Exley & Smith, 1982; Pyle et al., 2002], а также низких содержаний Zr, Nb, Ta, Hf и редкоземельных элементов в стеклах, оливинах и пироксенах [Ellison & Hess, 1986; Green & Pearson, 1987; McKay et al., 1986; Donovan et al., 2003].

Анализ работ показывает, что для определения низких содержаний элементов методом рентгеноспектрального микроанализа необходимо правильно выбрать аналитическую линию и учесть интерференцию мешающих линий других элементов; найти оптимальную

методику приготовления образцов сравнения; выбрать оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитической линии. При совместном присутствии циркония и гафния в пробе количественное рентгеноспектральное определение их затруднено вследствие того, что на наиболее интенсивные линии гафния L_{a1} и L_{a2} в первом порядке отражения накладываются K_{a1} и K_{a2} -линии циркония, во втором порядке отражения. Следует подчеркнуть, что в природных объектах содержание циркония, как правило, во много раз превышает содержание гафния, что необходимо учитывать при определении этого элемента. В работах, посвященных определению гафния в присутствии циркония рентгеноспектральными методами, либо измеряют интенсивность свободной от наложения слабой линии гафния, либо уменьшают интенсивность мешающей линии циркония снижением ускоряющего напряжения. Но эти методы приводят к значительному повышению предела обнаружения гафния. Для уменьшения абсолютных величин поправок при расчете концентраций элементов в процессе анализа необходимо было выбрать образцы сравнения, состав которых был бы близок к составу исследуемых фаз. Рентгеноспектральные исследования проводили на приборе Camebax Microbeam с использованием программ TRACE и GEO, входящих в программное обеспечение аппарата.

В качестве образцов сравнения использовали изготовленные стекла с заданными содержаниями оксидов циркония и гафния. Синтез этих стекол осложнен тем, что цирконий и, в особенности, гафний являются тугоплавкими элементами с низкой растворимостью в силикатных расплавах. Стекло, содержащее цирконий, готовили при двойной варке в газовой печи при температуре 1700°C . Эти опыты были выполнены благодаря любезному содействию сотрудников кафедры технологии стекла МХТИ им. Д. И. Менделеева. Использованный состав стандарта близок по составу стеклу, предложенному в работе [Drake & Weill, 1972] для определения редкоземельных элементов методом рентгеноспектрального микроанализа. Попытка сварить стекло того же состава, содержащее гафний, при той же температуре оказалась неудачной, так как гафний не полностью растворялся в стекле. Для понижения температуры плавления шихты и увеличения растворимости в ее состав вводили оксиды щелочных металлов (натрия, калия, лития), а также плавни (фосфор). Однако изготовленные на основе таких шихт стекла оказались неустойчивыми к воздействию электронного пучка. Удачные результаты были получены при использовании в качестве основы природного мелилитового базальта. Высокие температуры ликвидуса (около 1350°C) понижали введением дополнительных компонентов: CaO , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O . Температура полного плавления шихты, содержащей 5,92% HfO_2 при невысоком содержании Na_2O в расплаве (2,32%), понижалась примерно на 200°C .

При приготовлении шихт использовали реагенты квалификации ос.ч и х.ч. Составленную смесь растирали в яшмовой ступке под этанолом в течение 1 ч, после чего высушивали и проваривали в течение 4 ч в электропечи при температуре 1350°C в алундовом тигле.

Таблица 3.9. Состав (мас.%) стекол 1 и 2, отобранных в качестве образцов сравнения

Эта лон	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂ Sr=0.008	HfO ₂ Sr=0.010	Сумма
1	33.0		35.5	0.1			26.5			0.1	5.04		100.3
2	37.2	1.9	12.1	9.8	0.1	11.4	16.3	2.3	2.7	0.4		5.92	100.1

После закалки стекло дробили и перетирали под этанолом в течение 2 часов. Затем варку в печи повторяли при той же температуре в платиновом тигле в течение 4 часов. После дробления и перетирания проводили заключительную варку в платиновом тигле в течение 3 часов. Для изучения состава приготовленных стекол на приборе Philips PW-1600 проводили силикатный анализ рентгенофлуоресцентным методом.

Содержание ZrO₂ и HfO₂ в сваренных стеклах в интервале $n \cdot 10^{-3} - 5\%$ определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом по реакции с пикрамин-эпсилон в среде 1 М HCl (аналитик Корсакова Н.В.). Для определения концентрации циркония (гафния) выше 5% перспективным оказался метод производной спектрофотометрии с использованием комплексов циркония и гафния [Кварацхели и др., 1983]. Цирконий и гафний при совместном присутствии определяли по методу первой производной [Князева и др., 1982]. Формы электронных спектров комплексных соединений циркония и гафния с пикрамин-эпсилон в 5М HCl несколько отличаются друг от друга, что позволило определять цирконий, в области 620—640 нм, а гафний — в области 540—560 нм. Описанная выше методика позволила получить ряд гомогенных и устойчивых стекол с известным содержанием ZrO₂ и HfO₂. Их однородность контролировали путем измерения интенсивности рентгеновского излучения образца при его перемещении относительно падающего пучка электронов. Гомогенными считали стекла, отвечающие условию $s/2s_0 \leq 1$, где s – реальное стандартное отклонение измерений; s_0 - стандартное отклонение, обусловленное статистикой счета импульсов на образце [Buseck & Goldstein, 1969]. Оптимальные условия анализа выбирали по зависимости предела обнаружения элемента ($C_{min,P}$) от ускоряющего напряжения электронов для различных аналитических линий и кристаллов-анализаторов (рис. 3.19). Предел обнаружения рассчитывали по формуле [Романенко, 1986].

$$C_{\min; P} = \frac{c}{\bar{N} - \bar{N}_0} \cdot \frac{s_{\Delta, 0} t(P, f) \sqrt{2}}{\sqrt{n}}, \quad (3.4)$$

где N_0 и N — среднее число импульсов, зарегистрированных при измерениях фонового и аналитического сигнала соответственно; $S_{\Delta, 0}$ — стандартное отклонение фонового сигнала; $t(P, f)$ — критерий Стьюдента; n — число измерений; c — концентрация определяемого элемента.

Цирконий определяли по L_{a1} -линии при ускоряющем напряжении 15 кэВ, токе зонда 200 нА, с использованием кристалла-анализатора РЕТ. Условия определения гафния: аналитическая линия $Hf L_{a1}$, ускоряющее напряжение 30 кэВ, ток зонда 200 нА, кристалл-анализатор LiF.

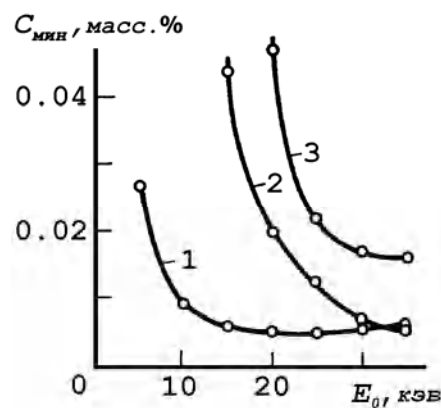


Рисунок 3.19. Зависимость предела обнаружения (C_{\min}) от величины ускоряющего напряжения (E_0) 1- ZrL_a ; 2- HfL_a ; 3- HfL_b .

Проверку устойчивости образцов сравнения под электронным зондом проводили следующим образом. При падении пучка электронов в одну точку образца одновременно регистрировали интенсивности рентгеновского излучения по четырем спектрометрическим каналам, предварительно настроенным на линии наиболее представительных элементов. Время каждого измерения 10 с, число измерений 30. Стекла, для которых стандартное отклонение от среднего числа сосчитанных импульсов не превышало стандартного отклонения, обусловленного статистикой счета, в дальнейшем использовали в качестве образцов сравнения. Для учета наложения линии $Zr K_{\alpha}$, во втором порядке отражения, на линию L_{a1} гафния, в первом порядке отражения, исследована зависимость величины найденной концентрации гафния (C_{Hf}) от концентрации циркония. Для этой цели определяли C_{Hf} в образцах с известным содержанием циркония, не содержащих гафния (стекла и кристаллы пироксенов с различными содержаниями ZrO_2) (Рис.3.20). Полученную зависимость можно представить уравнением прямой линии

$C_{Hf} = k \cdot C_{Zr}$. Для стекол $k=0.035$, а для пироксенов $k=0.08$. Вполне возможно, что различие в значениях k обусловлено структурой, а не составом фаз, так как стекла различного состава (толеитовый базальт, мелилитовый базальт) попадают на одну прямую с $k=0.035$.

Используя полученные поправочные коэффициенты и зная концентрацию циркония в образце, при расчете вводили поправку в найденную концентрацию гафния:

$$C_{\text{Hf}}^{\text{ист}} = C_{\text{Hf}} - k \cdot C_{\text{Zr}} \quad (3.5)$$

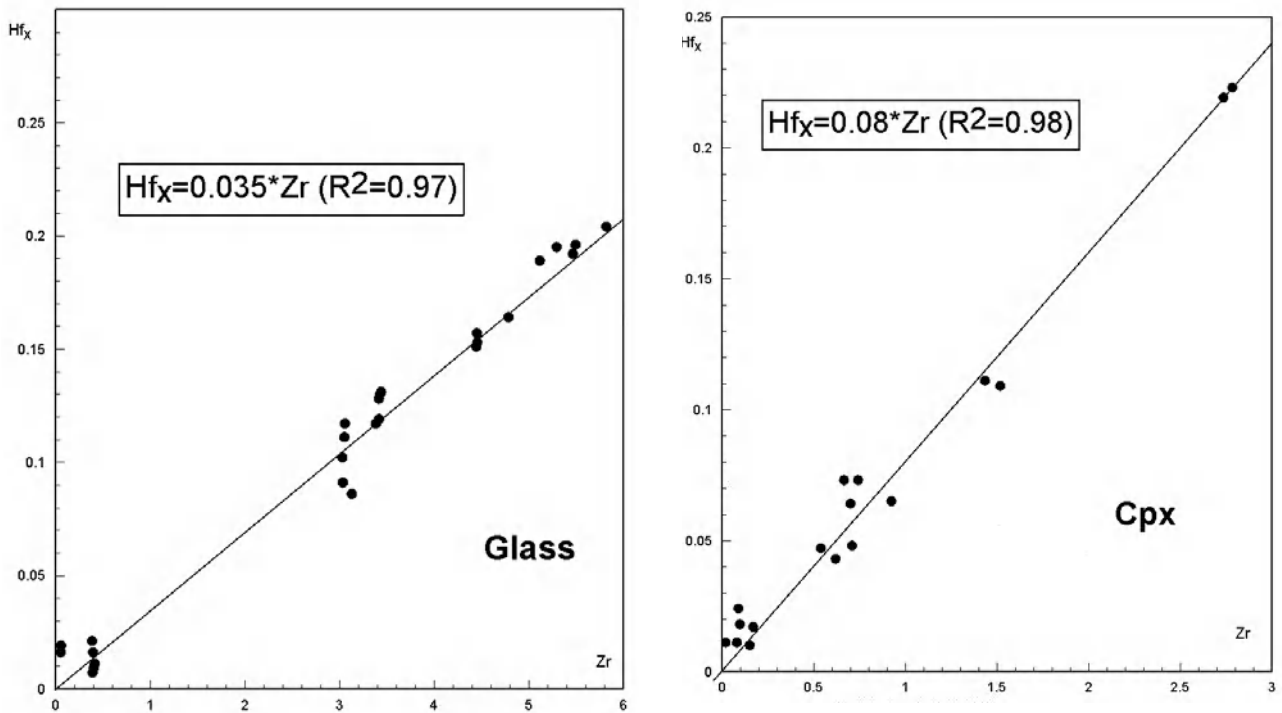


Рисунок 3.20. Зависимость при анализе мнимого Hf от содержаний Zr. Для стекла – Glass, для пироксена – Cpx

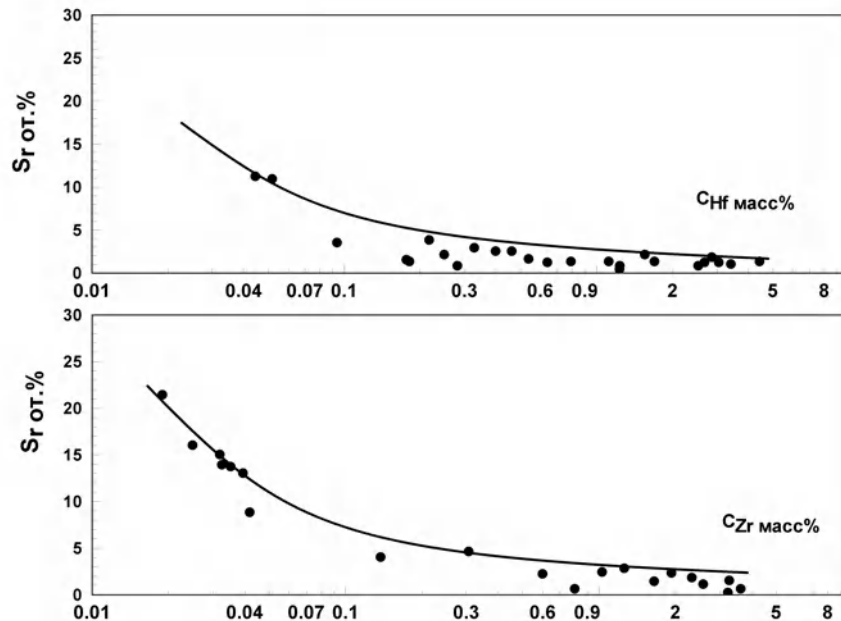


Рисунок 3.21. Зависимость относительного стандартного отклонения (Sr) при анализе Zr, Hf от определяемой концентрации (C_{Hf} , C_{Zr}).

В табл. 3.10 сопоставляются данные анализов стекол, полученных по разработанной методике, с данными спектрофотометрического определения. Для оценки минимальной величины надежно определяемой концентрации исследовали зависимость воспроизводимости определения циркония и гафния в образцах от величины этой концентрации (C_{Hf} , C_{Zr} на рис. 3.20). При расчетах S и S_r использовалась выборки, которые при низких концентрациях состояли из 7-12 индивидуальных анализов, а при высоких из 5-6 определений. Аппроксимирующую кривую типа $y=a*exp(x)$ строили таким образом, чтобы большинство значений S_r лежало ниже кривой этой функции.

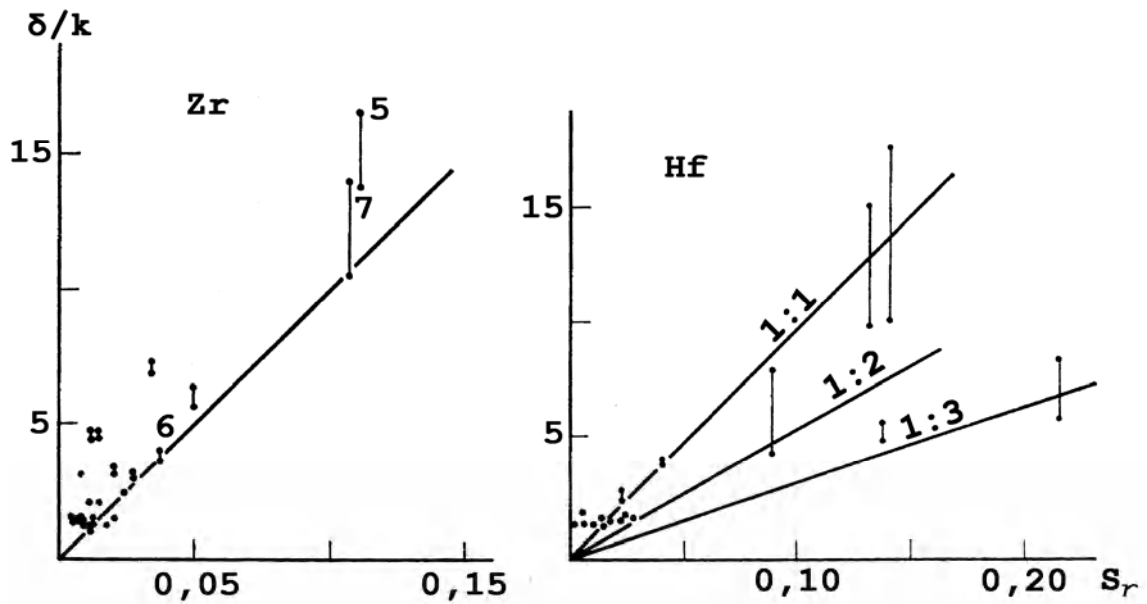


Рисунок 3.22. Сравнение инструментальной точности δ/k (отн.%) и относительного стандартного отклонения (S_r) при анализе Zr, Hf.

Таблица 3.10. Сопоставление результатов определения Zr и Hf в стеклах (масс.%) разными методами.

Метод	Элемент	Стекла									
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Спектрофотометрический	Zr	0.54	0.30	0.20	1.25	2.35	2.00	6.00	6.31	4.57	0.04*
	Hf		1.60	2.74	0.68						
Микронзондовый по разработанной методике	Zr	0.56	0.25	0.22	1.12	2.48	1.93	6.05	6.87	4.44	0.05
	Hf		1.66	3.28	0.81						

* Найдено спектральным методом с предварительным обогащением.

В отдельных случаях использовали величины стандартного отклонения (инструментальной точности в отн. %) оцениваемой при анализе по набору экспозиции (δ/k). Эти величины выводятся при анализе как стандартный параметр анализа. Как видно из рисунка 3.21 реальная точность измерения концентрации для циркония несколько меньше величины δ/k , а для низких концентраций гафния в 2-3 раза хуже инструментальной ошибки.

Таким образом, в результате проведенного исследования изготовлены оригинальные стандарты Zr и Hf для рентгеноспектрального микроанализа и разработана методика, которая позволяет определять цирконий и гафний в широком диапазоне содержаний от 0.02 (Sr=0.20) до 7% при совместном их присутствии [Сенин и др., 1989]. Определены коэффициенты корреляции, учитывающие наложение характеристических линий циркония на линии гафния для стекол и пироксенов.

3.6. Экспериментальная оценка Кр в мелилитовом нефелините

Для опыта был выбран состав аналогичный образцу 11073 мелилитового нефелинита. Эксперименты проводились при одной атмосфере в изотермической печи с контролируемой температурой конструкции Л.Д. Кригмана. Температура Pt-Pt90- Rh10 термопары калибровалось по точке плавления золота. Вертикальная трубчатая печь позволяла работать с температурой, контролируемой с точностью ± 2 , до 1500°C. Порошки образцов помещали в платиновые капсулы 0.05 мм диаметра. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200мг, ампулы запаивались. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Фугитивности кислорода в опытах оценивается на уровне буфера NNO+1 (буфер $Ni+1/2O_2=NiO$), поскольку магнетит кристаллизуется, а гематита нет. В мелилитовый нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов (оксалатов) заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 вес. %.

Таблица 3.11. Условия фазовых равновесий в расплаве оливинового мелилитита.

№ опыта	Время выдержки (часы)	T°C равновесия	Фазы в опыте
06	88	1260	Liq-Ol-Mgt
05	92	1230	Liq-Ol-Mgt
02	48	1212	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
04	94	1180	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
08	111	1165	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
03	157	1150	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd

(Liq- расплав; Ol- оливин; Cpx- пироксен; Mgt- магнетит; Bd – бадделеит)

Эти смеси плавил при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течение часа), после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации

между минералами и жидкостью. Измерения профилей концентрации Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах показали гомогенное распределение вокруг кристаллов вкрапленников.

В продуктах опыта для анализа были доступны клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq). Условия опытов, в которых оценены величины Kp, представлены табл.3.11.

Таблица 3.12. Состав стекол, оливина и магнетита в опытах.

T°C	1260			1212				1180					1150			
Фаза	Liq	Liq	Ol	Mgt	Mgt	Liq	Ol	Mgt	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Mgt
SiO ₂	41.84	42.62	42.68			43.58	42.91		43.54	43.74	42.95	42.95	44.48	44.47	45.28	
TiO ₂	3.18	4.25		1.83	2.59	4.13		2.40	4.18	4.21	4.28	4.28	4.3	4.67	4.49	3.36
Al ₂ O ₃	7.4	9.61		5.84	5.35	9.31		0.57	9.51	9.13	9.95	9.98	10.17	13.32	13.06	5.72
FeO	13.03	10.35	2.42	70.26	71.55	10.67	3.51	71.83	10.52	10.83	10.71	10.6	9.87	8.41	7.85	69.19
MnO	0.21	0.18	0.19	0.45	0.59	0.21	0.19	0.57	0.21	0.25	0.26	0.25	0.19	0.19	0.18	0.71
MgO	14.64	9.44	53.93	20.12	18.61	10.01	52.52	19.17	10.03	9.82	9.16	9.14	8.98	7.74	7.18	21.02
CaO	15.34	16.49	0.64			15.44	0.74		14.98	15.2	15.27	15.14	14.01	10.74	10.14	
Na ₂ O	2.25	3.36				3.43			3.68	3.47	3.89	3.83	4.1	3.83	5.44	
K ₂ O	2.07	3.08				3.19			3.32	3.32	3.57	3.55	3.91	6.61	6.34	
Сумма	99.96	99.38	99.86			99.97	99.87		99.97	99.97	100.04	99.72	100.01	99.98	99.96	

Полная температура ликвидуса составила 1280°C. Опыты проводились с подходом сверху с выходом на температуру равновесия и выдержкой до достижения равновесия. Было определено время достижения равновесия при изучении фазового состава системы различных выдержках в эксперименте. При температурах ниже 1100 градусов происходит почти полная кристаллизация расплава, поэтому ниже 1150 в опытах не удалось оценить состав стекла. В отличие от природных составов мелилитовые лейсты не кристаллизовались, и Kp мелилит - расплав для данных составов оценить не удалось. Выбранный состав мелилитового нефелинита достаточно быстро кристаллизуется. При 1212 °C в системе 70% расплава, а при 1150 не более 5-10%. На Рис.3.22 показано изменение состава расплава.

Наиболее сильные изменения наблюдаются после изотермы 1180. Интересно отметить, что до появления пироксена на ликвидусе возможно накопление в расплаве магния, а после его кристаллизации содержание магния остается почти без изменения (около 10%) пока не начинается активная кристаллизация магнетита с высоким содержанием магния (около 20%). Коэффициент агпаитности при фракционировании практически не меняется (линии фракционирования алюминия и щелочей параллельны).

Состав пироксена закономерно менялся при снижении температур: снижалось содержание диоксидового минала, и возрастало содержание щелочных миналов (эгирина, кальциевого Чермака). Высокий потенциал кислорода сильно меняет тренд фракционирования мелилитового нефелинита по сравнению с природными составами.

Особенно это заметно на примере состава пироксена. Возрастает доля трехвалентного железа, из-за чего появляется кальциевый минал Эскола, отсутствует минал Чермака.

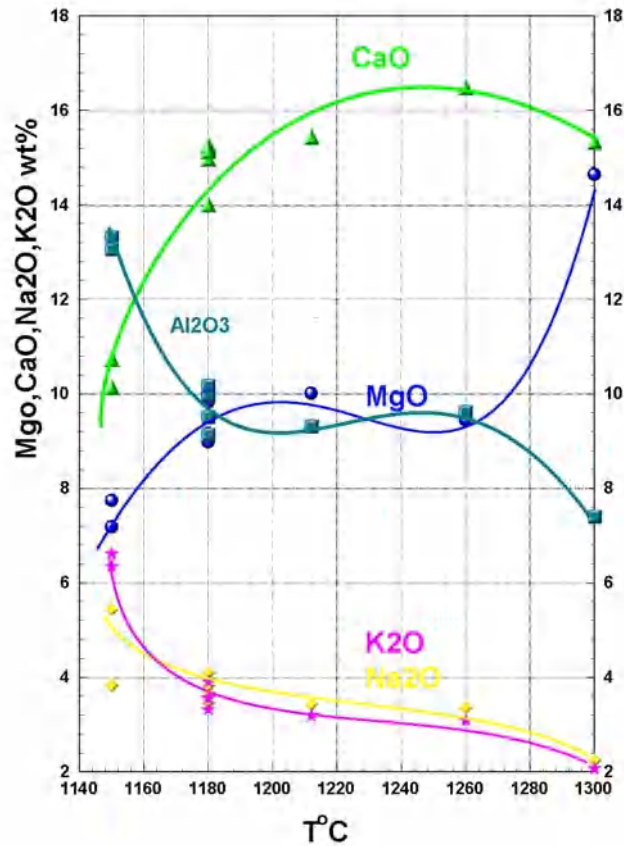


Рисунок 3.23. Изменение состава расплава в опытах по кристаллизации мелилитового нефелинита.

Таблица 3.13. Состав пироксена в опытах.

T°C	№ анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Total
1150	287	42.66	3.14	6.28	12.00	13.02	23.85	0.11	0.57		101.63
	286	41.58	3.79	8.82	8.74	12.38	22.76	0.29	0.50	0.10	98.96
	285	41.36	3.26	9.69	9.25	12.93	22.20	0.38	0.38	0.12	99.57
	284	41.89	3.65	8.86	8.47	12.79	23.31	0.35	0.36	0.09	99.77
	283	41.26	4.33	10.02	9.13	11.47	22.87	0.10	0.57	0.11	99.86
	282	41.60	3.50	9.41	9.41	12.13	22.84	0.28	0.48	0.14	99.79
1165	281	45.17	2.49	5.42	10.48	13.30	23.95	0.10	0.32	0.03	101.26
	280	48.22	1.52	3.79	6.52	15.25	23.86	0.10	0.42		99.68
	279	43.60	2.96	5.74	12.11	12.70	23.42	0.10	0.50	0.05	101.18
	278	43.43	2.99	5.91	12.59	12.27	23.14	0.11	0.50	0.02	100.96
	277	43.46	3.00	5.85	12.47	12.61	23.74	0.10	0.57	0.03	101.83
	276	45.04	2.01	5.34	8.06	14.05	24.07	0.06	0.47	0.07	99.17
1180	275	44.57	2.63	5.54	10.65	13.27	23.44	0.04	0.61	0.03	100.78
	274	43.64	2.13	5.78	9.34	13.88	23.31	0.10	0.45	0.04	98.67
	273	45.03	2.00	5.53	8.89	14.23	23.47	0.10	0.46	0.03	99.74
	272	45.63	1.53	4.17	7.22	15.56	23.72	0.06	0.43	0.08	98.40
	271	47.26	1.91	4.72	8.26	14.91	23.60	0.09	0.50	0.08	101.33
	270	47.39	1.55	4.34	7.31	15.58	23.50	0.11	0.43		100.21
1212	269	44.66	2.24	5.36	10.13	14.15	23.25	0.08	0.50		100.37
	268	46.02	2.00	5.23	9.14	14.63	24.13	0.07	0.51	0.08	101.81
1212	267	49.62	1.48	3.16	6.86	16.17	24.13	0.10	0.39	0.01	101.92

Таблица 3.14. Расчет долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода.

T C°	id	xSi	xTi	xAl4	xAl6	xFe2	xFe3	xMg	xCa	xNa	ΣKar	CaESC	Ae	TiCA	Fs	EnFs	DiHd
1150	287	1.521	0.076	0.264	0.000	0.095	0.342	0.625	0.823	0.036	4.20	22.43	2.60	9.66	13.58	1.18	50.55
	286	1.530	0.100	0.382	0.000	0.101	0.235	0.651	0.860	0.034	4.13	14.90	3.22	14.71	12.30	3.57	51.30
	285	1.505	0.086	0.416	0.000	0.087	0.276	0.675	0.833	0.026	4.15	18.04	2.19	15.25	13.30	5.50	45.72
	284	1.527	0.096	0.381	0.000	0.078	0.253	0.664	0.870	0.024	4.13	17.22	2.01	14.44	12.03	2.80	51.49
	283	1.515	0.116	0.428	0.006	0.139	0.200	0.611	0.875	0.039	4.12	12.52	3.28	16.91	11.47	3.69	52.12
	282	1.520	0.093	0.405	0.000	0.110	0.250	0.637	0.862	0.033	4.14	16.11	2.74	15.24	12.80	3.69	49.43
1165	281	1.628	0.063	0.230	0.000	0.123	0.257	0.667	0.864	0.021	4.14	18.26	1.65	8.90	11.60	1.75	57.85
	280	1.751	0.040	0.162	0.000	0.076	0.170	0.791	0.890	0.028	4.10	11.71	2.42	6.73	9.50	2.56	67.08
	279	1.573	0.074	0.244	0.000	0.137	0.296	0.626	0.830	0.032	4.17	19.82	2.44	9.17	13.25	2.22	53.11
	278	1.576	0.075	0.253	0.000	0.162	0.286	0.612	0.829	0.032	4.16	19.02	2.47	9.51	13.41	2.78	52.82
	277	1.556	0.074	0.247	0.000	0.130	0.314	0.612	0.829	0.036	4.18	20.68	2.78	9.22	13.15	1.52	52.65
	276	1.640	0.052	0.229	0.000	0.059	0.257	0.716	0.881	0.031	4.14	17.64	2.52	8.98	10.43	0.41	60.02
	275	1.609	0.066	0.236	0.000	0.121	0.266	0.663	0.842	0.040	4.15	17.33	3.08	9.06	12.55	2.39	55.59
1180	274	1.595	0.054	0.249	0.000	0.066	0.299	0.701	0.846	0.029	4.17	20.05	2.22	9.28	12.83	1.80	53.81
	273	1.630	0.051	0.236	0.000	0.075	0.266	0.720	0.853	0.030	4.15	17.89	2.37	8.98	12.41	2.39	55.96
	272	1.658	0.039	0.179	0.000	0.014	0.283	0.779	0.853	0.028	4.16	19.63	2.15	6.87	11.43	1.21	58.70
	271	1.689	0.049	0.199	0.000	0.089	0.216	0.752	0.855	0.033	4.12	14.42	2.66	7.85	11.95	3.51	59.60
	270	1.703	0.040	0.184	0.000	0.061	0.221	0.790	0.857	0.028	4.12	15.18	2.28	7.28	11.15	3.55	60.56
	269	1.608	0.056	0.227	0.000	0.089	0.289	0.702	0.829	0.032	4.16	19.13	2.47	8.49	13.63	2.91	53.37
	268	1.630	0.050	0.218	0.000	0.066	0.278	0.718	0.851	0.033	4.16	18.66	2.55	8.32	12.25	1.73	56.49
1212	267	1.759	0.037	0.132	0.000	0.071	0.183	0.810	0.869	0.025	4.10	12.88	2.15	5.41	10.41	3.32	65.83

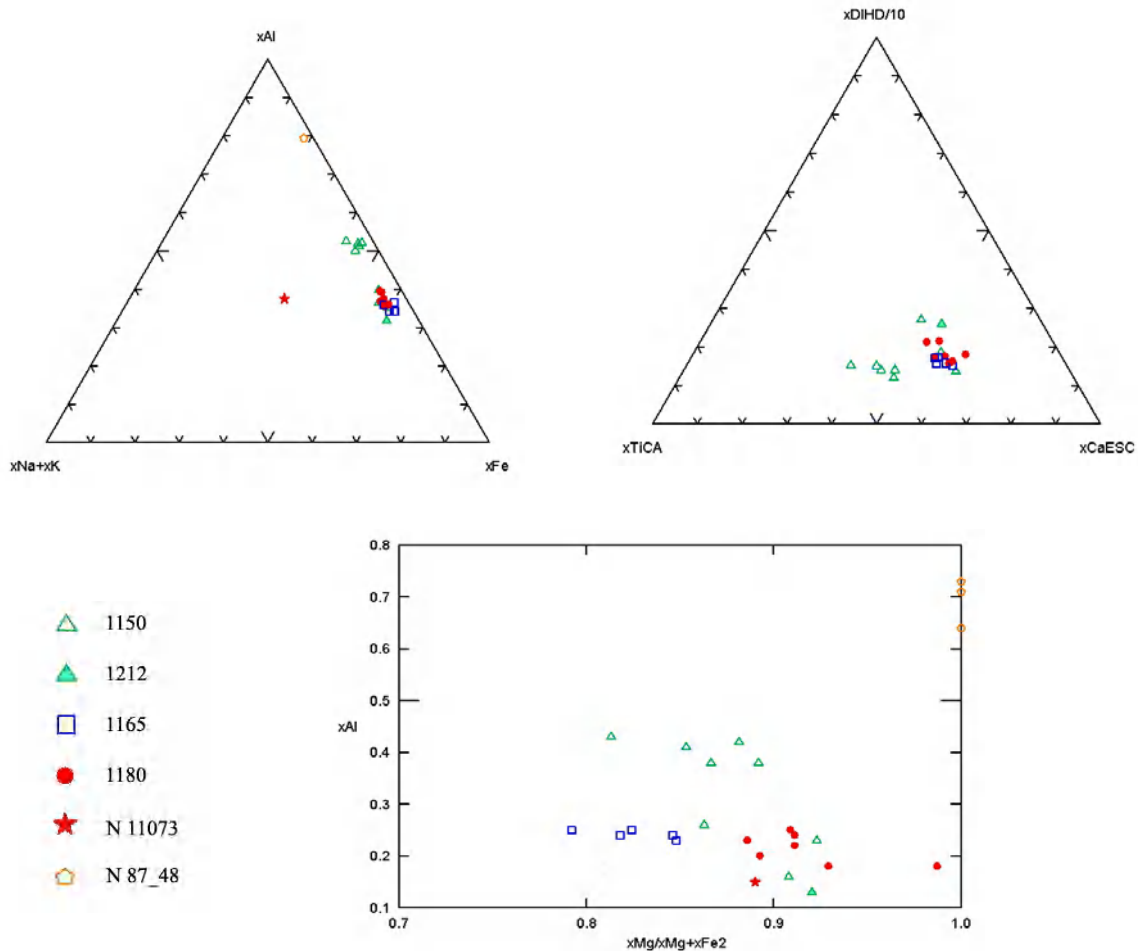


Рисунок 3.24. Составы пироксенов из опытов и природные пироксены – Обр. 11073 и 87_48.

В природных образцах также не кристаллизуется в таком большом количестве магнетит, а его роль играет перовскит. Состав магнетита из-за высокого окислительного потенциала отвечал магнетиту с небольшой примесью ульвошпинели. Обращает на себя также сильное отличие отдельных составов пироксенов в опытах при 1212°C. Представляется, что эти пироксены являются высокотемпературными равновесными ядрами, а те составы которые располагаются вблизи точек эксперимента при 1180°C (зеленые треугольники вблизи красных точек) являются закалочными разностями.

Помимо влияния температур на величину Кр было изучено влияние уровня содержания редкого элемента (отклонения от закона Генри). Использовался широкий интервал концентраций Zr, Hf от 0.2 до 4 вес.% в шихте, то есть от содержаний, близких к природным, до концентраций, при которых происходила кристаллизация собственной фазы (концентрации насыщения) – бадделеита (Zr,Hf)O₂.

Таблица 3.15. Содержания Zr и Hf в стекле и пироксенах и величины Кр (колонки n соответствует числу измерений для данной фазы).

T°C	Zr					Hf				
	C _{Liq}	n-Liq	C _{Cpx}	n-Cpx	Кр	C _{Liq}	n-Liq	C _{Cpx}	n-Cpx	Кр
1165	0.463	5	0.175	4	0.38					
	0.182	5	0.038	2	0.21	1.939	5	1.765	2	0.91
	0.182	5	0.031	1	0.17	1.939	5	1.932	3	1.00
	0.182	5	0.049	1	0.27	3.238	5	3.039	2	0.94
	0.795	5	0.355	1	0.45	3.238	5	3.16	3	0.98
	0.795	5	0.428	1	0.54	0.0395	5	0.651	4	1.65
	0.795	5	0.445	1	0.56	1.033	4	0.828	3	0.80
	0.795	5	0.345	5	0.43	0.0423	5	0.035	4	0.83
	1.561	5	0.602	2	0.39					
	2.876	6	0.993	5	0.35					
2.876	6	1.01	4	0.35						
1180	0.0468	6	0.017	1	0.36	0.601	5	0.49	3	0.82
	0.0468	6	0.014	1	0.30	0.138	5	0.093	4	0.67
	1.703	5	0.482	6	0.28	0.138	5	0.107	3	0.78
	1.703	5	0.497	5	0.29	1.263	4	0.976	2	0.77
	1.703	5	0.453	1	0.27	1.263	5	1.119	1	0.89
	1.703	5	0.558	1	0.33	1.263	5	1.417	1	1.12
	0.177	5	0.056	11	0.32	3.637	4	2.753	2	0.76
	0.177	5	0.062	8	0.35	2.333	4	1.66	2	0.71
	3.422	5	0.689	5	0.20	2.333	6	1.822	1	0.78
	3.422	5	1.29	3	0.38	2.333	5	1.629	2	0.70
					0.307	5	0.269	4	0.88	
					0.307	5	0.268	4	0.88	
1150	0.4	5	0.331	5	0.83					

Удалось оценить величины Кр данных элементов в равновесиях пироксен-расплав, магнетит - расплав. Содержание Zr и Hf в стеклах пироксене и магнетите представлено в табл. 3.15-3.16.

Таблица 3.16. Содержания Zr и Hf в стекле и магнетитах и Кр. (n - число измерений).

T°C	Zr				T°C	Hf			
	C _{Liq}	C _{Mgt}	n-Mgt	Kp		C _{Liq}	C _{Mgt}	n-Mgt	Kp
1165	2.876	0.071	4	0.025	1165	1.939	0.177		0.091
	1.561	0.032	3	0.020		3.238	0.29	2	0.090
						3.238	0.249	1	0.077
						3.95	0.022	3	0.006
						1.033	0.094	4	0.091
1212	3.065	0.041	5	0.013	1180	3.637	0.179	2	0.049
	3.065	0.024	3	0.008		2.333	0.148	3	0.063
	2.705	0.0497	5	0.018		0.307	0.035	4	0.114
						0.307	0.067	5	0.218
1260	2.705	0.037	3	0.014	1260	3.278	0.23	3	0.070

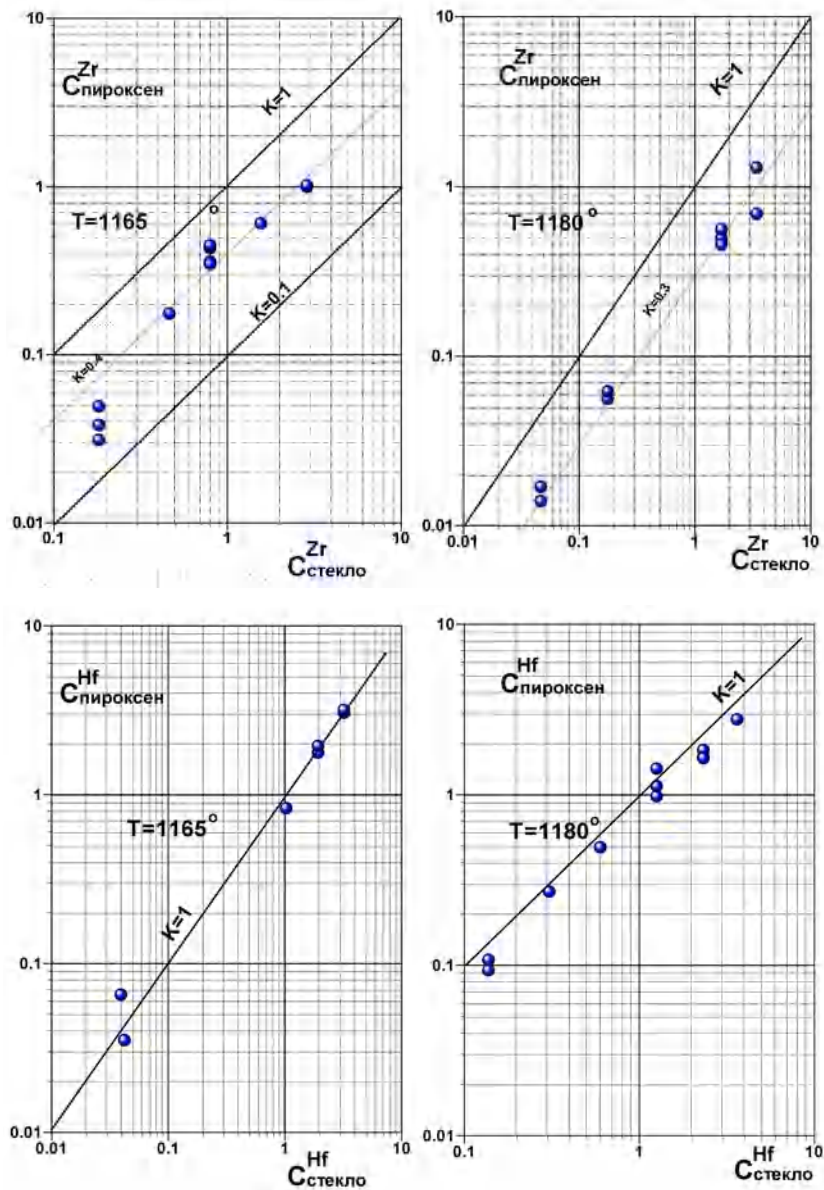


Рисунок 3.25. Коэффициенты распределения Zr и Hf пироксен-расплав при разных температурах.

Так как при составлении шихты в исходную матрицу вводили различное количество редких элементов, то одновременное определение Кр Zr и Hf проводили не во всех опытах. Из-за этого в таблицах приведены отдельно для Zr и Hf температуры равновесия и содержание в стеклах. Данные по Кр пироксена представлены на Рис. 3.25. Величины Кр магнетита представлены на Рис.3.26. Несмотря на большую погрешность, связанную с низкими содержаниями в магнетите и большой ошибкой набора экспозиции по зернам маленького размера, отчетливо проявлено снижение К при возрастании концентрации редкого элемента в расплаве. Важно, что наблюдается существенное различие (почти на порядок) в величинах Кр Zr и Hf. Зависимости Кр магнетита от температуры также как и для пироксена не выявлено.

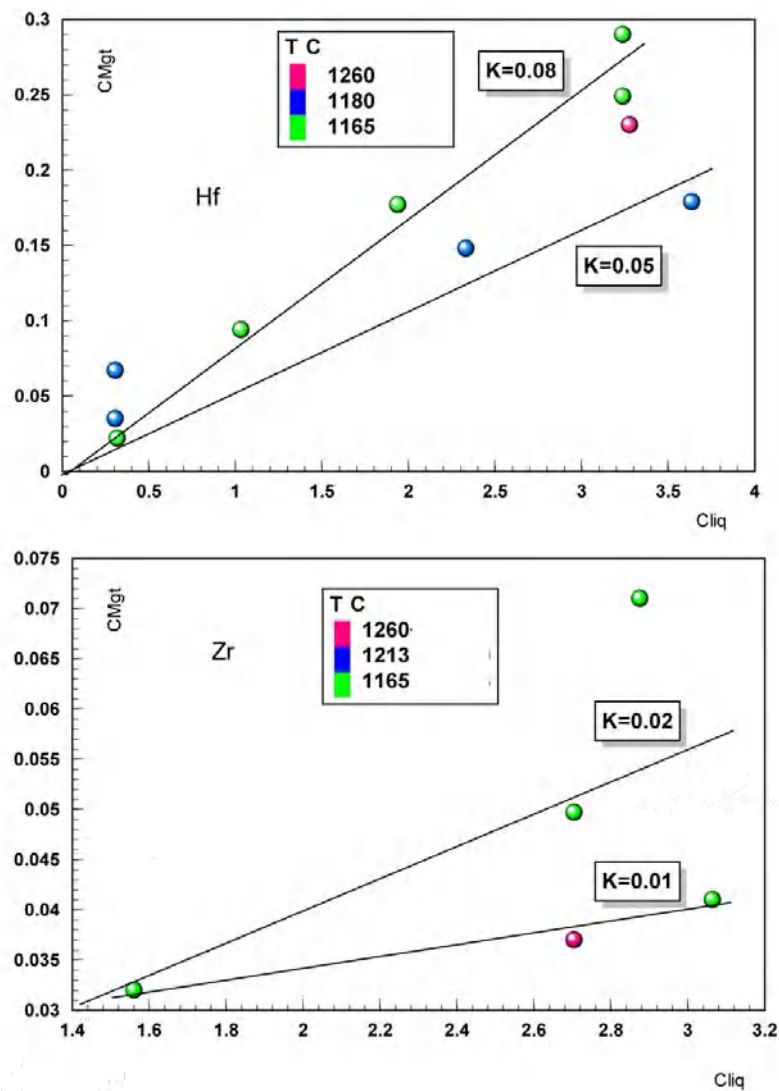


Рисунок 3.26. Коэффициенты распределения Zr и Hf магнетит-расплав при разных температурах. На графике концентрация в расплаве (Cliqu) против концентрации в магнетите (CMgt). В прямоугольниках значение Кр на прямой линии.

Самым интересным фактом, установленным при исследовании распределения Zr и Hf, оказалась существенная разница в Кр как для пироксена, так и для магнетита. Эти данные

подтверждают аналогичное наблюдение для пироксенов экспериментально исследованных в работах [Hill et al., 2000; Keshav et al., 2005], и подтверждается последними данными по Кр пироксенов в природных щелочных расплавах.

Для магнетитов полученные данные пока являются первым свидетельством такого фракционирования, судя по опубликованным работам до 1994г. [Асавин, 1994]. Хотя для природных расплавов это, видимо, менее значительный фактор, поскольку они кристаллизуются при более низкой фугитивности кислорода, чем в выполненных опытах. С высоким потенциалом кислорода в расплаве также связано существенное изменение фазового состава системы (отсутствует мелилит) и необычный состав пироксена в опытах по сравнению с природным мелилитовым нефелинитом. При длительных выдержках опытов железо окисляется, и появляется акмитовый минал (который, в мелилититах отсутствует), из-за чего не формируется чермак, и натрия не остается на формирование мелилита. Пироксен захватывает кальций в расплаве и на мелилит его не хватает. То есть расплав вместо волластонит - мелилитовой котектики, движется по нефелин-пироксеновой.

Это предположение, недостаточно обоснованно проведенными опытами, но вероятно может быть важным фактором эволюции высококальциевых магм.

3.7. Экспериментальная оценка Кр в турьяите

Поскольку в предыдущей фазовой системе не удалось исследовать Кр мелилита, пришлось использовать состав еще более недосыщенный в отношении кремнезема – турьяит [Асавин и др., 1986,]. В ряде работ этот расплав рассматривается как исходный для высококальциевых щелочных серий [Ivanikov et al., 1998; Расс & Плечов, 2000; Rass, 2008]. Опыты проводились по той же методике, что и предыдущие эксперименты. Суммарное описание опытов приведено в табл.3.17.

Таблица 3.17. Условия опытов с расплавом турьяита и фазовый состав системы.

№ опыта	T °C	Время выдержки	Фазовый состав	Доля стекла % (рассчитана по составу фаз)
7,8	1250	24	Liq-Ol-Mgt	90
13,16	1220	48-72	Liq-Ol-Mell-Mgt	40
5,6	1212	24	Liq-Ol- Cpx-Mell-Mgt	30
12,17,18	1204	48-72	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	40
20	1180	48	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	10
3	1150	120	Liq-Ol-Cpx-Mgt-?Nph	0

Следует отметить, что подход осуществлялся как снизу, так и сверху (с изотермы 1250 °C). Фазовый состав при этом не менялся. Равновесное время выдержки ранее было

установлено при исследовании диаграммы нефелин-диопсид-апатит [Когарко и др., 1977], и по данным этих исследований оно достигается за 3-6 часов.

Принятая в опытах выдержка составляла не менее 24 часов. На микрозонде строились профили концентраций элементов через минеральные зерна и стекло. Проверка показала отсутствие зональности и диффузионных ям, что доказывает равновесность полученных результатов опыта. Закалка производилась резким погружением ампул в воду. Размер полученных кристаллов мелилита в среднем составлял 70-80 мкм, и достигал иногда 100-150 мкм. Постоянно в продуктах закалки присутствовал магнетит и перовскит. Интервал кристаллизации расплава оказался очень узок (1150 – 1250), что характерно для поля стабильности мелилита. Получившиеся в результате опытов кристаллические фазы в дальнейшем определялись иммерсионным методом, а также при помощи рентгенофазового анализа.

Таблица 3.18. Составы стекол в опытах по плавлению турьяита.

N	T°C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
tur1300	1300	41.96	3.19	7.35	13.11	0.18	14.43	15.36	2.26	2.07	99.91
tur1300		41.84	3.18	7.40	13.03	0.21	14.64	15.34	2.25	2.07	99.96
tur1300		41.72	3.16	7.45	12.94	0.23	14.84	15.31	2.24	2.07	99.96
tur1250	1250	42.34	3.41	7.79	12.78	0.20	12.59	16.35	2.43	2.11	100.00
tur1220	1220	41.14	2.57	12.15	6.48		10.67	20.80	3.90	2.82	100.53
tur1220		40.72	2.55	12.10	6.44	0.20	10.60	20.66	3.87	2.80	99.94
tur1212	1212	43.58	4.13	9.31	10.67	0.21	10.01	15.44	3.43	3.19	99.97
tur1204	1204	43.45	4.12	9.67	11.06	0.26	9.38	16.51	3.33	3.14	100.92
tur1204		42.62	4.25	9.61	10.95	0.18	9.44	16.49	3.36	3.08	99.98
tur1204		41.43	2.96	12.81	6.80		9.60	18.63	4.10	3.27	99.60
tur1180	1180	43.74	4.21	9.13	10.83	0.25	9.82	15.20	3.47	3.32	99.97
tur1180		43.54	4.18	9.51	10.52	0.21	10.03	14.98	3.68	3.32	99.97
tur1180		43.20	4.28	9.98	10.60	0.25	9.14	15.14	3.83	3.55	99.97
tur1180		42.95	4.22	9.95	10.71	0.26	9.16	15.27	3.89	3.57	99.98
1tur1180		44.48	4.30	10.17	9.87	0.19	8.98	14.01	4.10	3.91	100.01
1tur1180		41.95	3.30	13.50	6.69	0.23	8.24	17.50	4.44	4.10	99.95
1tur1180		41.40	2.97	12.88	6.80	0.22	9.60	18.60	4.12	3.27	99.86
tur1150	1150	45.28	4.49	13.06	7.85	0.18	7.18	10.14	5.44	6.34	99.96
tur1150		44.47	4.67	13.32	8.41	0.19	7.74	10.74	3.83	6.61	99.98
tur1150		44.30	3.90	18.30	5.81	0.21	6.11	11.60	3.97	5.70	99.90

Изменение состава расплавов представлено на Рис.3.25. До изотермы 1220, после которой начинается кристаллизация пироксена, состав расплава изменяется монотонно, но затем (по-видимому, вследствие реакции пироксен = мелилит + оливин) наблюдаются значительные вариации в содержании основных компонентов расплава – Si, Ca, Al, Mg в интервале температур 1210-1180. В процессе реакции происходит резкое накопление в расплаве кремнезема, тогда как при ее отсутствии фракционирование мелилита с оливином и незначительным количеством шпинели слабо увеличивает содержание кремнезема.

Из-за преобладания мелилита в кумулусе и близости его по содержанию кремнезема к составу расплава ($43-44 \text{ SiO}_2$), фракционирования мелилита приводит к слабому изменению содержания кремнезема в системе при эволюции расплава. Напротив, большая разница по содержанию кальция между мелилитом и расплавом должна приводить к его обеднению этим элементом. Отсутствие этого обеднения, после появления диопсида на ликвидусе свидетельствует о растворении мелилита и приводит к нарастанию содержания кальция в расплавах.

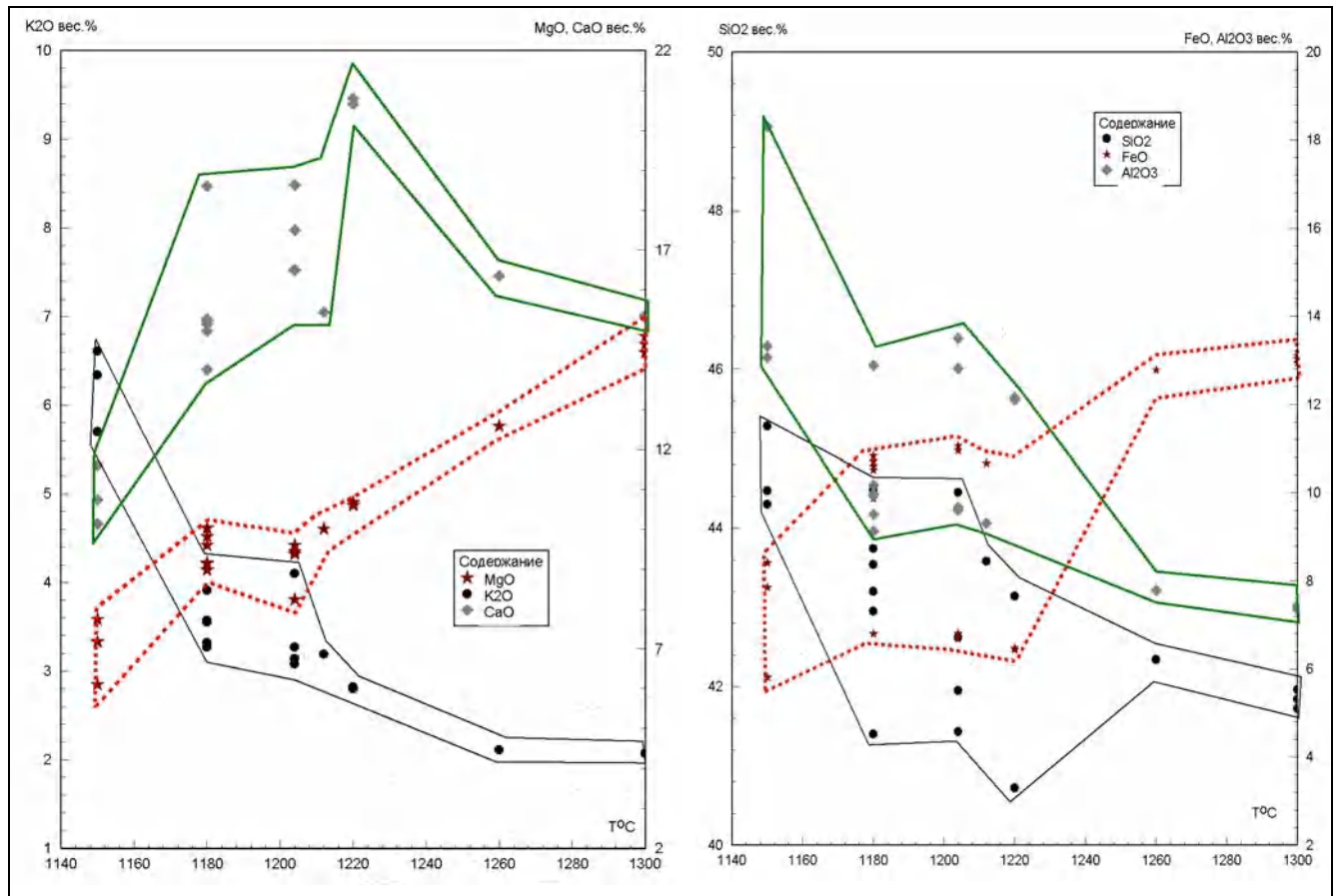


Рисунок 3.27. Изменение состава расплава турьяита при разных температурах.

Широкие интервалы содержаний CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O в стеклах в опытах в интервале температур 1180-1200 объясняется сложной кинетикой реакции растворения мелилита. После появления диопсида, вблизи от центров его кристаллизации и кристаллов мелилита состав расплава меняется достаточно быстро, но там, где реакция не реализуется (из-за отсутствия на эффективном расстоянии реакционных фаз), состав расплава не меняется и следует по пути оливин - мелилитового фракционирования. Основная причина проявления такой «реакционной» неоднородности большая относительная доля расплава на ранних стадиях эволюции мелилита и сильное преобладание мелилита над оливином в кумулусе. Из-за этого эффективный диффузионный радиус (определяемый скоростью диффузии в расплаве), в

который попадает реакционная ассоциация фаз, недостаточно велик, чтобы мелилит на всех участках системы вступил в реакцию. Эта гипотеза особенно важна для природных условий, в которых кинетика кристаллизации, прежде всего, зависит от скорости охлаждения магматического очага или движущейся колонны магмы. Как показал анализ литературных данных по мелилитам, большинство клинопироксенов в них зональны, выделяются 2-3 генерации пироксенов, сильно меняющие свой состав.

Это естественно сказывается на редкоэлементном составе пироксенов и величинах Кр. Состав оливина меняется слабо (около 97% форстерита). Обращает на себя внимание высокое содержание кальция (до 1.5%). Составы мелилита и пироксена также сильно меняются. В мелилите резко падает содержание натрового минала. В реакционных пироксенах появляется избыточный магний в виде энстатитового минала, ниже доля кальциевых миналов – титанового, эсколового (Табл. 3.20).

Таблица 3.19. Составы оливина и магнетита в опытах по плавлению турьяита (xFo, xFa, xLa – соответственно мольные доли форстеритового, фаялитового и ларнитового миналов).

T°C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Сумма				
1250		1.83	5.84	70.26	0.45	20.12		2.48	100.98				
1220		1.79	17.9	47	0.49	22.31	0.38	1.7	91.57				
1220		1.8	17.5	45.2	0.5	21.8		9.8	96.6				
1212		2.59	5.35	71.55	0.59	18.61		1.65	100.34				
1204		1.93	17.1	49.4	0.7	20.7	0.16	6	95.99				
1180	0.12	1.46	15.22	54.7	0.73	21.36	0.2	3.69	97.48				
1180		2.4	0.57	71.83	0.57	19.17		1.66	96.2				
1150		3.16	16.4	52.5	1.1	23.1		1.8	98.06				
1150		3.36	5.72	69.19	0.71	21.02		0.7	100.7				
1150	0.24	3.08	16.4	52.45	1.07	23.1	0.55	1.77	98.66				
	Оливины									Сум. Кат.	xFo	xFa	xLa
1250	42.68			2.42	0.19	53.93	0.64		99.86	2.81	96.55	2.43	0.82
1220	42.74		0.12	0.65	0.2	54.8	1.47	0.44	100.42	2.83	96.87	0.64	1.87
	42.03		0.12	0.64	0.2	53.89	1.45		98.33	2.79	96.44	0.64	1.86
1212	42.91			3.51	0.19	52.52	0.74		99.87	2.80	95.27	3.57	0.96
1204	42.58		0.14	0.92	0.24	52.62	1.41		97.91	2.78	96.14	0.94	1.85
	43.48		0.14	0.94	0.25	53.72	1.45		99.98	2.82	96.91	0.95	1.88
1180	41.31			1.91	0.22	55.72	0.63		99.79	2.80	97.13	1.87	0.79
	42.2		0.15	0.92	0.27	53	1.42		97.96	2.77	96.04	0.94	1.85
	43.03		0.28	0.94	0.31	54	1.45		100.01	2.82	96.87	0.95	1.87
1150	41.83		0.22	0.58	0.3	54.02	1.21		98.16	2.77	97.04	0.58	1.56
	42.34		0.22	1.21	0.3	54.68	1.22		99.97	2.81	96.94	1.20	1.55

Ограниченное количество микронзондовых данных по составу минералов не позволяет делать определенные выводы, но сопоставление с результатами работы [Кригман и др., 1995] по плавлению турьяита показывает, что изменение состава фаз в опытах очень существенное. Следовательно, следует предполагать и значительные вариации Кр пироксена и мелилита,

обусловленные этим процессом. Измерение содержаний редких элементов в фазах выполнялось разными методами: нейтронно-активационным анализом, лазерной абляцией с фоторегистрацией, микронзондовым методом.

Состав мелилита, пироксена и равновесного с ним расплава (стекла) определялся микронзондом «Самевах» по программе TRACE. Для определения коэффициентов распределения TR мелилита кроме того использовалась методика лазерного масс спектрометрического анализа.

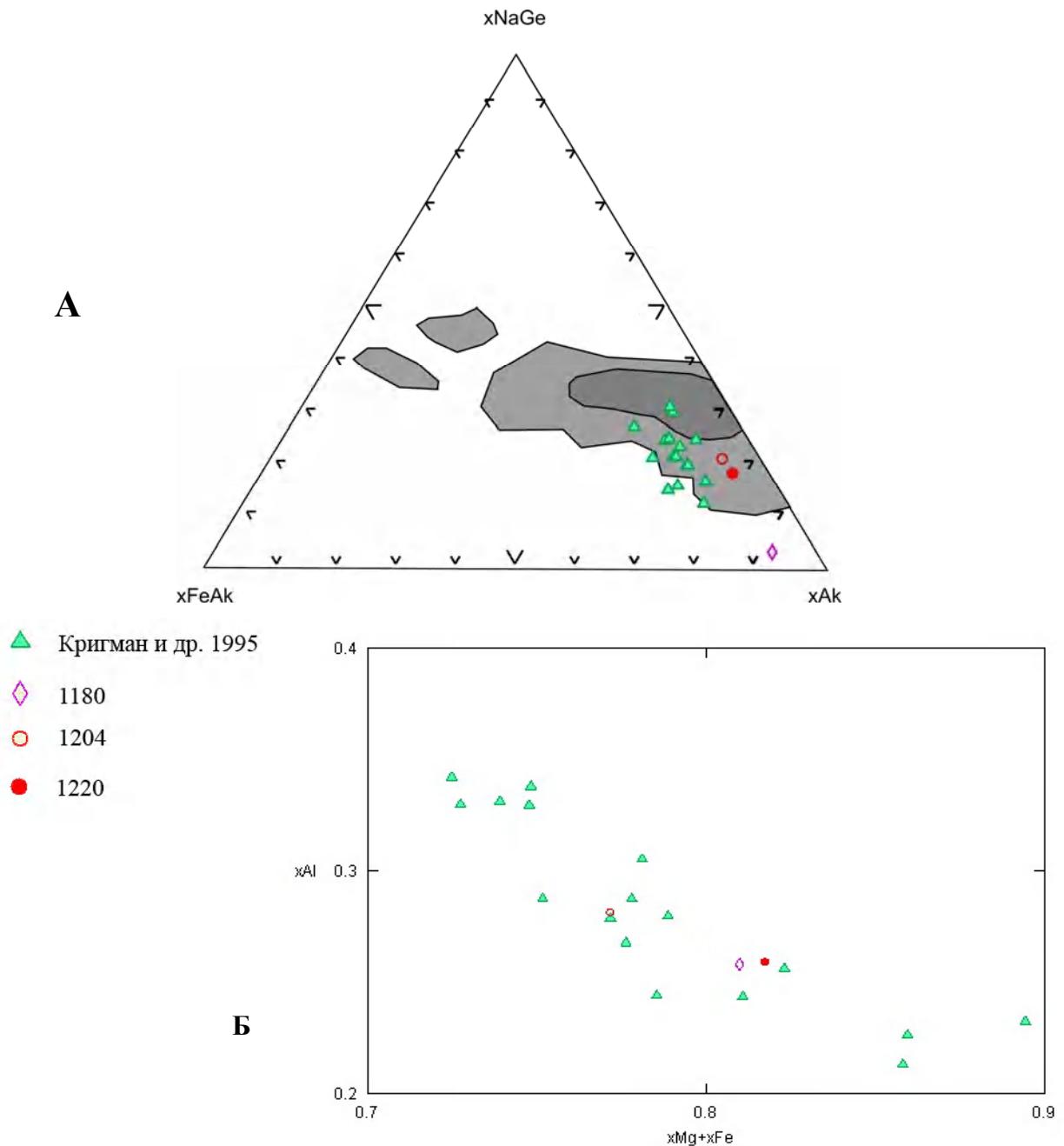


Рисунок 3.28 Изменение состава мелилитов в опытах по плавлению турьяита. Цветные значки - полученные составы (в легенде указана температура равновесия) Серым указана область природных составов мелилита [Velde & Yoder, 1977].

. Для проверки точности данных, по абсолютным содержаниям TR, в стекле проводилось определение TR в стеклах без кристаллических фаз (отобранных под микроскопом) при помощи нейтронно-активационного метода. Кроме того, используя в качестве внутреннего стандарта измеренные на микрозонде концентрации Cr и Ni в стекле и мелилите, проводился расчет результатов лазерной масс-спектрометрии (аналитик Тюрин Д.А.).

Анализировались мелилит, оливин и силикатное стекло. Заметных различий в скорости набора экспозиции для этих трех веществ не обнаружено. Анализируемые элементы примеси находились в концентрациях от 0.1% до 10⁻⁴%. Одиночный удар лазера создавал в веществе кратеры диаметром около 0.01 мм и глубиной 0.005 мм.

Таблица 3.20. Составы пироксенов и мелилитов в опытах по плавлению турьяита (расшифровка названий миналов см. табл. 3.7 и 3.8).

Образец	tur1212	tur1180	tur1150		tur1220	tur1204	tur1180
T°C	1212	1180	1150		1220	1204	1180
phase	Пироксены				Мелилиты		
SiO ₂	48.68	44.66	41.7		43.14	44.6	43.6
TiO ₂	1.453	2.24	3.72				
Al ₂ O ₃	3.1	5.36	9.4		4.86	4.9	5.29
FeO	6.73	10.13	9.04		1.13	1.18	1.22
MnO	0.1	0.08	0.29				
MgO	15.86	14.15	12.39		11.5	11.5	10.8
CaO	23.67	23.25	22.9		37.3	37.7	36.7
Na ₂ O	0.39	0.5	0.46		1.88	0.2	2.2
K ₂ O		0.02	0.11		0.21	0.23	0.22
Total	99.983	100.39	100.01		100.02	100.31	100.03
Мольные количества							
xSi	1.7593	1.6078	1.5205		1.9498	1.9921	1.9657
xAl	0.1321	0.2275	0.4040		0.2589	0.2579	0.2811
xAl ₄	0.1321	0.2275	0.4040				
xFe	0.2538	0.3782	0.3456		0.0427	0.0441	0.0460
xFe ₂	0.0712	0.0889	0.1056				
xFe ₃	0.1826	0.2894	0.2401				
xTi	0.0375	0.0560	0.0983				
xMg	0.8105	0.7017	0.6490		0.7748	0.7657	0.7258
xCa	0.8694	0.8286	0.8621		1.8061	1.8040	1.7727
xNa	0.0259	0.0322	0.0313		0.1647	0.0173	0.1923
xK	0.0000	0.0008	0.0049		0.0121	0.0131	0.0127
Миналы							
xCaESC	12.81	19.13	15.43	xFeAk	4.3458	4.8416	4.6833
xAE	2.12	2.47	2.75	xGe	4.7896	13.2164	4.5200
xTiCA	5.40	8.49	15.29	xAk	74.1017	80.0394	71.2165
xEN	0.29	0.00	0.00	xNaGe	16.7630	1.9026	19.5802
xFS	10.37	13.63	12.66				
xENFS	3.32	2.91	3.90				
xDIHD	65.68	53.37	49.97				
Сум. Кат.	4.10	4.16	4.13		5.01	4.89	5.00

Для определения содержания элементов, чья концентрация находилась на уровне $10^{-4}\%$, приходилось выжигать картер диаметром примерно 0.3 – 0.5 мм. и глубиной 0.02 – 0.3 мм., причем при таких условиях, хорошо определялись элементы с концентрацией $10^{-2}\%$, а $10^{-3}\%$ – $10^{-4}\%$ уже с трудом. Для увеличения чувствительности анализа экспозиция набиралась по 2-3 кристаллам (так как при данном размере анализируемых кристаллов 0.8 – 0.3 мм. кристалл выжигался весь).

Таблица 3.21. Содержания в стекле микроэлементов (ppm) по данным микрозондового и нейтроноактивационного анализа (inna).

Т С°	Нобр.	Примечание	Ni	Mn	Cr	La	метод
1250	tur1250	шихта 3 , опыт №7	308	163	73		inna
1250	1tur1250	шихта 1 , опыт №8	295	154	48		inna
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13	750		460		
			740		340		
			700		450		
1220	1tur1220	шихта 1 , опыт №16	860		780	2680	
			850		780	2750	
			865	217	740	2820	inna
			860	174	710	2600	inna
1212	tur1212	Шихта 1 , опыт №12	620		380		
			628	619			
			730		430		
			710		450		
			690		460		
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17		201	450	2360	inna
			570		290		
			590		360		
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17	510		110		
1180	1tur1180	шихта 1 , опыт №3	500		160		

Таблица 3.22. Содержания в оливине микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным микрозондового анализа.

ТС	Нобр.	Примечание	Liq (ppm)		Ol (ppm)		Кр	
			Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn
1250	tur1250	шихта 3 , опыт №7	308	163	7307	1936	23.72	11.88
			308	163	6914	1548	22.45	9.50
1250	1tur1250	шихта 1 , опыт №8	295	154	6207	1316	21.04	8.55
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13	750		6521	1858	8.69	
			750		5500	1548	7.33	
			740		6521	1858	8.81	
1220	1tur1220	шихта 1 , опыт №16	850		7464	2090	8.78	
			865	217	7464	2090	8.63	9.63
			860	174	7464	2090	8.68	12.01
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17	570		7307	2478	12.82	12.33
1180	1tur1180	шихта 1 , опыт №3	510		5814	2090	11.40	
			500		5814	2090	11.63	
			500		4950	2400	9.90	

Сравнение показало, что в пределах 20% возможно совместное использование обоих методов для определения коэффициентов распределения TR. Результаты определения концентраций и рассчитанные коэффициенты распределения приведены в таблицах 3.20-3.24. Измерены величины Кр оливина для Ni, Mn, пироксена – Ni, Cr, мелилита Ni, La, Mn. Низкие Кр TR пироксена и Cr для мелилита не позволили измерить концентрацию этих элементов микрозондом но, во всяком случае, их величина менее 0.01.

Таблица 3.23. Содержания в пироксене микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным микрозондового анализа.

Т С°	Нобр.	Примечание	Liq (ppm)			Cpx (ppm)			Кр		
			Ni	Mn	Cr	Ni	Mn	Cr	K NI	K Mn	K Cr
1212	tur1212	Шихта 1, опыт №12	690		460	560	154	240	0.81		0.52
			730		430	560	154	240	0.77		0.56
			710		450	560	154	240	0.79		0.53
			628	619		560	154	240	0.89	0.25	
1180	1tur1180	шихта 1, опыт №3	510		110	158	258	60*	0.31		0.55
			500		160	314	387	542	0.63		3.39
			500		160	158	258	60*	0.32		0.38

*анализ Cr в Cpx выполнен SMS методом

Таблица 3.24. Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным искровой масс-спектрометрии (SMS) и нейтроноактивационного (inna) методов анализа.

Нобр.	шихта 1, опыт №16				шихта 2, опыт №17			
Т С°	1220				1204			
Метод	SMS	inna	SMS	Кр	SMS	SMS	Кр	
фаза	Liq	Liq	Mell		Liq	Mell		
Ni	605.3		382.8	0.632	120	383	3.192	
Cr	854.4	320	658.8	0.771	115			0.375
Sr	54		47	0.870	30.5			
Co	55.9	36	33	0.590	13.5	32.8	2.430	0.644
Sc	231.7		211	0.911	232	210.6	0.908	
La	2086	900	367	0.176	3350	367.1	0.110	0.431
Ce	24		13.4	0.558	17	13.4	0.788	
Pr	80.4		45	0.560	55	44.74	0.813	
Nd	218.9		131	0.598	165	131.27	0.796	
Sm	59.6	20	32	0.537	55	32.16	0.585	0.336
Eu	0.45	0.2						
Gd	50		35	0.700	13.4			
Tb	11		8	0.727	3			
Dy	45		36	0.800	11.8			

Для всех минералов можно выделить изотерму с очень сильной вариацией величины Кр. Для мелилита и оливина это изотерма 1220, для пироксена - 1180. Как видно из условий опытов, причина таких вариаций не может лежать в относительно небольшом изменении температур или состава расплава. Возможное объяснение значительных вариаций Кр

заключается в реакции, реализующейся в турьяитовом расплаве. При этом наиболее активно участвующая в реакции фаза – оливин и мелилит на изотерме 1220 и пироксен - на 1180 становится неравновесными, и содержания в них редких элементов значительно меняются. На Рис. 3.29-3.30 линиями указаны предполагаемые тренды изменения Кр. Символы у линии означают: eq –равновесный, eq pop – неравновесный. Необычно резкое, для оливина, снижение Кр Ni от 20 до 9 при снижении температур равновесия также сложно объяснить температурным фактором.

Таблица 3.25. Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным микрозондового анализа.

Т С°	Нобр.	Примечание	Liq			Mell			Кр			
			Mn	Ni	La	Mn	Ni	La	Ni	La	Mn	
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13		750		198	112		0.15			
				740		217	145		0.20			
				700		174	78		0.11			
	2tur1220			600	900		290	130	0.48	0.14		
			217	600	900	542	210	80	0.35	0.09	2.50	
	1tur1220	шихта 1 , опыт №16		174	865	2820	464	382.8	367	0.44	0.13	2.14
				174	865	2820	464	314		0.36		2.14
				174	860	2600		383	367	0.45	0.14	
			174	850	2750	309	383	367	0.45	0.13	1.78	
1212	tur1212	Шихта 1 , опыт №12		730			230	60	0.32			
			619	628			250		0.40			
				710			250		0.35			
				690			230	60	0.33			
				710			230	60	0.32			
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17		120	3350	223	86		0.72			
			201		2360	223	86				1.11	
			201		2360	182	48				0.91	
	1tur1204			570			383	4497	0.67			
				570			383	367	0.67			
				590	2360		383	367.1	0.65	0.16		

Для марганца отмечается слабое возрастание Кр. В целом, величины Кр оливина в турьяитовом расплаве намного выше, чем в других нефелинитовых расплавах уже на ранних стадиях, это обуславливает быстрое обеднение расплавов никелем и марганцем.

По полученным данным Кр марганца очень высоки у мелилита (около 2), они опускаются ниже 1 только в опытах при 1200 С°. Высокие Кр марганца подтверждаются высокими содержаниями марганца 0.8-6% в составах мелилитов, приведенных в работах [Stoppa & Sharygin, 2009; Foley et al., 2002]. Кр никеля мелилита меньше единицы, но сильно возрастают с падением температуры от 0.2 до 0.7. На величине Кр Ni пироксена сильно сказывается изменение состава расплава с падением температуры, в результате при снижении

температуры величина K_r не возрастает, а снижается от 0.8 до 0.32. K_r хрома для пироксена почти не меняется, остается на уровне 0.5.

Редкоземельные элементы в мелилите почти не фракционируют, величины K_r тяжелых и легких близкие. Резкое снижение K_r лантана подтверждается данными микрозонда. K_r не меняются при незначительном изменении температуры равновесия.

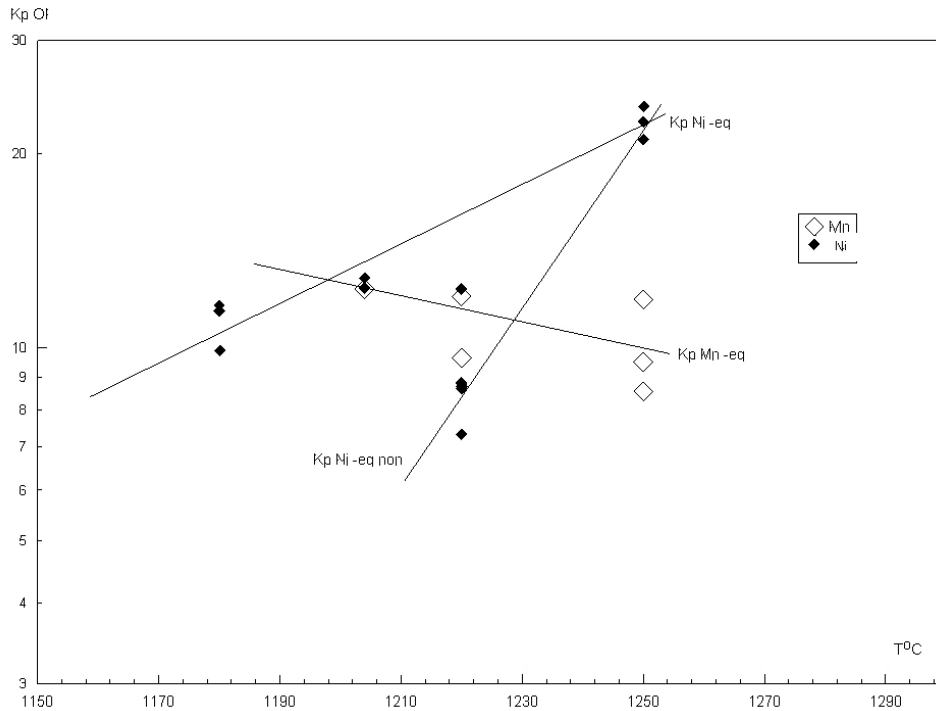


Рисунок 3.29 K_r оливина в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины K_r) по данным микрозондового анализа.

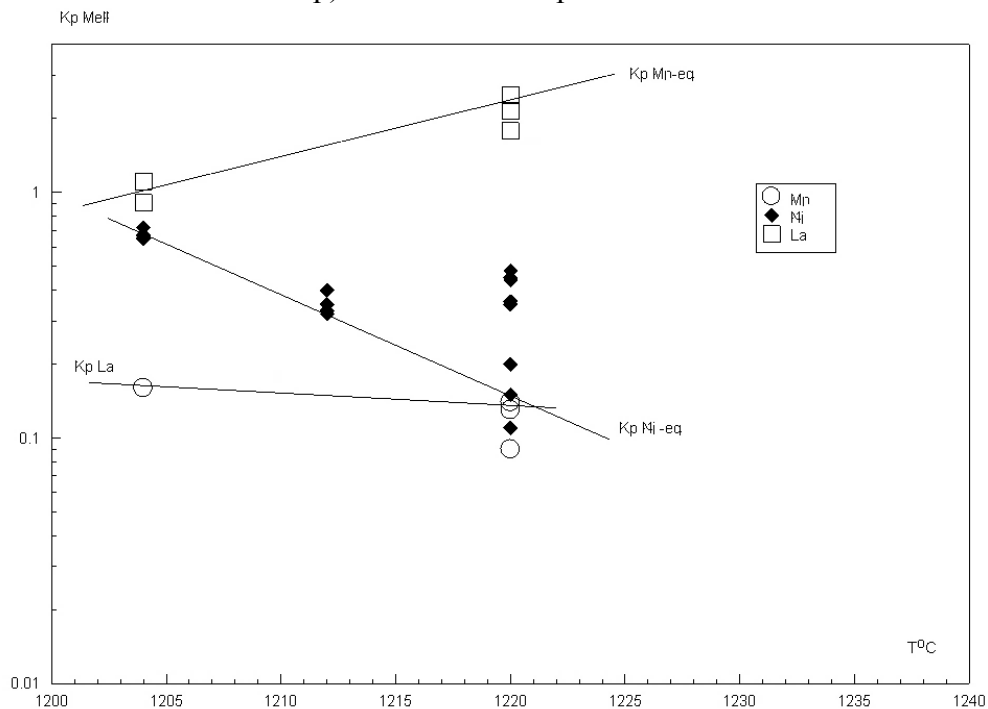


Рисунок 3.30 K_r мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины K_r) по данным микрозондового анализа.

Полученные величины Кр редкоземельных элементов [Асавин и др., 1984, Asavin et al., 2012] близки к величинам в природных образцах, но достаточно сильно отличаются от Кр в экспериментах.

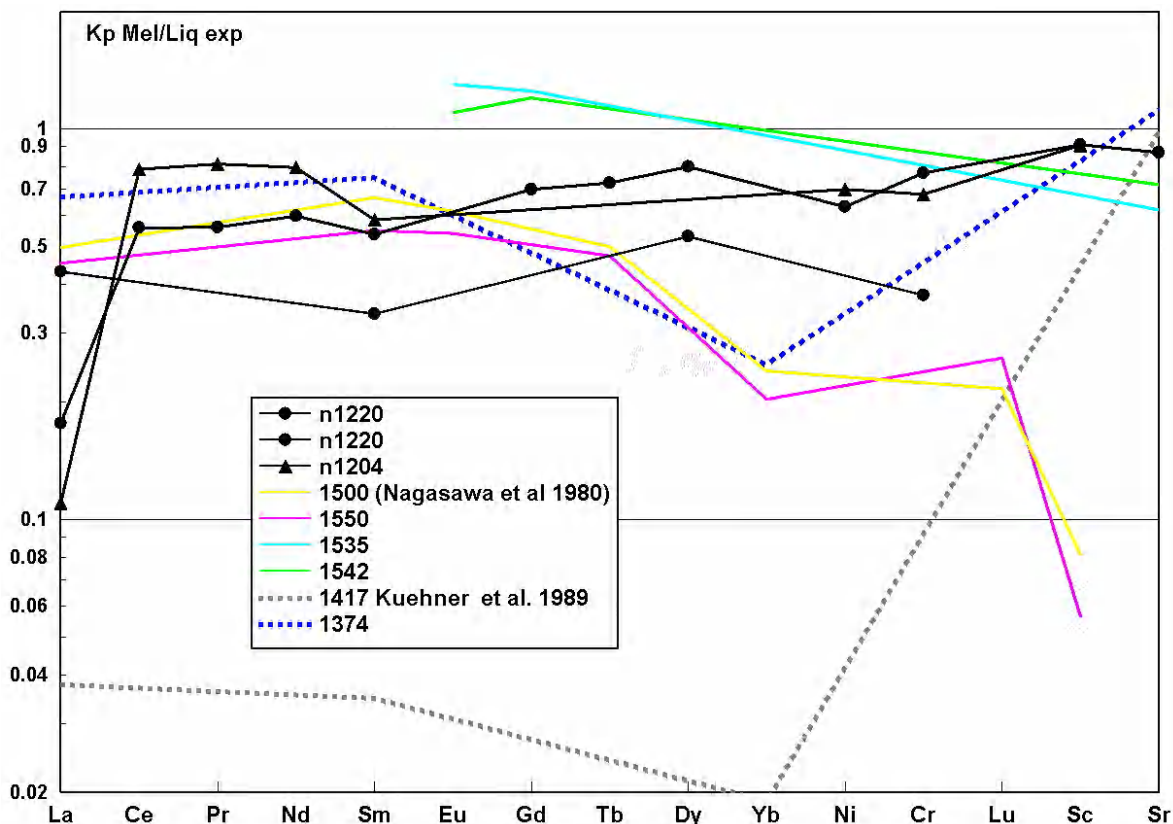


Рисунок 3.31. Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным SMS анализа. Литературные экспериментальные данные с указанием температур равновесия в $^{\circ}\text{C}$ [Nagasawa et al., 1980; Kuehner et al., 1989]

На рис.3.30 приводится сравнение полученных данных с экспериментальными данными других авторов. Наиболее важным механизмом, приводящим к вариациям величин Кр в турьяитовых расплавах, является кинетика протекания перетектической реакции растворения мелилита и кристаллизации пироксена. Влияние этого процесса приводит к появлению обратной зависимости от температуры величин Кр Ni оливина и пироксена, Кр Mn мелилита (снижение величины с падением температуры). Полученные величины Кр TR мелилита близки к природным. Они слабо меняются в пределах группы TR, исключительной особенностью является резкое снижение Кр лантана относительно других редкоземельных элементов.

3.8. Экспериментальная оценка Кр в лампроите

Для уточнения влияния давления на распределение Zr, Hf и получения новых данных по Кр в щелочных расплавах было проведено несколько опытов на установке цилиндр-поршень (ГЕОХИ РАН) с составом шихты, отвечающей среднему лампроиту Алдана в интервале температур 1150-1250 $^{\circ}\text{C}$ и в условиях насыщенности водой (3.9-10%) в ампулах

форстеритового состава. Выдержка составляла 1 ч. Фугитивность кислорода отвечала буферу QFM. Подробно экспериментальная методика и установка описана в работе [Ходырев & Слуцкий, 1993]. Методика добавления редких элементов в шихту и методика анализа на микрозонде рассмотрена в разделе 3.6. Плавление лампроита проходит в довольно узком интервале температур. При 1200 градусах доля расплава составляла 90% с редкими кристаллами оливина и слюды. При 1150°C доля расплава составляла не более 20%. [Asavin & Khodyrev, 2004].

Таблица 3.26. Состав стекол (основной массы) в опытах по данным микрозондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25кбар, первые 2 анализа валовый состав шихты без добавления Zr и Hf.

ТС	шихта	N анал.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	HfO ₂	Сумма
1300	1	ш.1	45.41	2.46	6.67	9.65	16.77	10.48	5.40	2.69	0.48			100.34
1300	3	ш.3	43.20	2.44	7.20	8.21	16.50	10.41	4.87	2.76	4.42			100.19
1250	1	28	46.65	2.48	7.94	7.48	15.13	12.60	5.05	1.86	0.81	0.623	0.677	86.25
1250	1	27	45.75	2.53	8.20	7.35	15.44	12.86	5.11	1.84	0.93	0.592	0.41	84.15
1250	1	26	44.60	2.61	8.10	8.07	15.76	13.24	4.75	2.02	0.86	0.559	0.493	81.65
1200	1	36	45.72	3.60	12.71	7.52	10.91	15.44	0.83	2.84	0.43	0.226	0.057	99.71
1200	1	34	44.83	4.16	12.95	6.59	9.91	17.19	0.35	2.71	0.31	0.167	0.048	101.15
1180	3	9	43.65	3.75	10.62	10.95	6.51	7.22	5.08	5.71	10.51	5.04	3.447	99.13
1180	1	35	43.27	3.86	17.39	9.33	4.11	9.86	2.47	6.39	1.32	0.442		101.89
1180	1	4	46.52	3.43	18.19	8.78	4.02	10.03	2.59	6.44		0.25	0.5	99.41
1180	1	5	47.44	3.58	18.30	8.30	3.99	9.38	2.65	6.36				98.51
1180	1	2	46.41	3.46	18.31	8.82	4.00	9.54	2.62	6.83				98.08
1180	3	22	46.06	3.31	7.18	10.33	3.62	7.15	3.33	4.97	14.05	6.486	5.229	95.74
1180	3	25	42.86	2.43	4.75	9.97	3.03	12.50	2.88	6.32	17.26	7.109	4.902	99.7
1150	3	20	45.24	3.93	6.07	7.42	1.51	12.18	2.63	5.72	15.30	7.116	6.118	97.09
1150	3	19	40.93	0.97	5.44	7.12	1.33	15.30	1.07	4.14	21.71	8.579	6.173	100.16
1150	3	11	39.46	2.54	4.79	8.44	1.30	15.76	1.48	5.23	21.00	8.109	6.018	97.8
1150	3	21	44.65	2.83	6.47	10.96	1.25	7.49	1.38	6.54	18.44	7.494	5.316	97.38
1150	3	30	43.08	2.08	4.66	9.67	1.21	11.69	1.90	7.93	17.76	7.219	5.519	97.27
1150	3	31	42.69	1.62	5.14	9.40	1.24	10.71	2.27	9.05	17.87	7.459	5.409	93.01
1150	3	13	48.08	2.18	5.98	5.98	0.97	13.58	2.01	4.98	16.25	7.532	6.753	93.17
1150	3	14	47.55	1.95	5.91	5.65	0.75	12.55	2.06	6.27	17.31	7.979	6.336	95

Работа осложнялась тем, что по кинетическим причинам чистое щелочное стекло в опытах не формировалось, а было представлено мелкозернистой массой, состоящей из лейст слюды, пироксена и рудных минералов. Это обстоятельство сильно затрудняет оценку состава расплава, поэтому приходилось пользоваться расфокусированным пучком. (поскольку при анализе точка соотношение пироксена слюды и интерстициального стекла отлично от среднего). Ширина сканированной площадки при анализе менялась от 20x20 до 50x50 микрон. Использовались две шихты с переменными содержаниями циркония и гафния. Одна из них (шихта 3) содержала дополнительно более 4 % P₂O₅. Планировалось дополнительно оценить

величины Кр фосфора для пироксена. По-видимому, растворимость фосфора в расплаве была очень велика, из-за чего в продуктах опытов апатит не наблюдался.

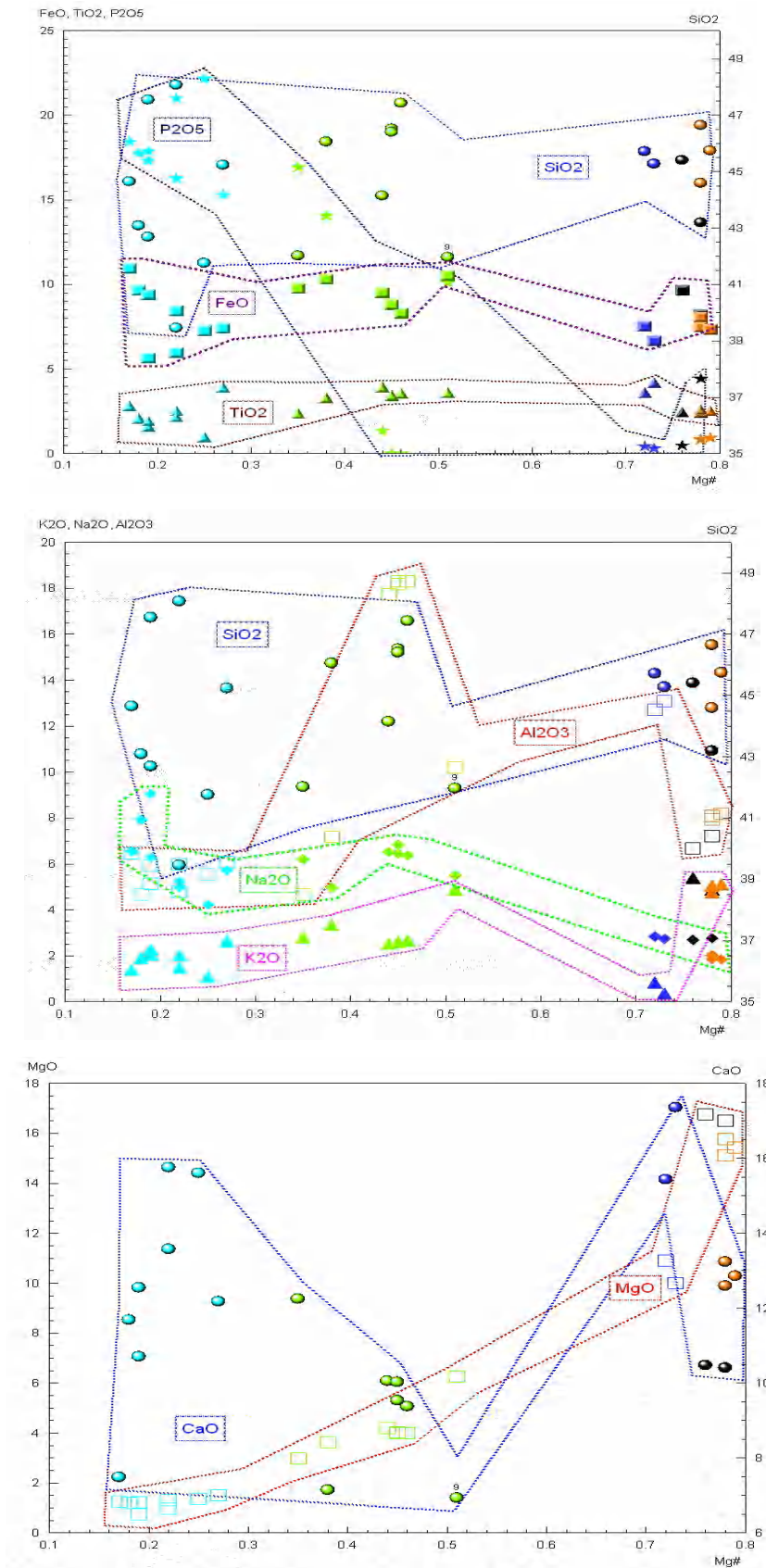


Рисунок 3.32. Вариации состава стекол по основным компонентам (масс.%) в зависимости от магниальности (Mg#). Черные маркеры – исходный состав шихты, Оранжевые – стекла при

1250°C, Синие - при 1200 °С, Зеленые - при 1180 °С, Голубые - при 1150 °С, Из-за разброса данных анализа изменение состава расплава нарисовано на графиках в виде области составов (см. детально в тексте).

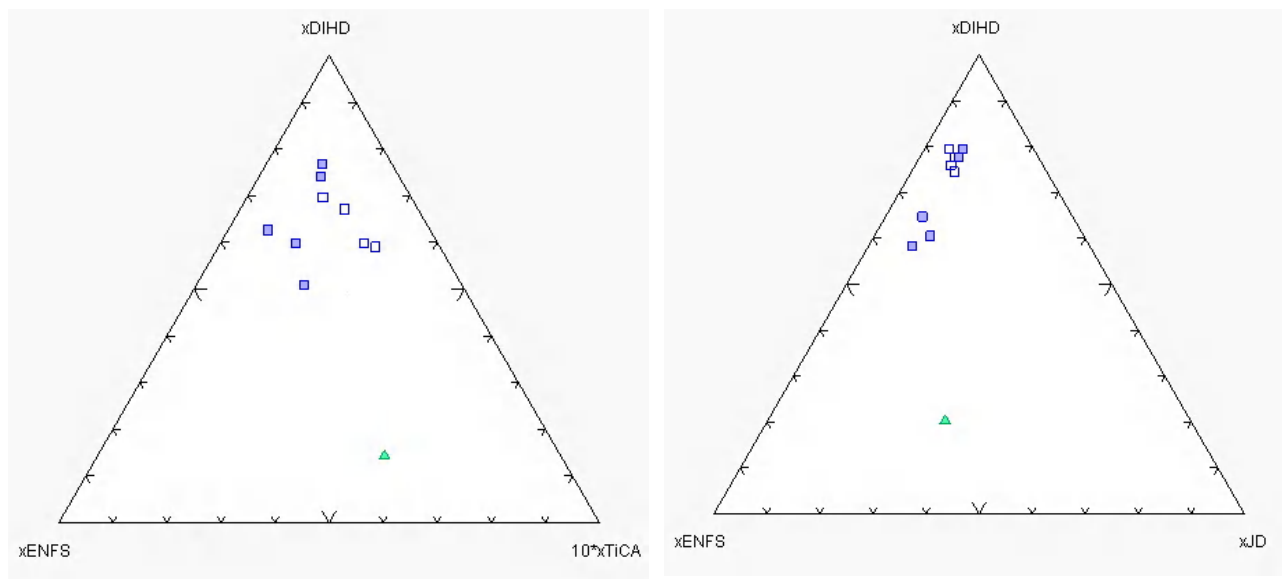


Рисунок 3.33. Вариации состава пироксенов в опытах при различных температурах. Зеленый треугольник – 1200°C, Синий залитый квадрат - 1180°C, синий незалитый квадрат - 1150°C.

Концентрация добавленных в шихту Zr и Hf была выше, чем уровень растворимости в расплаве этих элементов, поэтому кристаллизовалась собственная циркониевая фаза - бадделеит. Бадделеит присутствовал в продуктах опытов и характеризовался Zr/Hf отношением 0.85 и содержал около 4% TiO₂. Результаты анализа представлены на рис 3.32 и в табл. 3.27.

При 1250°C в стекле не наблюдалось ликвидусных фаз. При 1200°C появлялись единичные кристаллы, но стекла было более 80%. Ниже по температуре кристаллизация была очень активна, доля стекла резко падала. При более низких температурах (1130°C) стекло обнаружить не удалось.

Как видно из графиков (Рис. 3.32), содержание щелочей, кремния, железа, титана и особенно SiO₂ после 1180°C сильно колеблется, но остается на одном уровне. Причиной этого может быть сложность анализа неоднородной закалочной основной массы (чтобы снять эту проблему, проводился анализ расфокусированным зондом). Другой причиной может быть недостаточная длительность выдержки на изотерме, из-за чего расплав не успевал прийти в равновесие с активно кристаллизующимися фазами – слюдой и пироксеном. Не исключено также наличие реакции гранат + оливин + вода = пироксен + флогопит. Такое предположение, позволяет сделать единичный анализ граната, обнаруженного в продуктах опытов при 1250°C. Таким образом, по-видимому, исследованный состав представлял систему, близкую к эвтектической смеси. Незначительное фракционирование магния, фосфора и алюминия объясняется изменением степени кристаллизации системы.

Состав клинопироксена характеризуется низким содержанием TiO_2 – 0.6% и Na_2O - 1%. Отсутствует эгириновый минал, возможно из-за низкой (QFM) фугитивности кислорода. В пироксене нет избыточного кальция в виде чермакового или эсколового минала.

Таблица 3.27. Состав минералов в опытах по данным микрозондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25 кбар (Bd – бадделеит, Grnt – гранат, Ol – оливин, Crx – клинопироксен).

TC	1150	1200	1200	1150					1180				1200
фаза	Bd	Grnt	Ol	Crx									
N анал.	15	3	32	17	12	1	5+	4+	24	23	6	2	1
SiO ₂		39.87	39.86	55.44	54.02	54.67	52.6	52.98	53.87	54.75	54.69	53.01	50.78
TiO ₂	4.47	0.64	0.23	0.6	2.137	0.65	0.6	1.1	1.01	0.88	0.83	1.08	1.73
Al ₂ O ₃	0.1	4.04	0.27	2.13	1.81	2.22	4.35	4.451	2.99	2.49	2.50	2.73	13.94
FeO	1.87	17.78	22.75	3.93	6.03	3.67	3.63	3.73	4.34	4.73	4.11	3.8	11.08
MgO		31.62	36.14	17.13	13.95	17.35	17.43	18.83	16.89	16.7	17.20	17.06	6.8
CaO	0.25	2.38	0.69	20.4	13.15	19.74	15.02	15.02	19.3	19.71	18.86	19.99	11.06
K ₂ O	0.07	0.65	0.01	0.065	0.11	0.04	0.165	0.03	0.08	0.07	0.28	0.06	0.23
Na ₂ O		1.87	0.06	1.034	3.959	1.07	1.22	1.05	1.4	1.26	1.09	1.18	2.84
P ₂ O ₅				0.174	0.247	0.11	1.664	0.7	0.85	0.31	0.45	0.286	
ZrO ₂	40.13	0.04		0.34	2.11	0.28	0.11	0.077	0.069	0.6	0.51	0.49	
HfO ₂	46.86	0.18		0.48	3.74	0.31	0.917	0.89	0.82	0.77	0.44	0.92	
Total	93.62	99.07	100.02	101.72	101.26	100.1	98.8	99.55	102.22	102.26	100.95	100.6	98.46
Катионные количества													
O_Sum				3.89	3.98	4.00	3.99	4.00	3.95	3.96	3.98	3.96	3.99
Si				1.922	1.980	1.938	1.9638	1.9256	1.969	1.94	1.9876	1.994	1.983
Al ^{IV}				0.1355	0.0292	0.0635	0.0424	0.0729	0.0544	0.0793	0.0210	0.0239	0.0236
Al ^{VI}				0.5005	0.0780	0.0632	0.0629	0.0441	0.1390	0.1139	0.0693	0.0554	0.0715
Al				0.6361	0.1072	0.1266	0.1053	0.1170	0.1934	0.1932	0.0903	0.0792	0.0951
Fe				0.3611	0.1249	0.1306	0.1424	0.1153	0.1151	0.1154	0.1183	0.1877	0.1116
Fe ₂				0.3611	0.1249	0.1306	0.1424	0.1153	0.1151	0.1154	0.1183	0.1877	0.1116
Ti				0.0508	0.0395	0.0539	0.0478	0.0544	0.0545	0.0606	0.0307	0.1662	0.0281
Mg				0.3948	0.9330	0.9066	0.8959	0.9230	0.9841	1.0382	0.9194	0.7745	0.9414
Ca				0.4619	0.7351	0.7445	0.7599	0.7773	0.6094	0.5949	0.7872	0.5249	0.7697
Na				0.2146	0.0766	0.0976	0.0881	0.0832	0.0898	0.0754	0.0722	0.2859	0.0757
K				0.0114	0.0129	0.0036	0.0031	0.0028	0.0080	0.0016	0.0030	0.0054	0.0019
Миналы пироксена													
JD				17.25	6.78	5.58	5.60	3.94	7.86	5.97	6.20	5.38	6.30
TiCA				3.88	1.27	2.80	1.89	3.26	0.53	1.64	0.94	1.16	1.04
EN				9.86	9.24	8.56	7.00	8.14	16.97	19.45	6.39	12.71	8.07
FS				13.79	5.43	5.77	6.34	5.15	4.62	4.48	5.29	9.12	4.91
ChRM				20.96	0.00	0.00	0.00	0.00	3.31	2.87	0.00	0.00	0.00
ENFS				23.83	14.67	14.33	13.34	13.29	21.59	23.93	11.68	21.82	12.99
DIHD				10.43	62.62	62.95	65.82	66.22	45.12	41.66	69.50	49.82	66.69

Закалочный пироксен из основной массы характеризуется повышенным содержанием Na_2O – 4% и TiO_2 – 2% (анализ 12 из табл. 3.27). В целом, оценка равновесности по величине K_d железа-магния и содержанию жадеитового компонента дает близкие к эксперименту температуры равновесия, но для некоторых анализов рассчитанная величина $K_d < 0.2$ (интервал

0.05-0.19), что может говорить о неравновесности пироксена в опытах. В то же время для уже упомянутого высоконатриевого пироксена K_d равно 0.26 (равновесное значение).

Кристаллизация флогопита начинается при 1200°C . Хотя наблюдаются достаточно сильные вариации в его составе, определенной зависимости от температуры равновесия не выявлено. Состав слюд близок к слюдам из природных камофугитов [Stoppa & Cundari, 1995]. Высокие содержания титана и магния - характерные особенности слюд. Высокие содержания циркония и гафния в расплаве позволяют с помощью разработанной методики измерения этих элементов на микрозонде оценить величины K_r для пироксена и флогопита. Измерения проводили по программе TRACE. В связи с неоднородностью закалочной основной массой в опытах анализ стекол проводили расфокусированным пучком. Это обстоятельство и вероятная неравновесность минералов и расплава в опытах приводит к значительной неопределенности в интерпретации полученных результатов.

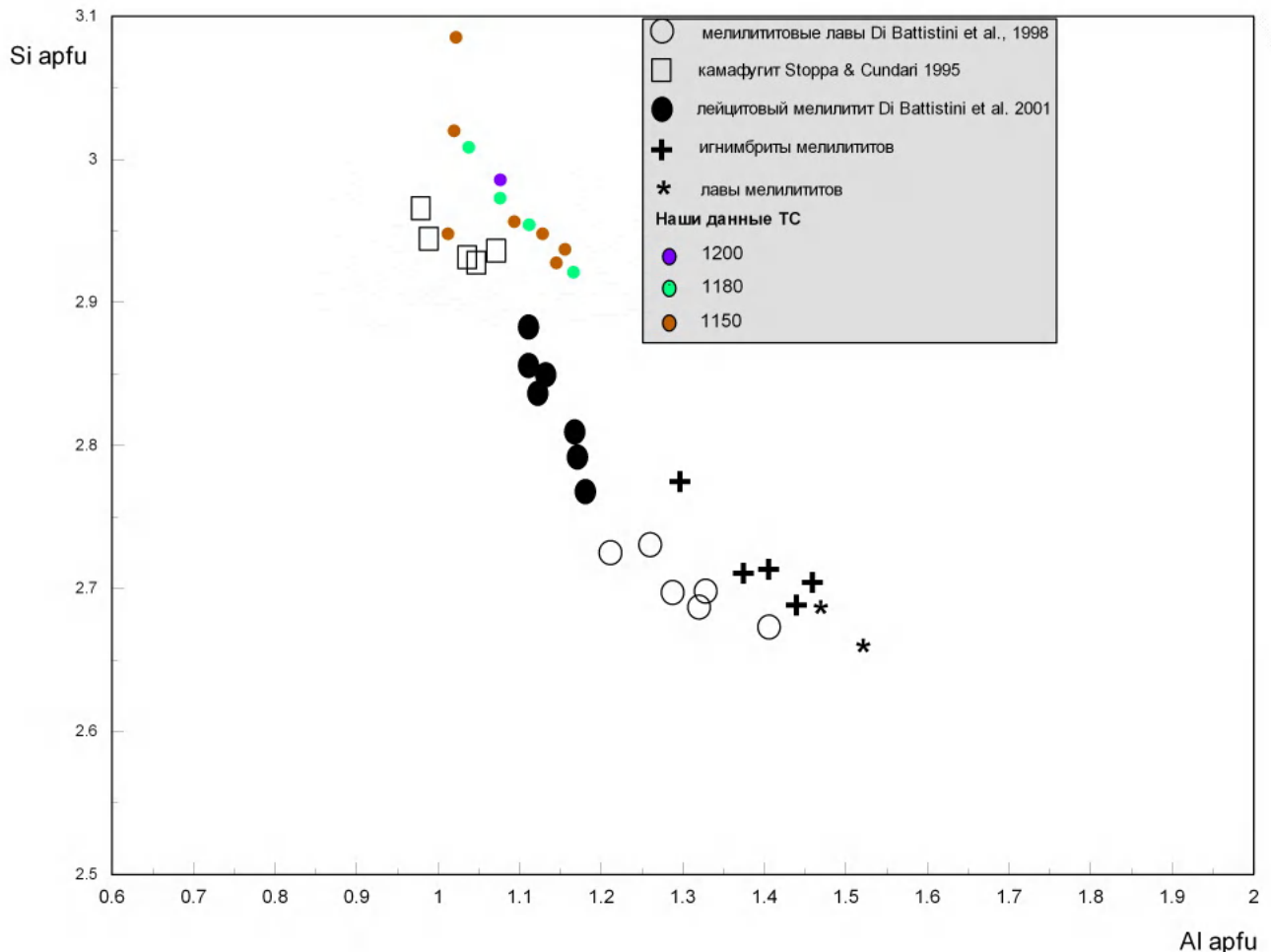


Рисунок 3.34. Вариации состава флогопитов в опытах при различных температурах. Темно-синяя точка – 1200°C ; Зеленые - 1180°C ; коричневые - 1150°C .

Несмотря на значительные вариации величин K_r пироксена, можно с уверенностью утверждать, что K_r гафния в несколько раз выше, чем K_r циркония. При небольшой разнице в

температурах опытов, температура на величине Кр почти не сказывается. Некоторая тенденция снижения величины Кр гафния отмечается на левом рисунке 3.34, однако для циркония этого нет. Вариации Кр циркония более значительны - составляют почти порядок величин. Возможно, это связано с низким содержанием в пироксене и соответственно большой аналитической ошибкой определения концентраций (до 20-30 относительных %).

Таблица 3.28. Состав слюд в опытах по данным микронзондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25кбар (анализы приведены без содержания ZrO₂ и HfO₂, которые составляют <0.5%).

Т °С	1200				1180				1150				
Анализ	29	3	4	5	16	7	10	1+	18	2+	-3	-2	
SiO ₂	41.95	42.40	41.68	41.03	41.69	42.05	42.20	39.10	42.18	42.44	44.45	41.10	
TiO ₂	2.61	2.66	2.87	2.69	2.77	2.14	4.80	1.70	2.70	2.55	2.57	2.70	
MgO	21.80	22.75	21.45	21.94	21.97	23.56	18.13	23.60	22.41	22.59	23.78	21.60	
FeO	4.85	4.58	6.93	5.19	5.03	3.87	2.60	5.45	4.94	4.93	4.94	5.46	
Na ₂ O	0.57	0.38	0.36	0.29	0.35	0.33	0.37	0.34	0.30	0.55	0.29	0.34	
K ₂ O	9.93	10.55	9.44	10.27	10.29	9.35	12.77	7.52	10.66	10.71	10.69	10.52	
CaO	0.28	0.23	0.14	0.11	0.13	0.21	0.16	0.14	0.12	0.19	0.09	0.10	
Al ₂ O ₃	12.03	13.03	13.09	13.63	13.93	12.87	11.87	11.40	13.71	13.56	13.02	13.93	
P ₂ O ₅	0.62	0.09	0.07	0.08		0.22	1.18	0.03	0.06	0.39	0.07	0.02	
Сумма	94.62	96.66	96.03	95.21	96.15	94.60	94.08	89.28	97.07	97.90	99.90	95.77	
Катионные доли (расчет на 8 катионов)													
Si	3.0195	2.9724	2.9560	2.9272	2.9366	2.9852	3.0848	2.9475	2.9475	2.9538	3.0079	2.9206	
Al	1.0202	1.0767	1.0941	1.1457	1.1562	1.0770	1.0226	1.0128	1.1288	1.1124	1.0383	1.1666	
Al ^{IV}	0.9805	1.0276	1.0440	1.0728	1.0634	1.0148	0.9152	1.0128	1.0525	1.0462	0.9921	1.0794	
Al ^{VI}	0.0397	0.0491	0.0501	0.0729	0.0928	0.0621	0.1074	0.0000	0.0763	0.0662	0.0462	0.0872	
Ti	0.1413	0.1403	0.1531	0.1443	0.1465	0.1144	0.2639	0.0964	0.1420	0.1337	0.1308	0.1443	
Fe	0.2919	0.2682	0.4110	0.3097	0.2965	0.2295	0.1589	0.3435	0.2884	0.2867	0.2795	0.3244	
Mg	2.3396	2.3770	2.2676	2.3330	2.3070	2.4936	1.9756	2.6519	2.3347	2.3432	2.3987	2.2880	
Ca	0.0214	0.0169	0.0106	0.0085	0.0100	0.0158	0.0125	0.0113	0.0092	0.0143	0.0065	0.0076	
Na	0.0788	0.0516	0.0489	0.0397	0.0475	0.0460	0.0524	0.0497	0.0405	0.0737	0.0380	0.0468	
K	0.9114	0.9434	0.8540	0.9350	0.9243	0.8472	1.1908	0.7231	0.9505	0.9505	0.9227	0.9536	
Сумма кат.	7.82	7.85	7.80	7.84	7.82	7.81	7.76	7.84	7.84	7.87	7.82	7.85	
H ₂ O	2.013	1.982	1.971	1.951	1.958	1.990	2.057	1.965	1.965	1.969	2.005	1.947	

На графике Кр можно выделить две группы точек. Одна отвечает, по-видимому, равновесным значением Кр, другая получена при анализе неравновесных составов пироксенов. Величина неравновесного Кр циркония значительно ниже. По видимому, при данных температурах, времени выдержки в 1 час было недостаточно для получения однородного по распределению редких элементов состава системы. Кроме того при анализе сложно отличить закалочные кристаллы от вкрапленников, поскольку кристаллизация идет очень хорошо, и формируются довольно крупные кристаллы пироксена в основной массе.

Полученные данные подтверждают результаты и для других щелочных систем - Кр Zr < Hf. Отличительной особенностью являются чрезвычайно низкие значения измеренных Кр пироксен-расплав.

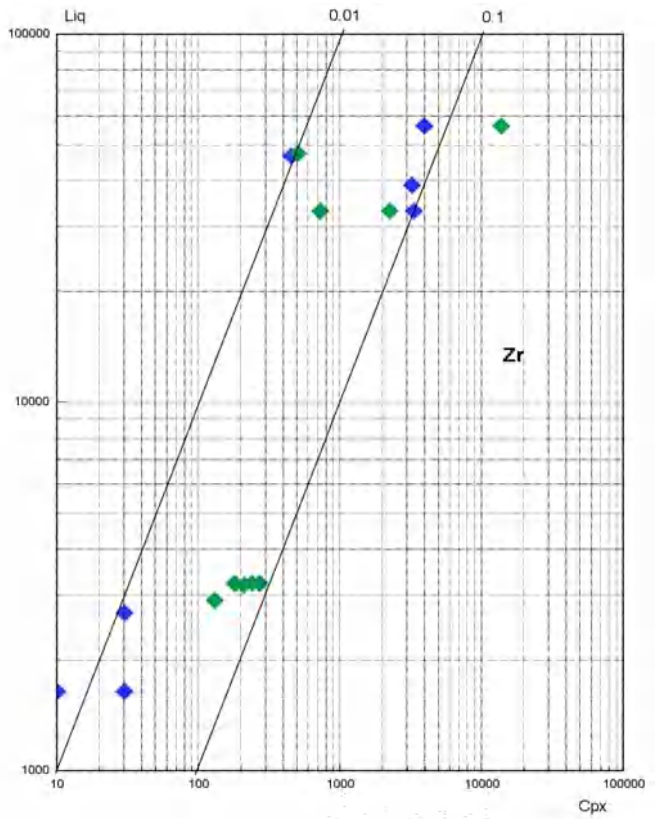
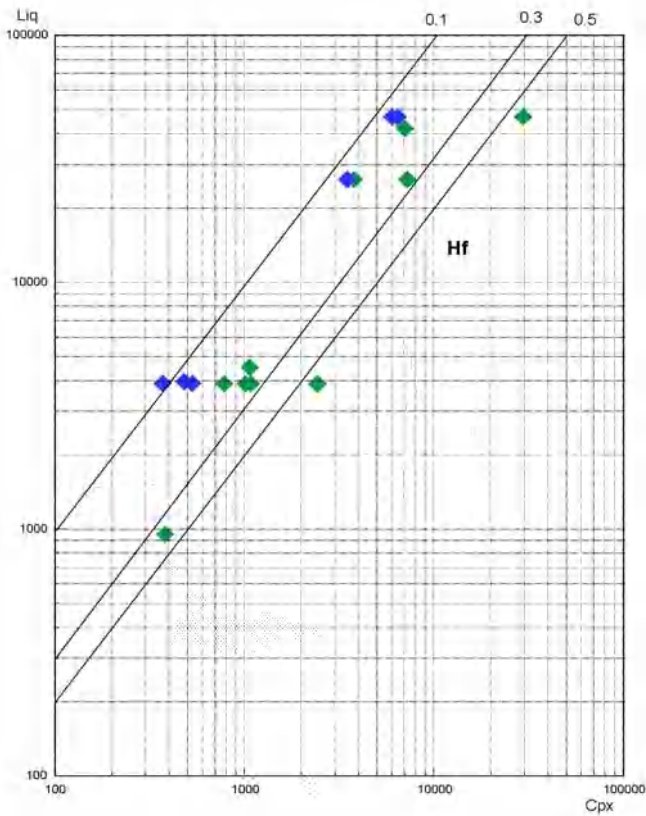


Рисунок 3.35. Содержание Hf и Zr в стеклах и пироксене и величины K_p (цифры возле линий на графике) в опытах при 25 кбар. Синие точки - 1180 °С, зеленые - 1150 °С.

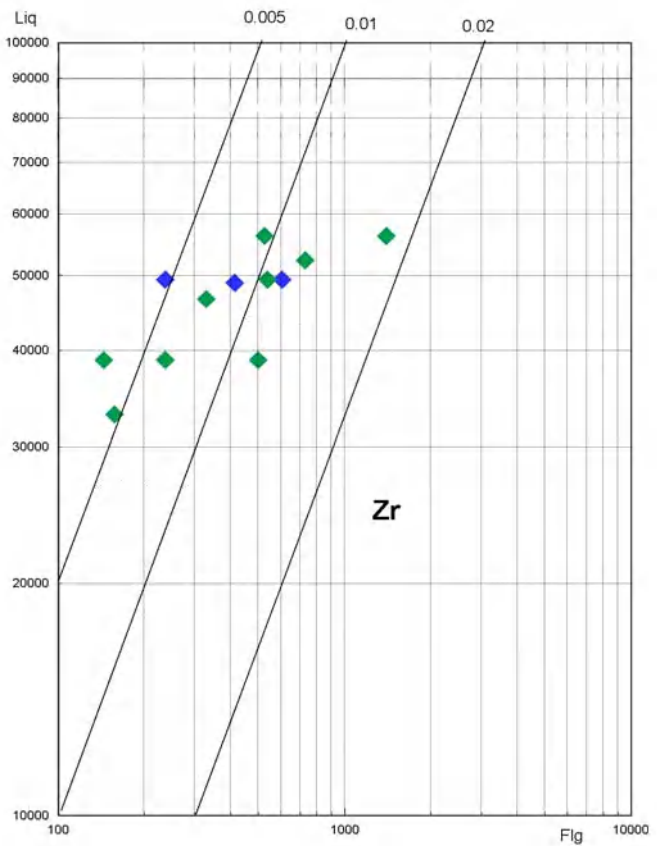
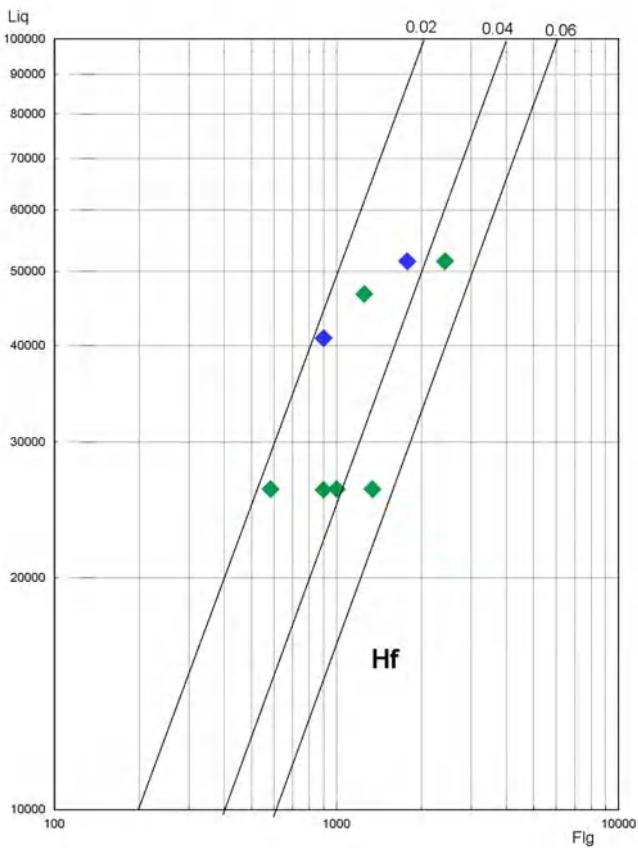


Рисунок 3.36. Содержание Hf и Zr в стеклах и слюде и величины K_p флогопита (цифры возле линий на графике) в опытах при 25 кбар по плавлению лампроита. Синие точки - 1180 °С, зеленые - 1150 °С.

Таблица 3.29. Содержание Zr и Hf в продуктах опытах (ppm) по данным микронзондового анализа. (n = число измерений, при расчете концентраций и величин Кр гафния используется поправка на концентрацию Zr согласно разработанной методики).

ТС	Конц. минерал			Конц. расплав			Кр	
	Hf	Zr	n	Zr	Hf	n	Zr	Hf
Флогопит								
1180		603	4	49351	51486	3	0.01	
1150	1001	236	5	38835	26063	2	0.01	0.04
1180	898	413	3	48873	40911	6	0.01	0.02
1150		727	5	52280	48097	2	0.01	
1150		328	5	46580	36997	5	0.01	
1150	583	498	6	38835	26063	2	0.01	0.02
1150	2424	536	7	49351	51486	3	0.01	0.05
1150	1340	144	4	38835	26063	2	0.00	0.05
1150	898	157	4	33023	26006	2	0.00	0.03
1180	1781	236	5	49351	51486	3	0.00	0.03
1150	1253	1396	3	56211	46675	3	0.02	0.03
1150		524	5	56211	46675	3	0.01	
Пироксен								
1150	130		4	2896		5	0.04	
1150	240	1080		3220	3867	6	0.07	0.28
1150	270	780		3220	3867	6	0.08	0.20
1180	30	480		2680	3946	4	0.01	0.12
1150	210	1060		3190	4508	5	0.07	0.24
1150	180	1010		3220	3867	4	0.06	0.26
1150		380		259	950	4		0.40
1180		530		1638	3883	5		0.14
1180		370		1638	3883	5		0.10
1150	2247	3774		33023	26006	2	0.07	0.15
1180	3938	6012	6	56211	46675		0.07	0.13
1180	3335	3475	10	33023	26006		0.10	0.13
1150	182	2419		3220	3867		0.06	0.63
1150	13792	29455		56211	46675	3	0.25	0.63
1180	453	6430		46626	46577		0.01	0.14
1180	3230	7218	5	38835	26063		0.08	0.28
1150	504	7005	4	47300	41834		0.01	0.17
1150	724	7226	5	33023	26006	2	0.02	0.28

Вероятно, это связано с низкой долей в составе пироксена субкальциевых миналов – Чермака и Эскола. Этому способствует относительно высокие содержание кремнезема в лампроитовых расплавах, что отличает эти расплавы от мелилититовых ларнитнормативных магм.

Насыщенность водой расплавов обусловила раннюю кристаллизацию слюды (не мене 1200°C). В природе вполне вероятна еще более высокотемпературная кристаллизация слюд, поскольку для щелочных расплавов характерны повышенные содержания фтора, который обуславливает увеличение температурной стабильности флогопита [Foley et al., 1987].

С учетом этого, возможное фракционирование редких элементов слюдами на магматической стадии вполне вероятный важный фактор, определяющий геохимию

водосодержащих щелочных расплавов. С этой точки зрения, первые экспериментальные данные по K_r Zr и Hf, полученные в работе, представляют большой интерес.

Колебания величины K_r для флогопита больше, чем для пироксена. Это объясняется более низкими содержаниями редких элементов и меньшим размером кристаллов, что затрудняет анализ. Величины оказались очень низкими (K_r Zr меньше K_r Hf).

Причем по сравнению с пироксеном разница между K_r Zr и Hf меньше. Это интересное явление, поскольку возможно является редкоэлементным природным буфером (относительно пироксена) для сохранения постоянства Zr/Hf отношения при частичном плавлении флогопитсодержащей мантии.

Наши данные показывают, что низкие величины K_r (< 1), обусловленные высокой щелочностью расплава и давлением, приводят к формированию расплавов с высоким содержанием Zr и Hf при частичном плавлении мантийного материала, содержащего флогопит. Обращает на себя внимание зависимость K_r от концентрации Zr и Hf в расплаве. Величина K_r растет при увеличении содержания редкого элемента.

3.9. Заключение

Проведенные экспериментальные исследования, анализ природных образцов и систематизация литературных данных позволили выявить существенное фракционирование редких литофильных элементов в равновесиях пироксен-, мелилит-, шпинель- расплав. Если в природных образцах эти наблюдения могли бы быть подвергнуты сомнению и объяснены мелкими включениями редкометалльных собственных минералов, то данные эксперимента однозначно указывают на разницу в величинах K_r Zr и Hf. В чем заключается кристаллохимическая причина такого различия пока остается неясным, поскольку таких исследований до сих пор не проводилось. Для клинопироксенов достаточно подробно изучен механизм изоморфизма циркония, гораздо хуже исследовано вхождение в структуру остальных литофильных элементов. Цирконий и гафний легко входят в решетку пироксена по сравнению с другими литофильными элементами (Nb, Ta, Th, U). Об этом свидетельствует тот факт, что в ряде щелочных пород, обогащенных ZrO_2 , пироксены часто содержат несколько процентов двуокиси циркония, иногда до 10% [Jones & Peckett, 1980; Larsen, 1976], и до 0.5% HfO_2 [Larsen, 1976], но не содержат повышенных содержаний остальных элементов. Предполагается существование нескольких механизмов изоморфизма Zr. Для природных щелочных пироксенов замещение на Ti осуществляется в так называемом FM-NAZ минале - $Na(Ti, Zr)_{0.5}(Fe^{2+}, Mg)_{0.5}Si_2O_6$. Эта точка зрения поддерживается Ларсен [Larsen, 1981; Larsen, 1976], Джонс и Пачека [Jones & Peckett, 1980] и рядом других исследователей [Кухаренко и др., 1960; Wagner & Guille, 1988]. Они основываются главным образом на факте обратной корреляции между

содержаниями Ti и Zr в пироксене и стехиометричности расчетов составов природных пироксенов. Косвенное подтверждение эта точка зрения получила в результате работы Федерико с соавторами [Federico et al., 1988]. Их структурные исследования калиевого фасыита показали, что цирконий занимает преимущественно M1 позицию вместо Ti. С другой стороны, Дун и Мак-Калум в своих экспериментальных исследованиях [Dunn & McCallum, 1982] выявили прямую корреляцию между содержаниями Al и Zr в позиции T и выдвинули предположение о существовании $\text{CaZrAl}_2\text{O}_5$ минала. Точки в этом вопросе не поставлено, возможно, это конкурирующие механизмы, а может быть, они проявляются в зависимости от условий кристаллизации. Вхождение Nb, Ta, Th, U в структуру пироксена остается неисследованным. Наиболее вероятным механизмом внедрения Nb и Ta следует считать замещение Ti^{4+} . Однако в высокотитанистых пироксенах не отмечено соответствующего повышения содержаний этих элементов. Кроме того, несмотря на высокие содержания титана в пироксенах, в большинстве случаев Kр Nb намного ниже, чем Zr, что, вероятно, свидетельствует об иной схеме изоморфизма для Nb, Ta. Интересной особенностью клинопироксенов является тот факт, что во многих случаях отмечаются различия между величинами Kр парных элементов: Kр Th во много раз выше U, Kр Ta больше Nb.

Литературных данных по экспериментальному определению Kр литофильных элементов пироксен-расплав мало. В основном они касаются расплавов нормальной щелочности, но и в них наблюдаются заметные различия в Kр парных редких элементов. Распределение Zr впервые исследовалось Мак Калумом и Хагерти в расплаве высокотитанистого лунного базальта при 1 атм. и температуре 1128°C [McCallum & Charette, 1978]. Величина Kр закономерно менялась от 0.005 до 0.22 (по мнению авторов, из-за аналитических погрешностей и кинетических осложнений), в среднем составляя 0.12. Изучение близких к базальтам составов в системе Di-Ab-An позднее было проведено Дуном и Мак Калумом, получено близкое значение (0.24) при более высокой температуре (1270°C) [Dunn & McCallum, 1982]. Показана обратно пропорциональная зависимость Kр от температуры. В интервале $1118\text{-}1345^\circ\text{C}$ Kр менялся от 0.45 до 0.05. Эти авторы, кроме того, показали, что величина Kр не зависит от значения NBO/T (щелочности) расплава, и для концентраций циркония 0.08-2% в расплаве закон Генри выполняется. Эти данные подтверждены работами Уатсона с соавторами, ими было получено Zr 0.32, Hf – 0.36 [Watson et al., 1987, Watson & Ryerson, 1986], чуть позже, то же значение Kр Hf получено Дуном [Dunn, 1987]. Фиджимаки с соавт. впервые оценил Kр Zr, Hf при повышенном давлении (2.05 ГПа, 1150°C), они оказались близки 0.14 [Fujimaki et al., 1984]. При сходных условиях (2.5 ГПа, 1100°C) в опытах Грина и Сая Zr составил 0.1 [Green et al., 1989]. Заметное уменьшение величины Kр в высокобарных опытах (16 ГПа, 1150°C) показано в работе

Мориамо с соавторами [Moriyama et al., 1992]. Ими впервые установлена разница между $Kr\ Zr - 0.03$ и $Hf - 0.01$.

Оливин является фазой с низкими и примерно равными величинами Kr . Исключение составляет Kr редкоземельных элементов, для которых, как и для ультраосновных расплавов наблюдается разница величин Kr легких редких земель по сравнению с тяжелыми ($LTR < HTR$). Низкие температуры равновесия обуславливают очень высокие (>10) $Kr\ Ni, Co$, повышается Kr цинка, что приводит к быстрому обеднению расплавов этими элементами.

Основными факторами, определяющими вариации Kr , в рассмотренных щелочных расплавах является недосыщенность расплава кремнием и высокие содержания кальция. Это обуславливает высокое содержание субкальциевых миналов в составе пироксена и росте Kr редкоземельных элементов (прежде всего, тяжелой и средней подгруппы), Th, U, Zr, Hf . Соответственно при этом темп накопления этих элементов при дифференциации снижается и может даже прекратиться. Вместе с тем, при эволюции расплавов по нефелинитовому тренду состав пироксенов меняется в сторону возрастания акмитовой составляющей. Так, в экспериментах с лампроитом субкальциевые миналы в составе пироксена отсутствуют, и величины Kr низки. Этот пример показывает, что влияние состава расплава на вариации Kr значительно и реализуется через изменение состава пироксена. Соответственно даже на ранней стадии формирования первичных расплавов вероятны большие вариации в величинах Kr и их соотношений. Еще один важный фактор, который определяет возможность сильного изменения Kr в рассмотренных щелочных расплавах, является широкое развитие перетектических реакций в расплавах. Это обуславливает широкое развитие неравновесных ассоциаций зональных кристаллов, вариации величин Kr . Таким образом, в высокощелочных расплавах - мелилититах и лампроитах - отклонение реперных отношений парных редких элементов вполне возможны, кроме того, если рассматривать эти расплавы как активный подвижный агент, то в очагах плавления мантии они могут радикально менять реперные отношения в первичных магмах и последующих дифференциатах.

В результате изложенных в данном разделе исследований можно сформулировать третье защищаемое положение данной работы:

В экспериментально изученных фойдитовых расплавах на основе авторских методик анализа впервые определены коэффициенты распределения Zr и Hf для клинопироксена, флогопита, магнетита и мелилита, и TR для мелилита. Из-за значительной разницы в величинах Kr этих элементов, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает. Более высокие величины Kr редкоземельных элементов в мелилите по сравнению с клинопироксеном, приводят к изменению темпов их накопления в ходе эволюции мелилититовых расплавов.

Глава 4

Щелочно-базальтовые магмы

4.1. Введение

Щелочно-базальтовые расплавы являются одним из наиболее широко развитых на океанических островах типом магм. Их доля в первичных магмах Атлантики, составляет 20% (или без учета Исландии, - 14%). По петрохимической классификации производные этих расплавов относятся к промежуточному (субщелочному) типу между расплавами нормальной щелочности (толеитами) и щелочными (нефелинитами). Они выделены в первой главе как четвертый тип первичных магм. Этот тип преобладает на островах: Азорских, Тристан да Кунья, Святой Елены, Ян Майн. В значительных количествах присутствуют на о-вах Канарского архипелага, Исландии, Новоанглийской цепи подводных гор и в других проявлениях внутриплитного магматизма. К типичным вулканитам, которые формируются в результате кристаллизации таких расплавов, относятся щелочные оливиновые базальты и более дифференцированные члены щелочных серий – трахибазальты, трахиандезиты и их разновидности (гаваиты, муджиериты). К более примитивным членам ряда относятся анкарамиты и анкарамитобазальты (они относятся к пикритовому типу). Весь комплекс пород, слагающих щелочно-базальтовые серии, представляет собой устойчивую ассоциацию, объединенную постепенными переходами по минералогическим и петрохимическим характеристикам – состав вкрапленников, содержания основных компонентов и т.п. Эта непрерывность в изменении характеристик интерпретируется как проявление процессов дифференциации в промежуточных магматических камерах. Таким образом, существует представление, что вулканиты, слагающие вулканические серии, являются последовательными порциями расплава, доставленные на поверхность из магматического очага. На примере данных вулканитов можно оценить вариации Кр редких элементов в магматической камере в ходе эволюции щелочно-базальтовых магм, он также представляет значительный интерес для понимания процессов фракционирования редких элементов.

Материалом для рассмотрения щелочно-базальтовых серий послужила коллекция вулканитов, собранная в рейсе НИС «Академик Курчатов» в 1974г. на островах Атлантического океана – Святой Елены, Тристан да Кунья, Гран Канария. Каменный материал был предоставлен для исследования автору Л.Н. Когарко. Кроме того, в рейсах НИС «Академик Борис Петров» автор участвовал в исследовании щелочно-базальтовых серий островов Тенериф, Ла Пальма, Гран Канария, Мадейра, Фернандо де Норонья, где также исследовали вулканиты щелочно-базальтовой серии.

Исследованные вулканы принадлежат к разным по возрасту сериям. Остров Гран Канария - серия Роке Нубло, 0.5 млн. лет, Святая Елена 7-14 млн. лет и Тристан. Да Кунья 0.1 млн. лет. Это практически неизменные вулканы, с большим количеством минералов вкрапленников и мелкокристаллической основной массой.

4.2 Петрохимия пород

Макросостав изученных пород представлен на Рис.4.1 и в табл. 4.1. На рисунке показана область щелочных оливиновых базальтов и производных дифференциатов, которые слагают щелочно-базальтовые серии. Обобщенный петрографический состав серий следующий:

Анкарамиты (анкарамито-базальты) → Щелочные оливиновые базальты → трахибазальты → трахиандезиты → трахиты (фонолиты).

Обобщенная минералогия вкрапленников следующая:

Оливин + пироксен + (плагиоклаз) → Оливин+пироксен+ плагиоклаз → Плагиоклаз +магнетит +пироксен (амфибол) → Микроклин+ плагиоклаз+ пироксен+нефелин

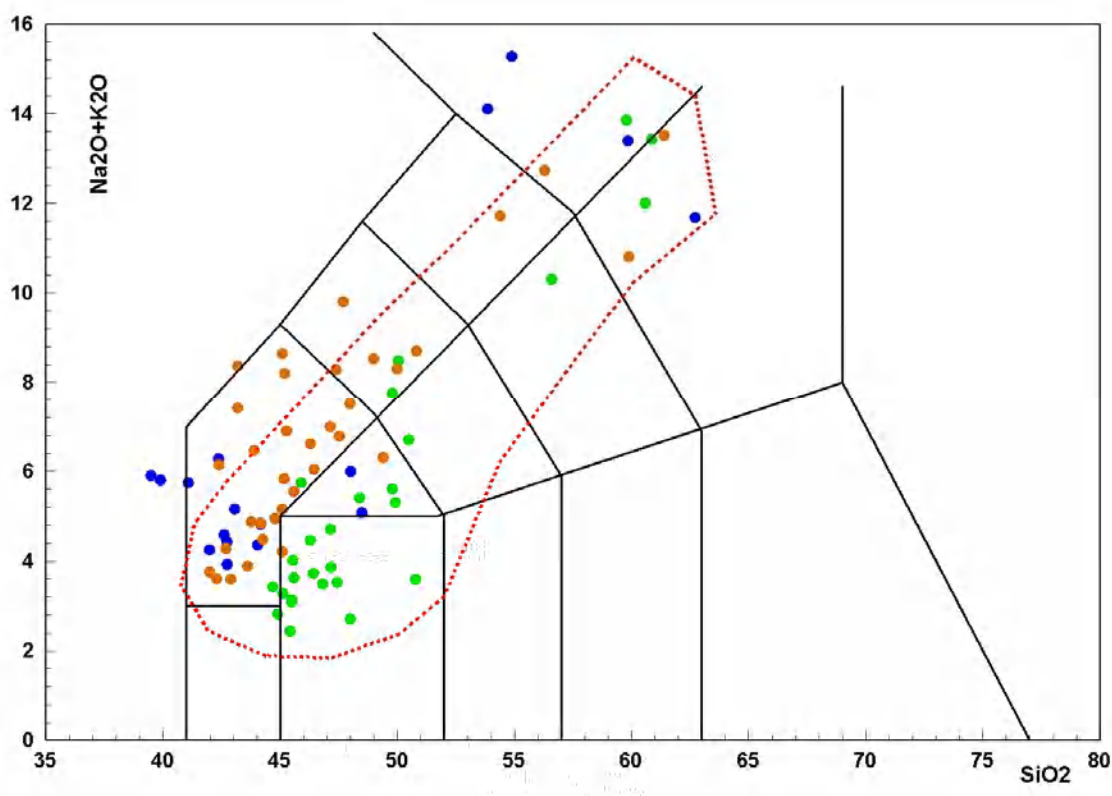


Рисунок 4.1 Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. Красная точечная линия ограничивает область вулканических пород щелочно-базальтовой серии (серия Гран Канария – синие точки; Святая Елена – зеленые; Тристан да Кунья - коричневые).

На рисунке 4.1 видно, что по основным компонентам наблюдается постепенное изменение состава в вулканической серии, еще нагляднее это видно на Рис.4.2, где в качестве показателя фракционирования используется содержание магния в породе. Перерывы в составах наблюдаются только на конечном этапе при формировании трахитов

Слабая распространенность вулканитов средних этапов фракционирования выражена в широко известном разрыве Дэли (см. обсуждение в главе 1). Как видно из рисунка, наиболее выражен этот разрыв для серии о-ва Гран Канария. Однако анализ литературы по магматизму Канарского архипелага показывает, что промежуточные разновидности на о-ве Гран Канария также существуют [Brandle & Santin, 1979].

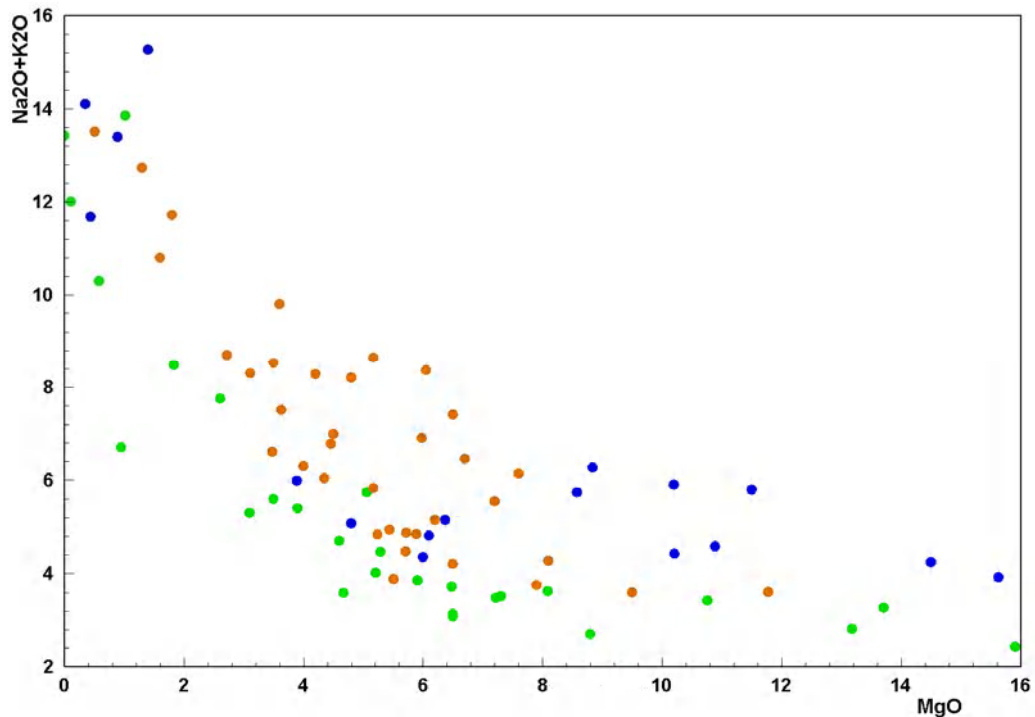


Рисунок 4.2 Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. (Условные знаки как на Рис.4.1).

В наиболее магнезиальных разновидностях анкармитов вкрапленники представлены крупными, хорошо выраженными, кристаллами оливина и клинопироксена. Плаггиоклаз редок, но в менее магнезиальных разностях он довольно обычен. Основная масса сложена микролитами плаггиоклаза и пироксена с большим количеством оливинных микро вкрапленников второй генерации. В щелочных оливиновых базальтах плаггиоклаз становится основным минералом вкрапленником.

В трахибазальтах в заметных количествах появляются вкрапленники магнетита (максимальное количество в трахиандезитах). В трахиандезитах пироксен также может замещаться керсутитом, во вкрапленниках появляется анортоклаз. Доля вкрапленников в трахибазальтах и трахиандезитах резко падает.

Расчет хода фракционирования, проведенный в работе [Барсуков и др., 1979], показывает, что процесс кристаллизационной дифференциации количественно объясняет формирование вулканитов щелочно-базальтовой серии.

Таблица 4.1 Содержание основных компонентов в вулканитах (от-основная масса) океанических серий (вес.%) по данным рентгенофлуоресцентного анализа (Fe₂O₃ по данным химического анализа, там, где содержание не определено все железо как Fe²⁺)

порода	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	ppp	Сумма
Серия острова Гран Канария															
Анкарамит	12873	42	3.5	11.2	3.8	8.3	0.19	14.5	12.1	2.92	1.32		0.05	0.68	100.56
	12873om	42.74	3.93	12.26		13.31	0.17	10.21	13.62	2.89	1.53	0.87		0.5	99.03
	12875	42.75	3.37	10.59		12.79	0.18	15.63	10.05	3.07	0.85	0.86	0.29	0.25	100.68
	12880	42.38	4.32	13.87	4.4	8.6	0.17	8.84	9.56	4.31	1.96	0.99	0.32	0.58	98.78
	12885	39.9	4.5	12.4	4.5	8	0.18	11.5	11.8	3.8	2		0.04	0.02	98.64
	12885om	41.09	4.78	12.06		12.77	0.17	8.58	13.21	3.49	2.25	1.21		0.8	99.41
	12889	42.62	4.46	12.46		12.38	0.19	10.89	12.09	3.98	0.6	0.78	0.18	0.32	100.95
Щелочной оливинный базальт	12893	44.18	4.31	14.63		11.21	0.2	6.1	11.52	3.58	1.23	1.11		1.9	99.97
	12894	44.05	4.4	15.02		11.23	0.2	6	11.41	3.12	1.23	1.12		2.4	100.18
	12877	43.07	4.47	13.84		11.91	0.17	6.37	11.59	3.37	1.78	1.16	0.15	2	99.88
Трахибазальт	12879	48.5	3.82	16.7	6.9	4.1	0.21	4.8	10.5	3.93	1.14		0.27	0.29	101.16
	12879om	49.14	3.37	17.99	1.48	8.26		3.61	9.81	4.07	1.26	1.48			100.47
	12891	48.02	3.44	17.81		7.82	0.17	3.89	9.65	3.63	2.36	1.01	0.9	2	100.70
	12891om	48.51	2.53	16.79		14.97	0.16	2.53	8.41	3.82	2.58	0.88			101.85
Орданшит	12882om	53.87	0.64	21.52		2.69	0.109	0.35	1.38	10.23	4.87	0.20		2.12	99.01
	12882	54.9	1.24	19.3		3.81	0.19	1.4	3.2	9.5	5.77	0.22	0.8	0.49	100.82
Фонолит	12870	62.73	0.92	17.73		3.59	0.24	0.44	1	6.21	5.47	0.12		1.5	99.95
	12887	59.86	1.29	17.73		5.32	0.25	0.89	0.89	8.21	5.18	0.13		0.5	100.25
Серия острова Тристан да Кунья															
Анкарамит	TK46	42.3	3.13	10.26	5.77	9	0.14	11.78	12.01	2.1	1.5	0.14	0.13	0.73	98.99
	TK46om	44.16	3.87	15.12		12.75	0.15	5.89	11.56	2.46	2.38	0.56		0.5	99.40
	TK34	42.9	4.04	13.3		14.4	0.15	9.5	12.1	2.19	1.4			0.36	100.34
	TK34om	44.2	4.16	15.86		12.51	0.16	5.24	10.82	2.47	2.36	0.7		0.5	98.98
Анкарамито-базальт	TK3	42.7	4.18	14.8		14.43	0.15	8.1	11.4	2.52	1.75		0.75		100.78
	TK3om	44.79	3.91	15.28		14.94	0.16	5.04	10.75	2.51	2.43	0.74		0.2	99.15
	TK41	42.4	3.69	13.5		13.9	0.18	7.6	12.1	4.08	2.06			0.38	99.89
	TK41om	43.78	3.8	14.6		12.02	0.15	5.72	12.01	2.77	2.1	0.53		1.5	98.98

Таблица 4.1 Продолжение

Щелочной оливиновый базальт	TK40	45.6	3.49	16.6	4.3	7.7	0.17	7.2	8.9	3.27	2.28		0.07	0.3	99.88
	TK40om	46.46	3.64	17		10.16	0.17	4.35	9.47	3.34	2.7	0.82		0.8	98.91
	TK11	42	4.32	15.3		14.7	0.14	7.9	11.9	2.77	0.98		0.5	0.26	100.77
	TK11om	43.62	4.25	15.39		12.47	0.15	5.51	11.01	2.67	1.21	0.83		1.6	98.71
	TK7	45.1	2.5	13.2	5.61	9.6	0.14	6.5	11.6	2.3	1.9	0.2	0.36	0.34	99.35
	TK8	43.2	3.5	15		12.2	0.19	6.05	10.4	5.76	2.6			0.31	99.21
	TK8om	47.99	2.97	18.15		10.66	0.16	3.63	8.08	4.2	3.6	1.17		1	99.32
	TK35	43.2	3.75	14.9		12.4	0.18	6.5	10.6	4.98	2.43		0.13	0.33	99.40
	TK35om	45.18	3.75	16.7		10.68	0.16	5.17	9.93	2.98	2.85	0.89		0.5	98.79
	TK13	45.1	1.8	14	6.59	8.7	0.14	6.2	11.5	3.05	2.1	0.29	0.12	0.66	100.25
	TK13om	44.27	3.94	15.47		13.07	0.15	4.71	11.6	3.48	1.99	0.55		0.7	99.93
	TK38	45.1	3.45	16.2		10.72	0.19	5.17	9.68	5.66	2.98	0.72			99.87
	TK43	43.9	3.74	14		13.3	0.19	6.7	11.1	4.54	1.92		0.19	0.35	99.93
TK45	45.28	3.48	17.72		11.39	0.17	5.98	10.36	4.52	2.38	0.67			101.95	
Трахибазальт	TK12	49.4	2.9	16.8	4.23	6.3	0.14	4	8.8	5.1	1.2	0.62		0.7	100.19
	TK10	49	2.6	18.1		8.87	0.19	3.5	8.1	6.3	2.23	1.03			99.92
	TK2	45.2	3.23	16.7		10.7	0.19	4.8	9.7	5.2	3	1.2			99.92
	TK23	47.7	2.95	18.4		8.92	0.17	3.6	7.4	6.2	3.6	1.06	0.13	0.02	100.15
	TK9	50	2.64	18.5	3.1	5.3	0.21	3.11	8.2	4.6	3.7	1.04		0.76	101.16
	TK33	47.4	3.03	17.4		9.58	0.17	4.2	9	4.89	3.39	0.81			99.87
	TK4	46.3	3.38	16.7	4.22	7.2	0.28	3.48	9.12	3.89	2.72	1.03		0.3	98.62
	TK42	47.54	3.52	17.21		9.68	0.17	4.46	9.44	3.85	2.93	0.86		0.5	100.16
	TK42om	45.87	2.24	6.55		8.4	0.04	9.69	8.08	3.91	3.6				98.38
TK22	47.15	1.95	16.35	3.99	7.75	0.14	4.5	9.15	3.9	3.09	0.9	0.1	0.63	99.60	
Трахиандезит	TK50	54.4	1.64	19.1		5.4	0.18	1.8	5.5	6.83	4.89	0.34			100.08
	TK49	50.83	2.43	19.38		7.13	0.17	2.72	6.8	4.64	4.06	0.81		1	99.97
	TK49om	58.74	0.6	21.29		0.95	0.05	1.1	5.47	5.62	3.47	0.89			98.08
	TK19	56.3	1.27	19.3		4.38	0.17	1.3	4.4	7.33	5.4	0.23	0.09	0.28	100.45
	TK1	59.9	1.32	18.4	2.3	1.5	0.14	1.6	4.85	5.9	4.9	0.23		0.2	101.24
TK1om	55.92		27.34		0.75		1.2	2.8	7.14	5.04	0.81			100.0	
Трахит	TK15	61.4	0.59	19.6	0.8	1.4	0.18	0.51	2	6.19	7.32	0.077		1.35	101.42

Таблица 4.1 Окончание

	TK15om	63.74	0.57	21.04		2.37		0.05	1.48	5.36	6.88				101.42
	TK14om	62.46	0.5	18.42		1.34			1.37	5.81	7.29	3.32			100.51
	Серия острова Святая Елена														
Анкарарит	CE3	44.7	2.84	13.43	5.01	8.15	0.2	10.76	8.89	2.51	0.91	0.25	1.31	0.5	99.46
	CE7	45.13	1.44	10.44	4.19	7.58	0.1	13.71	10.28	2.15	1.12	0.34	1.07	1.74	99.29
	CE7om	48	2.7	16		10.6	0.2	8.8	10.8	1.8	0.9	0.44		0.5	100.74
	CE9	45.44	1.95	9.74		12.38	0.2	15.91	11.57	1.86	0.57	0.25	0.7	0.34	100.91
	CE1	44.9	2.48	11.9	2.73	9.7	0.17	13.18	10.57	2.08	0.73	0.23	1.08	0.15	99.90
	CE1om	46.83	3.02	15.42		10.51	0.18	7.22	11.5	2.42	1.06	0.54		2.1	100.80
	CE1om	47.44	3.06	15.62		10.65	0.18	7.31	11.65	2.45	1.07				99.43
Щелочной оливиновый базальт	CE17	45.6	3.09	14.34	5.36	6.36	0.26	8.09	11.03	2.54	1.08			1.81	99.56
	CE17om	45.5	3.05	13.93		10.75	0.23	6.5	12.98	1.97	1.11	0.75		2.4	99.17
	CE2	47.18	2.7	16		11.46	0.15	5.91	12.72	2.87	0.98			0.37	100.34
	CE2om	45.55	3.4	15.72		11.06	0.17	5.21	11.58	2.85	1.16	0.53		1.2	98.43
	CE10	45.91	3.18	17.38	6.52	4.5	0.16	5.06	11.03	4.59	1.15	0.5	0.57	0.24	100.79
	CE10om	46.3	3.7	16.08		11.24	0.18	5.29	10.24	3.14	1.32	0.66			98.15
	CE13	46.43	3.65	15.58		13.72	0.25	6.48	10.14	2.74	0.98	0.49	0.25	0.22	100.93
	CE19	45.5	3.64	17		10.75	0.23	6.5	12.98	1.97	1.16	0.75		0.4	100.88
CE15a	47.16	3.2	15.4	7.18	6.1	0.17	4.6	8.9	3.4	1.3	0.69	0.5	0.22	98.82	
Трахибазальт	CE14	49.8	1.6	16.6	4.39	8.1	0.17	3.5	7.3	4	1.6	0.6	0.96	1.15	99.77
	CE15b	49.8	2.27	16.91		12.88	0.2	2.61	6.17	5.83	1.92	1.4			99.99
	CE16	49.93	1.67	16.6	10.96	2.06	0.14	3.1	7.1	3.9	1.4	0.65	1.07	0.3	98.88
	CE18a	48.4	1.9	17.5	3.7	7.5	0.14	3.9	8.9	3.9	1.5	0.73	0.8	0.25	99.12
Трахиандезит	CE15d	50.06	2.39	17.87		13.29	0.16	1.83	4.38	6.42	2.06	1.53			99.99
	CE15e	50.79	2.43	17.38	13.61	0.13	1.42	4.67	5.98	2.08	1.5				99.99
	CE15g	50.5	1.8	16.7	11.55	2.6	0.14	0.95	5.5	4.8	1.9	0.8	0.56	1.5	99.30
Фонолит	CE12	56.6	0.5	17.7	3.77	4.5	0.14	0.58	3.46	6.9	3.4	0.11	1.4	0.45	99.51
	CE5om	60.87	0.07	18.88		3.99	0.23	0	0.64	8.5	4.92	0.07		2.5	100.67
	CE6	59.8	0.08	17.68	3.55	0.47	0.14	1.02	0.59	8.67	5.18	1.42	1.31	0.45	100.36
	CE11	60.6	0.32	17.2	4.02	2.1	0.14	0.11	2.1	7.8	4.2	0.03	0.13	0.45	99.20

Кроме того, в работе [Барсуков и др., 1981] по данным исследования микровключений установлено постепенное и непрерывное изменение температур кристаллизации основных минералов вкрапленников, что, по мнению авторов работы, доказывает единый механизм формирования вулканитов, обусловленный процессами кристаллизационной дифференциации в промежуточном магматическом очаге. Эволюция состава расплавов в серии отражается в возрастании щелочности, уменьшении содержания нормативного пироксена и оливина (Рис. 4.3).

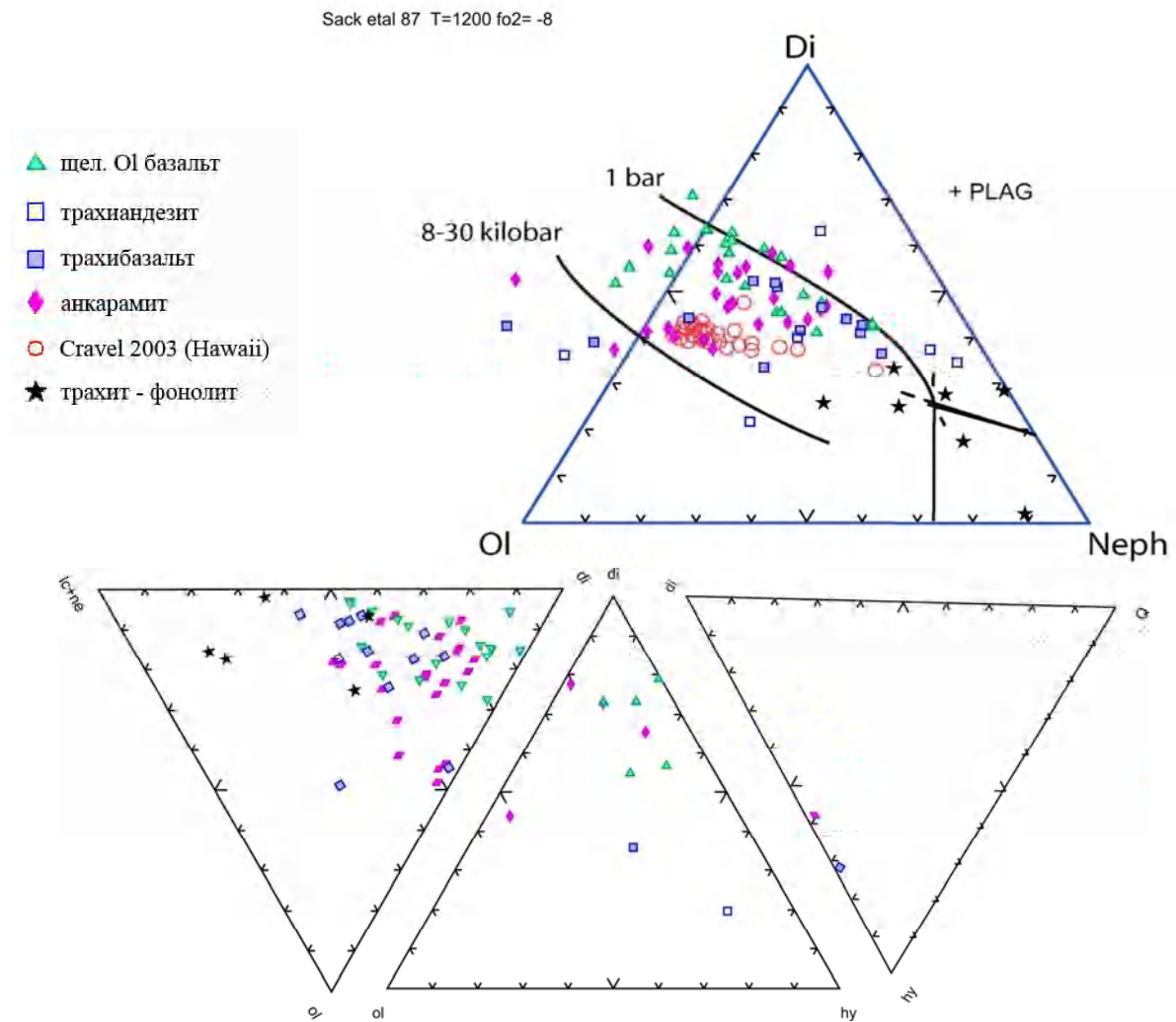


Рисунок 4.3 Нормативные (CIPW) составы пород щелочно-базальтовых серий. Верхняя часть рисунка – диаграмма [Sack et al., 1987] с данными по щелочным базальтам о-ва Мауи (Гавайи) [Craven, 2003]. Линия котектики дана схематически по данным [Stolper, 1980; Takahashi & Kushiro, 1983; Fujii & Scarfe, 1985] (углы треугольников: кварц – Q; лейцит+нефелин – Lc+Ne; оливин – Ol; диопсид – Di; гиперстен - Hy).

На рисунке большинство составов локализовано в области низкобарной эвтектики, хотя отдельные образцы анкарамитов представляют собой, по-видимому, более глубокие выплавки. Трахиты и фонолиты попадают в область кристаллизации нефелина. В вулканических сериях практически нет пород с нормативным кварцем и гиперстеном. Вариации содержания нормативного нефелина в высокомагнезиальных породах достаточно велики (5-

20%). Это указывает, что в выборке также присутствуют члены нефелинитовой серии базаниты-нефелиниты и их производные. К этой серии относятся, например, базальты о-ва Мауи (Гавайи) [Craven, 2003] (Рис.4.3). Помимо этого, наличие гиперстен нормативных и кварцнормативных пород указывает, что единичные образцы вулканитов относятся к толеитовой серии. Широкие вариации составов особенно хорошо видны на диаграмме, предложенной [Coombs & Wilinson, 1969] (Рис.4.4).

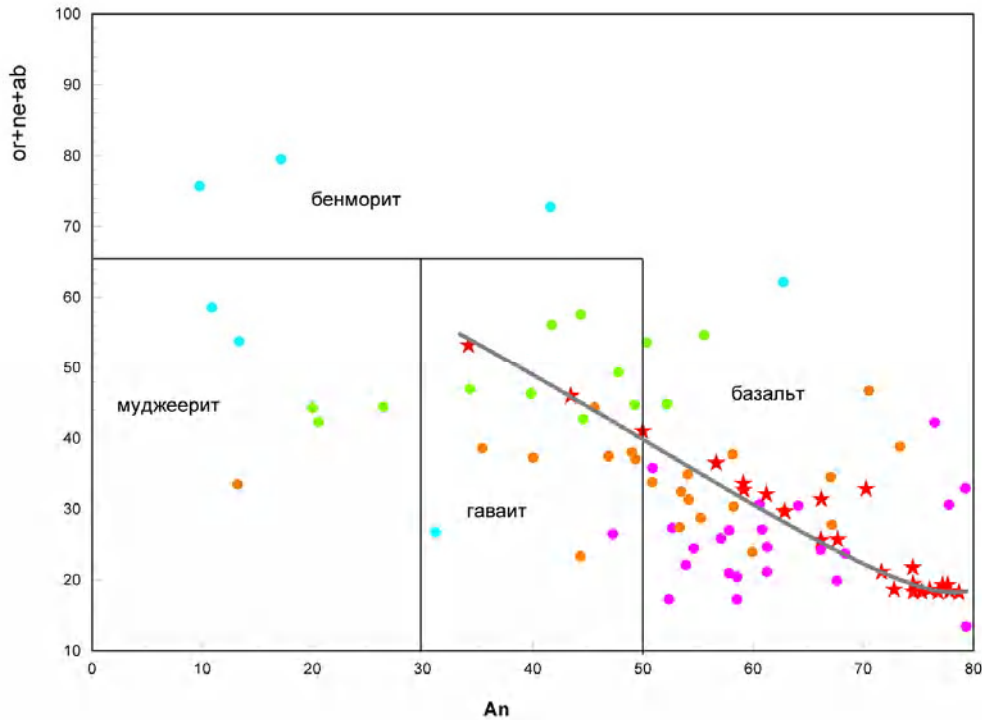


Рисунок 4.4 Нормативные (CIPW) составы пород исследованных щелочно-базальтовых серий (розовое – анкармиты, оранжевое – щелочные базальты, зеленое – трахибазальты, голубое – трахиандезиты). Данные по щелочным базальтам о-ва Мауи (Гавайи) - красные звездочки [Craven, 2003], серая линия показывает тренд этой серии (or+ne+ab - ортоклаз+нефелин+альбит; анортит – An).

Видно, что в отличие от высокобарной серии о-ва Мауи исследованные вулканиты щелочно-базальтовых серий не образуют тренда, отвечающего последовательным выплавкам из мантии. Наиболее вероятной причиной вариаций составов можно предполагать процессы кристаллизационной дифференциации. Одна из существующих гипотез образования вулканических серий – периодически наполняемая магматическая камера FCM [Neuman et al., 1999], предложенная на примере серии о-ва Тенериф. Суть гипотезы состоит в представлении о пульсационном наполнении промежуточного магматического очага первичными мантийными выплавками из зоны частичного плавления, которые затем, после этапа кристаллизационной дифференциации в очаге, поступают на поверхность. Циклов FCM много, условия в очаге частичного плавления закономерно меняются, что обеспечивает широкий спектр составов, как по макро, так и по микрокомпонентам. Более традиционной точкой зрения на образование

пород вулканической серии является долговременное нахождение в промежуточном очаге больших объемов первичных расплавов. В результате чего возникает стационарная система стратифицированной магматической камеры, представляющая собой гетерогенную смесь кристаллов и дифференцированных расплавов. При случайном прорыве очага, на поверхность попадают химически различные части этой системы, представляющие собой различные временные или пространственные стадии дифференциации. При этом излившаяся магма варьирует по составу, в том числе за счет захвата значительного количества ксеногенных минералов-вкрапленников, входящих в состав кумулуса. В общем нельзя сказать, что этот вопрос разработан достаточно детально, поэтому на сегодня его решение остается под большим вопросом. Центральная проблема данной работы – вариации коэффициентов распределения в природных расплавах и вопрос о равновесности минералов-вкрапленников с расплавами, позволит получить дополнительную информацию для разработки данных гипотез.

4.3 Геохимия редких элементов

Использованные аналитические методики для исследования распределения редких элементов в основном описаны во второй главе. Содержание Ni, Co, Cr, V, Cu, Sr, Ba оценены квантометрическим методом, содержание Zr, Rb, Nb рентгенофлуоресцентным методом. Кроме того, Zr, Nb определялись колориметрическим химическим методом. Монофракции минералов и стекла анализировались с помощью искровой масс-спектрометрии. Содержание в породах TR, Y, Hf, Ta, Th, U оценивались с помощью нейтронно-активационного анализа.

В данном разделе будут рассмотрены в основном вопросы фракционирования редких элементов в пределах вулканических серий. Сопоставление серий разных островов друг с другом и с породами на других океанических островах рассмотрено в первой главе. Данные по содержанию микроэлементов представлены в Табл.4.2. Для графического представления вариаций содержаний редких элементов в вулканических сериях используются различные методы.

Можно использовать магнезиальность как показатель фракционирования. Ряд авторов применяет содержание некогерентного элемента или параметр, показывающий степень его относительного накопления. Кроме того, иногда напрямую рассчитывается степень фракционирования, и затем можно рассматривать долю остаточного расплава как наиболее правильный показатель, отражающий эволюцию магмы. Однако на Рис.4.5-4.8 использован другой подход. Поскольку в задачу исследования входит оценка вариаций условий фракционирования на каждом из этапов эволюции магматической системы, то наиболее логичным представляется сгруппировать данные по выделенным этапам, не применяя никакого параметра разделяющего породы в пределах каждого этапа.

Таблица 4.2. Содержание (ppm) микроэлементов в вулканитах (val – порода в целом, om-основная масса) океанических серий.
Серия о-ва Гран Канария

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
Анкарамит	12873	val	990	500	34		352	5	75	4.2	4.7	1.1	7.00	41.5	270	91	135	47	860
	12873	om	1221	577	77.2	27	914	8.1	59.7	6.1	7	1.45		32.2	190	110	290	50	1000
	12896	val	880	460	29		384	11.6	70	1.8	7.7	1	7.20	65	140	106	360	82	375
	12875	val	1150	700	22		336	5.1	75	5.3	7.7	1.4	6.40	40	145	62	400	70	400
	12880	val	1531	85		33	346		50.7	3.8				33.8	323	64	154	44	280
	12880	om			27				90	6.1					180	93	120	43	203
	12885	val	1450	950	22		392		51		9.3	2.1	6.50	52	125	87	110	34	480
	12885	om					450	7.5	75	6	14	2.7							
	12889	val	1250	800			510	7		5.3	4.4	1.2	6.30						
	12889	om	1250	870	19		490	4.1	90	0.9	4.4	1.2	6.30	310	160	94	130	34	470
Щел ОI базальт	12894	val	1103	380	19		505	12.3	117	9.9	3.6	5.3			215		60	17	90
	12893	val			11		450	10.5	101	12.2					240	63	55	22	85
	12877	val	1300	800	24		420	6.2	90	5.1	6.1	1.1	7.40	43	160	134	65	34	40
Трахибазальт	12891	val	1700	1350	12	4	458	10.8	125	5.8	13	2.2	11.00	29	175	27	24	20	17
	12891	om	755	900	6.4	4	659	17.6	180	11.5	15	3		6.2	260	53	35	14	20
	12879	val	1500	1000			660	9.1	153	8.6	11.5	2.2	13.40	21					
	12879	om	1730	1450	11.9	45.1	1190	13.8	153	2	10.3	2.26	13.40	14	180	58	30	8	7
Фонолит	12870	val						8.7	110	12.2	10.3	0.8							
	12870	om	30	9	10		593	10	110	15	15.5	1.6	12.40	80	20	14	10	16	5
	12887	val	85	7	10		1560	19.8	220	14.6	27.4	2.7	16.00	196	50	10		6	6
Орданшит	12882	val	650	1800	10	21	1290	16	90	1.7	36	10.2	24.00	174	185		10	18	22
	12882	om	1330	1000	4	21	2100	33	114	6.2	34	14.7	24.00	97	117		10.5	5.7	7.6

Таблица 4.2. Продолжение серии о-ва Гран Канария

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Анкарамит	12873	val	75	94											2.6	
	12873	om	57	152	15.2	63.2	16.8	3.86	7.1		5.4		2.62		2.19	
	12896	val	65	87	10.4	46	15.2	6.4	16.5							

Таблица 4.2. Продолжение. Серии о-ва Гран Канария

	12896	val	75	140	15	58	14.6	3.9	11.2	1.9							
Среднее из 5	12800	val	60	78	9	39	11.9	4.6	13.4	1.6	8.1	1.5	3.6	0.49	2.8	0.35	
Щел ОI базальт	12894	val	100	110	12	58	18.5	6.71	17.5	1.4	6	1.3	3.3	0.43	2.7	0.37	
Трахибазальт	12891	val	100	180	35.8	163	36	5.2							1.9		
	12891	om	116.2	202.2	35.8	163	17.3	4.98	27.4	2.56	13.5		3.6		4.2	0.4	
	12879	val	100	110	33.7	140	19.1	10.1	36		7.3		1.87		2.7		
	12879	om	169	342	33.7	140	19.1	10.1							2.29		
Фонолит	12870	val	97	150											3.4		
	12870	om	210	190	25	120	32	6.4	17.5	2.6	13.5	2.7	7.2	1	5.6	0.93	
Орданшит	12882	val	107	140	11	41	10.2	3.22	8.7	1.2	7.5	1.7	4.7	0.78	4.7	0.77	
	12882	om	97	153	11	39	4.1	2.2	6.3		2.6		1.9		3.9		

Таблица 4.2. Продолжение. Серия о-ва Тристан да Кунья

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
Анкарамит	TK34	val			18		290	2.8		2.6					280	87	100	56	230
	TK34	om	700	370			250	5.5		4.8	9	1.4	5.00	35					
	TK46	val	770	380	32			4.6		3.4			3.90	43	175	94	130	88	370
Анкарамито-базальт	TK11	val	1100	540	18		233	3.8	51	3.4	2.4		4.40	4.6	190	28	35	45	66
	TK3	val	820	410	15	37	240	5	58	4	5.7	1.3	5.20	47	200	51	45	33	47
	TK3	om	1082	661	21.6	37	768	7.8	73	4.9	7.8	2.1		46.9					
	TK40	val	1200	580	17		260	4.6	60	5.6			3.60	61	185	43	50	20	40
	TK41	val	690	580	22		310		53				3.60	55	260	120	80	48	115
Щел ОI базальт	TK13	val	830	540	13		260	3.9	51	3.5	3.5	0.7	7.30	47	300	78	50	45	40
	TK35	val	1100	780	22		320		70				6.10	48	225	71	50	25	43
	TK43	val		640	25								4.90	47	200	46	40	38	50
	TK6	val	1400	62	37								8.60	15	1100	26	30	17	7
	TK7	val	780	560	30		290	4.4	60	3.4	3.3	1.6	5.00	45	150	250	35	37	215
	TK8	val	1400	980	10.5		295	5.9	70	4	6.3				120	36	30	20	20
	TK8	om					530	8.5	98	6.5	14	2.5							
	TK8	om					530	8.5	98	6.5	14	2.5							
Трахибазальт	TK12	val	1700	1300	10		332	7	96	6.7	10.2	2.1	6.00	65	140	22	10	12	7
	TK10	val	2000	1550	10		360	5	100	6.2			9.20	47	156	21	10	9	7
	TK2	val	1500	1300	10		360	5.2	70	5.3	10	2.1	7.00	88	160	37	20	12	7
	TK20	val	1700	450	24								4.40	49	150	25	15	45	7
	TK22	val	1500	1150	10			7.3		5.8	10.5	2.1	6.00	70	130	23	15	15	7
	TK23	val	1960	1650	10		300	5	75	5.9	8.7	2.1	5.60	95	135	24	10	15	8

Таблица 4.2. Продолжение. Серия о-ва Тристан да Кунья

	TK33	val	1500	1300	10		380	6.4	70	4.8	13	7.5	7.50	87	150	28	10	10	5
	TK38	val	1300	1150									5.20	78	185	38	30	19	8
	TK4	val	1470	980	14								8.30	82	115	23	20	12	7
	TK45	val	1700	1300	10		365		70				5.60	79	140	20	15	7	7
	TK48	val			20										200	49	45	23	40
	TK9	val	1850	1200	40		316	5.1	76	5.9	10		8.80	75	95	32	20	9	7
Трахиандезит	TK1	val	600	1600	10		540	8	110	11.5	17.2	4.1	12.20	120	35	9	7	7	18
	TK19	val	520	1500	10			7		8.3	15		8.20	132	25	9		17	12
	TK49	val	1850	1500	10.5		407	7.8	75	8.2	12.9	2.6	8.40	75	160	21	10	7	7
	TK49	om	1714	922	18	28.5	836	8.1	106	11.5	12	2.1		51.2					
	TK50	val	560	1650	10								10.00	116	50	12		17.5	14
	TK14	val	50	7	10		770	14	160	9.8	33.8	4.7	13.60	17	20	5	7	5	6
	TK15	val	77	14	10		720	13.2	120	9.9	36.3		14.00	199	25	10	7	5	7
	TK15	om	47	27	8	34	2174	18.9	193	12	27.8	8.4		126					
Трахит	TK15	om			10	34	770	11.5	120	2.4	26.5	4.7							

Таблица 4.2.Продолжение .Серия о-ва Тристан да Кунья

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Анкарамито базальт	TK3	om	57	144.1	14	71.9	10.9	4.45	11.2		5.1		2.66		2.63	
средн. Из 11		val	54	70	7.7	31	8.6	2.4	7.2	1.2	6	1.2	3.2	0.44	2.4	0.36
Трахибазальт	TK2	val	65	110	12	50	13.6	3.76	11	1.6	9	1.5	4.1	0.57	3.3	0.56
Трахиандезит	TK49	val	91	79	8.6	35	9.6	2.8	7.4	1.2	5.7	1.2	3.1	0.41	2.1	0.3
	TK49	om	93.5	220	22.1	103.5	14.3	6.16	14.7		5.4		1.92		2.43	
	TK15	val	160	85	8.1	29	6	1.77	5.6	0.86	4.8	1	2.8	0.38	2.1	0.3
Трахит	TK15	om	158	449	25.7	88.6	6.8	1.47	9.66		3.37		2.02		3.28	

Таблица 4.2. Продолжение. Серия о-ва Святая Елена

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
	CE1	val	160	160	45		176	4.8	35	2.5	2.5	0.7	4.50	11	100	73	280	70	650
	CE1	om	747	487	28	26.5	150	7.4	50	3.7	6	1.5		30					
	CE3	val	500	190	29		185	2.9	43	2.7	3.8	0.7	7.10	31	130	79	150	52	270
	CE7	val	290	145	29		172	4.9		3	2.8	0.8	5.00	97	130	82	340	52	1100
	CE7	om	725	319	27.9	24.2	327	6.3	32	3.7	5.2	1.07		12.2					
Анкарамито базальт	CE9	val	330	110	37		147	3.5		2.2			5.30	92	160	75	540	72	1000
	CE10	val	750	260	21		250	7.2	47	2.6	3.9	1.2	6.00	19	160	54	12	17	34
Щел ОI базальт	CE13	val	490	210	24		224	5.3	44	2.7	3.2	0.7	6.60	20	250	116	39	37	50

Таблица 4.2. Окончание. Серия о-ва Святая Елена

	CE15a	val	900	330	15		300	7.9	60	5			4.00	30	125	65	50	28	20
	CE17	val	480	370	32		240	6.6	53	4.2			8.60	38	130	105	160	33	230
	CE19	val	710	350	20		300	5.6	65		5.2	1.3	7.50	29	90	65	45	22	35
	CE2	val	500	1400	39		199	3.8	37	1.6	3.6	0.3	5.60	23.5	175	88	30	30	130
Трахибазальт	CE14	val	460	870	15		345	7.8	90	4.6	6.7	1	11.00	30	125	55	30	15	7
	CE15b	val	990	640	14		440	8.2	77	6.2	6.6	1.6	8.20	38	65	42	20	12	7
	CE16	val	720	440	13.5		350	7.3	76	4.3			7.15	33	95	105	40	16	35
Трахиандезит	CE15d	val					490	8.9		6.9									
	CE15e	val	440	1200	12.5			9.4		6.7			7.30	40	20	32	8	16	9
	CE15g	val	960	720	13		470	9	85	6.4			8.10	42	60	145	2	9	7
Фонолит	CE4	val	65	415	10		993		120	6.1	40		18.00	130	15	6	11	4	5
	CE11	val	230	1800	10		822	21.5		13.4		4.3	97.00	113	15	8		6	7
	CE12	val	690	1250	11		722	14.8	145	9.4		3.8	17.00		15	7		6	12
	CE5	val	18	35	10		1260	17.8	120	12.2	52	6.1	36.00	173	15	7		6	6
	CE6	val	24	40	0.44			16.5	120	12.3	44								
	CE6	om	240	40	10	19	1095	12	190	18	18.6	4.3	30.00	140					0.14

Таблица 4.2. Продолжение серии о-ва Святая Елена.

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Анкарамит	CE1	val	32	31.6	4.1	17.9	5.4	1.63	4.8	0.72	4.2	0.96	2.8	0.42	2.4	0.38
	CE1	om	25.9	62.4	7.4	37	7.7	3.7	6.1		4.1		2		2	
	CE7	om	35.1	81	9.7	46	8.1	1.73	7.05		3.48		2.15		1.76	
средн. из 3		val	30	33	4.2	18	5.5	1.43		0.71	4	0.86	2.4	0.33	2	0.3
Щелоч. ОI базальт средн. Из 6		val	38	56	6	24	6.6	2.1	6	0.97	5.4	1.1	2.9	0.4	2.2	0.33
Трахибазальт	CE15b	val	70	90	13	37	9.8	2.12	5	0.77	3.9	0.7	1.8	0.29	1.8	0.22
Трахиандезит	CE15e	val	70	140	14	46	12.6	2.65	7.5	1.1	5.4	0.91	2.3	0.31	1.6	0.23
Фонолит	CE6	val	138	156	6	24	6.6	2.1	6	0.97	5.4	1.1	2.9	0.4	2.2	0.33
	CE6	om	193	287.9			10.6	3.56		1.72					4.69	0.4
средн. из 3		val	110	140	11	30	8	3	7	1.1	6	1.4	2	0.3	2	0.5

С нашей точки зрения, используя любой разделяющий параметр при нанесении точек, существует риск смешать данные из разных этапов за счет перекрытия значений используемого параметра дифференциации. Кроме того поскольку составы основной массы в образцах сильно отличаются от их валовых составов, использование параметров фракционирования на графиках визуально разделяет эти точки, что не позволяет разделить фракционирование существующее внутри отдельного этапа от общего тренда эволюции. Выделение породных групп в качестве этапов большей частью подтверждается и геологическими данными, поскольку обычно на каждом историческом отрезке времени формирования вулканической структуры, этапе ее эволюции, составы изливающихся лав или пирокластики относятся к определенному типу пород. Например, серия Роке Нубло сложена преимущественно анкарамитами или анкарамитобазальтами. Главная серия о-ва Тристан да Кунья - щелочными базальтами, а молодые извержения - трахибазальтами и трахиандезитами. На острове Teneriff выделяется серия, сложенная только фонолитами и трахитами, и собственно так и названная. Таким образом, постоянство петрохимических составов в пределах каждого из этапов извержений на океанических островах, видимо, является обычным явлением.

Таким образом, по количеству групп пород выделено 5 основных этапов: 1- анкарамиты, 2- щелочные оливиновые базальты, 3- трахибазальты, 4- трахиандезиты, 5 – фонолиты, трахиты. Кроме того, дополнительно выделили этап 6 – для орданшитов и этап 1.5 – для анкарамитобазальтов. Цифры - номера этапов и составили значения оси x на графиках 4.5-4.8. На рисунках 4.5-4.9 представлено распределение типичных когерентных (Ni, Co, Cr), некогерентных элементов (Zr, Nb, Th), а также элементов, чье фракционирование тесно связано с кристаллизацией полевых шпатов (Sr, Ba).

Отмечается большое сходство в характере распределения рассмотренных элементов в породах щелочно-базальтовых серий островов Гран Канария, Св. Елены и Тристан да Кунья.

Главной особенностью в распределении элементов группы железа (Рис. 4.5-4.6) является резкое снижение концентраций Cr, Co, Ni, Cu, Sc, V, Ti от исходных анкарамитовых расплавов к остаточным жидкостям фонолитового и трахитового состава. Максимальное падение концентрации, почти на два порядка, отмечается для Cr и Ni, на порядок снижается концентрация V, в несколько раз Co, Sc, TiO₂ (табл. 4.2). Для марганца характерен почти постоянный уровень концентраций на всех стадиях эволюции (табл.4.2).

Вместе с тем, среди этих элементов можно выделить две подгруппы элементов: первая - Cr, Co, Ni (для них характерно резкое снижение содержания на начальных этапах до трахибазальтов и затем содержание почти не меняется) и вторая - Cu, Sc, V, Ti.

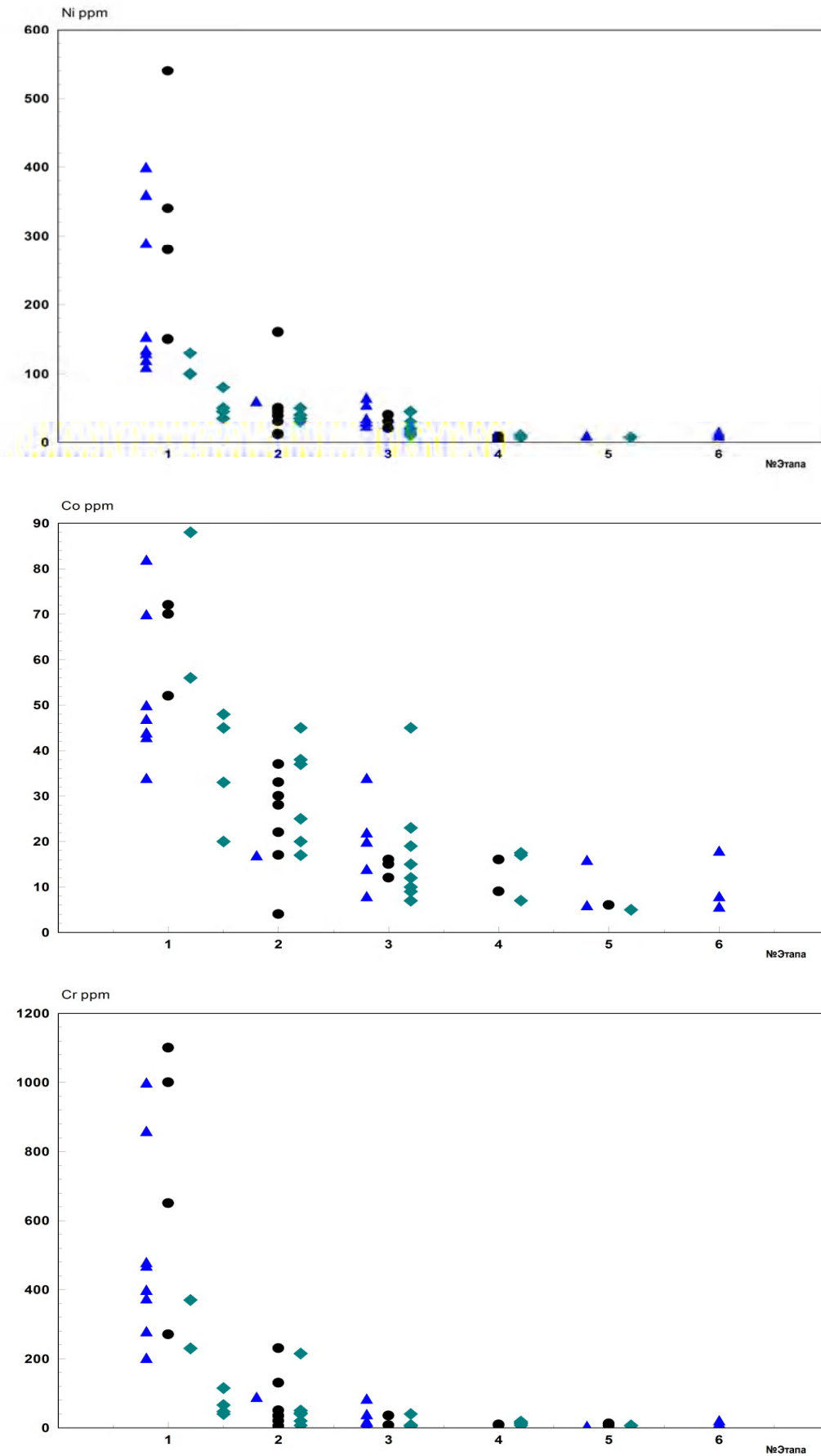


Рисунок 4.5. Фракционирование элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях океанических островов: черные точки – о-в Святая Елена; синие треугольники – о-в Гран Канария; серые ромбы – о-в Тристан да Кунья. Ось x – номера этапов (см. текст).

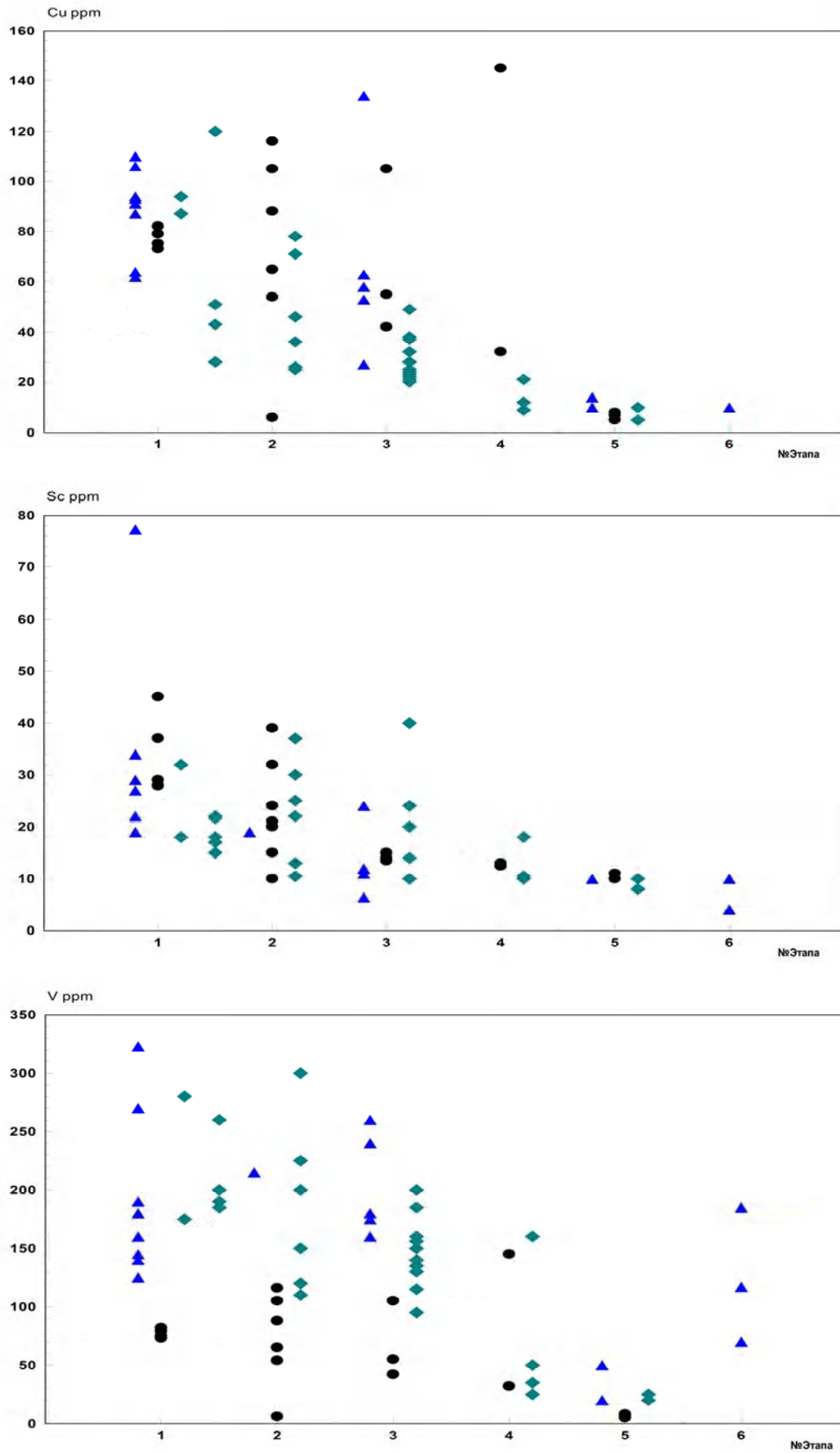


Рисунок 4.6. Фракционирование слабо когерентных элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

Для второй группы характерно постепенное снижение содержаний. Наряду со снижением содержаний элементов меняются их интервалы содержаний в пределах каждого этапа. Наблюдается уменьшение интервала концентрации элемента в породе от начальных к конечным членам серий, для первой подгруппы элементов - Cr, Ni, Co. Для второй подгруппы большие интервалы содержаний сохраняются до этапа формирования трахиандезитов.

Элементы, тесно связанные с фракционированием магнетита – V, Sc, Ti, относятся ко второй подгруппе, они могут формировать максимум в щелочных базальтах и трахибазальтах. Среди исследованных серий такой экстремум наблюдается в сериях о-вов Гран Канария и Тристан да Кунья, слабо выражен он только для серии о-ва Св. Елены. Отмечена закономерность, что тенденция накопления титана и ванадия на ранних стадиях ярче проявлена для серий, где отмечены максимальные содержания TiO_2 .

В условиях низкого потенциала серы в щелочных расплавах халькофильные элементы типа меди фракционируют аналогично элементам группы железа. Содержание меди также снижается при фракционировании, однако в отдельных образцах трахибазальтов и трахиандезитов (о-в Гран Канария и о-в святая Елена) отмечены аномально высокие содержания, что говорит о возможности локального изменения обстановки в расплавах и появления тенденций накопления меди в расплаве.

Фракционирование Sr, Ba (Рис.4.7) также носит сложный характер. Стронций накапливается до этапа формирования трахибазальтов, а затем его содержание резко падает, что, по-видимому, обусловлено фракционированием плагиоклаза. А барий ведет себя как сильно некогерентный элемент на всех этапах эволюции, до тех пор, пока не начинает кристаллизоваться калиевый полевой шпат (трахиты, фонолиты), при этом темп накопления снижается, и в некоторых фонолитах содержание заметно падает. Интервалы содержаний этих элементов в породах очень значительны. Это характерно как для начальных, так и для заключительных этапов эволюции щелочно-базальтовой серии.

Фракционирование некогерентных элементов представлено на Рис.4.8-4.9. Для этих элементов наблюдается незначительное накопление до этапа формирования трахиандезита и резкое увеличение концентраций на заключительных этапах эволюции. Как и для предыдущей группы элементов, отмечены очень широкие интервалы содержаний на начальных этапах - в анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах. Особенно велики интервалы содержаний Nb, TR, Zr. Наблюдаемые широкие изменения концентраций редких литофильных элементов иногда выражаются в необычном соотношении концентраций редких элементов в основной массе и породе в целом. Содержания всех рассмотренных элементов в основной массе резко возрастает. Однако для ряда вулканитов не отмечается роста концентраций редких элементов в процессах дифференциации, иногда происходит даже уменьшение их содержаний.

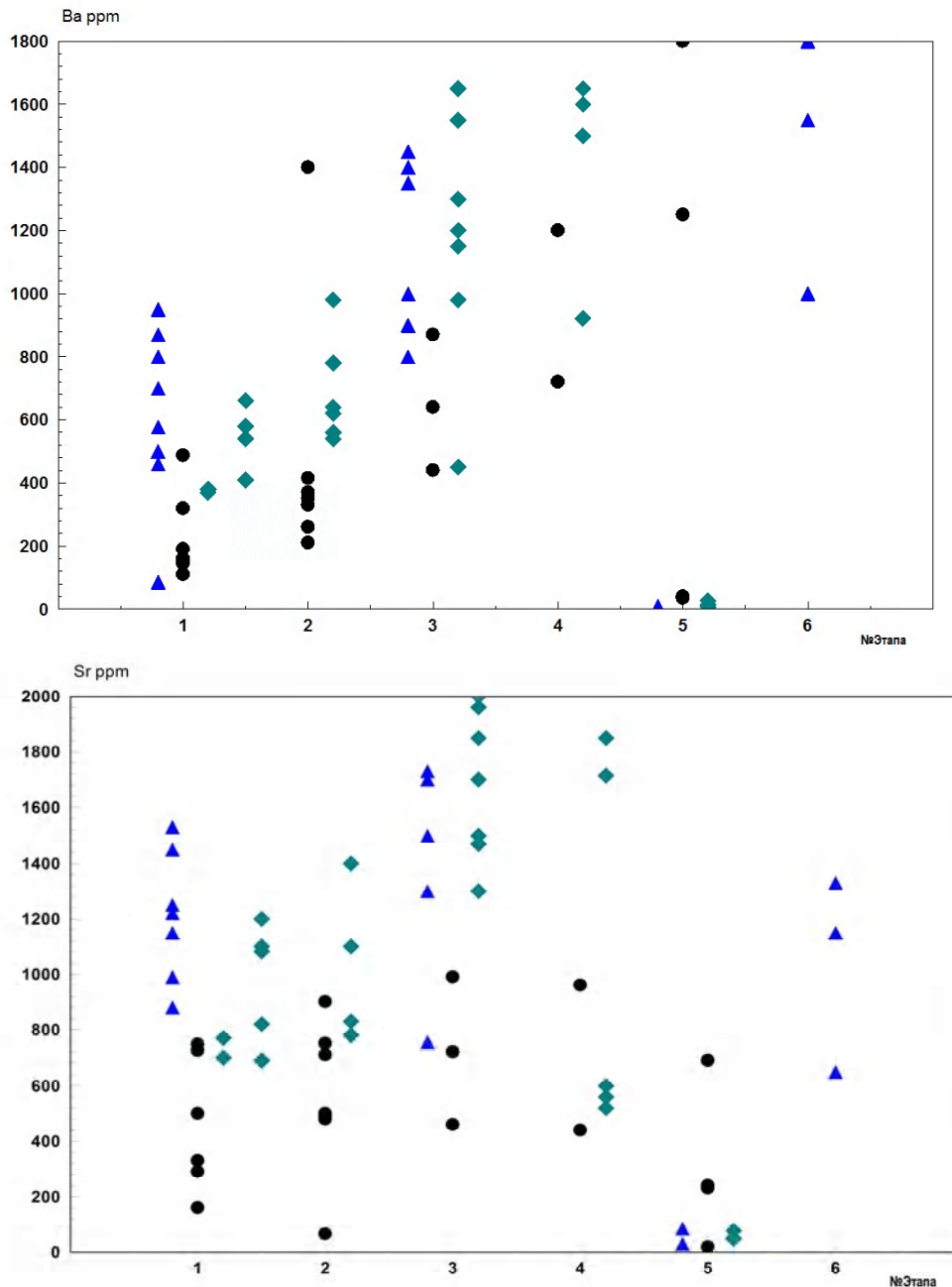


Рисунок 4.7. Фракционирование Sr, Ba в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

Например, в анкарамитах о-ва Гран Канария, которые представляют собой первичные расплавы, концентрация Zr составляет 510 ppm (обр. 12889), а в более дифференцированных и менее магнезиальных щелочных оливиновых базальтах (обр. 12893 и 12891), 450 и 458 при содержании MgO в породах - 10.3, 6.0, 4.2 соответственно (здесь и далее содержание MgO в масс.%, а магнезиальность - Mg#). В высокомагнезиальном анкарамите о-в Святой Елены, образец SE7 (MgO 13.7, Mg# 0.64), - содержание Hf выше, чем в менее магнезиальном щелочном оливиновом базальте, образец SE2 (MgO 5.9 Mg# 0.34), - 4.9 и 3.8 соответственно.

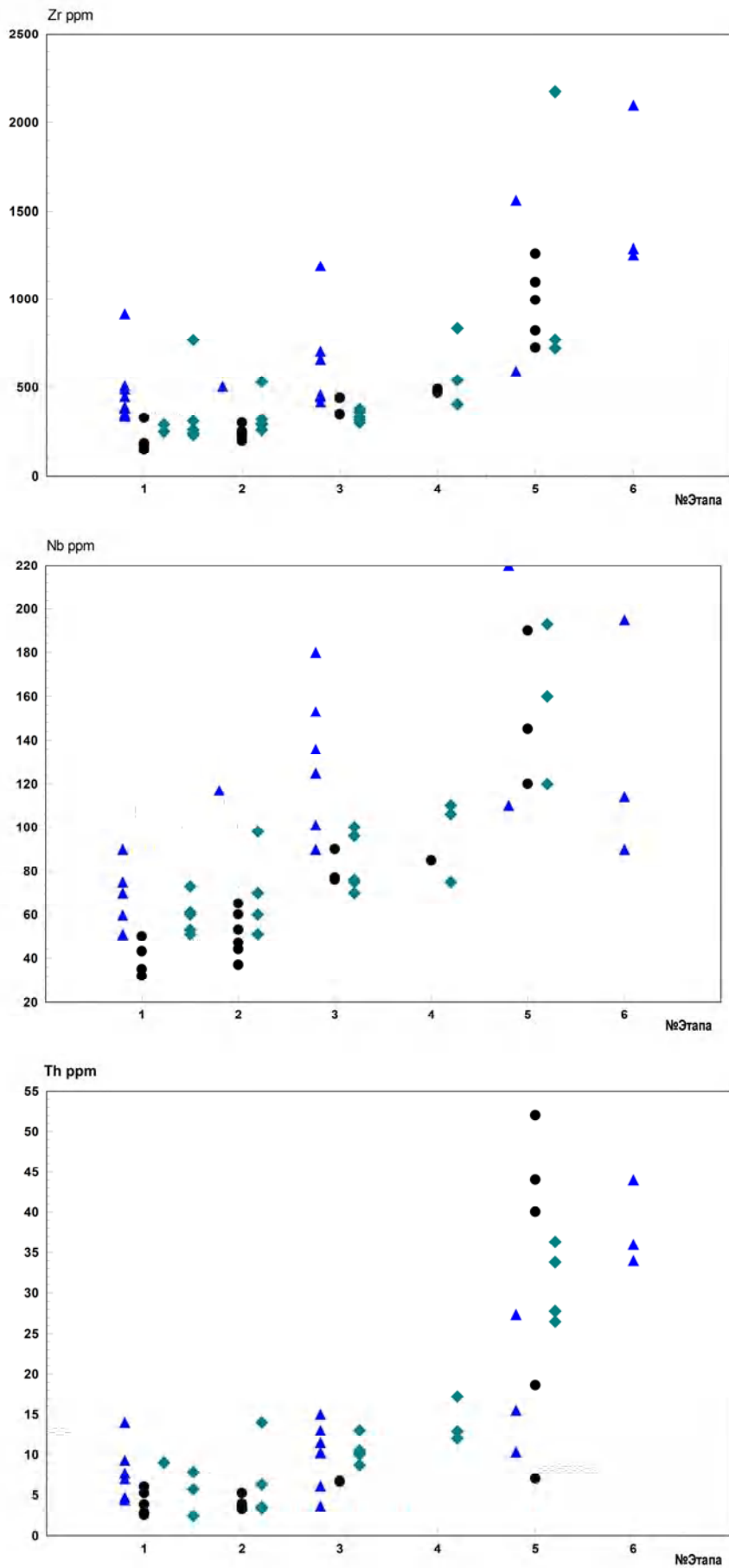


Рисунок 4.8. Фракционирование некогерентных элементов в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

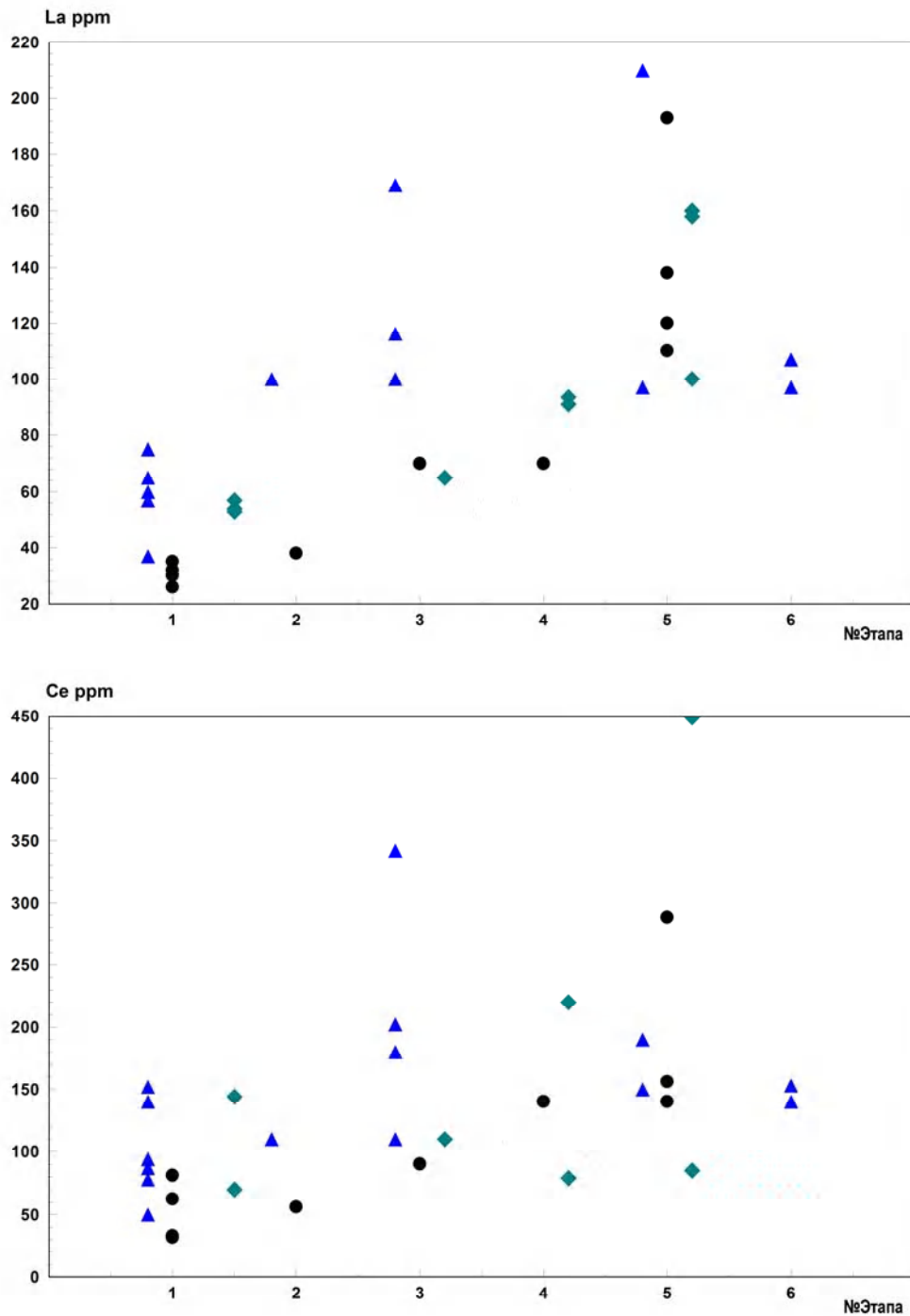


Рисунок 4.9. Фракционирование TR в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

В некоторых щелочных базальтах о-ва Святая Елена содержание тория практически остается постоянным при резком снижении содержания MgO - образец CE3 MgO 10.76, Mg# 0.57, Th 3.8, образец CE13 MgO 6.48, Mg# 0.32, Th 3.2. В щелочных оливиновых базальтах, трахибазальтах и трахиандезите острова Тристан да Кунья концентрация ниобия остается постоянной при значительно снижающейся магнезиальности (образцы ТК8, ТК2, ТК49 Mg# соответственно - 0.33, 0.31, 0.56). Аналогичные примеры можно привести для Ta и U (см. табл. 4.2). Аналогичные наблюдения приводятся и другими исследователями океанических островов:

средние концентрации циркония в анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах: о-в Маврикий - 152 и 85 [Baxter, 1976], о-в Лансерот - 364 и 278 и о-в Фуэнтвентура 220 и 194 [Brandle & Cerguera, 1975], о-в Святая Елена 233 и 230 [Weaver et al., 1987] соответственно. На рисунке 4.10 показаны распределение редких литофильных элементов в зависимости от величины магнезиальности породы. Видно, что накопление некогерентных элементов идет неравномерно, часто тренды порода - основная масса не совпадают с общим трендом. Таким образом, наряду с заметным накоплением редких элементов в процессах дифференциации щелочных магм в некоторых вулканитах подобные закономерности нарушаются, иногда даже отмечено обогащение редкими элементами магнезиальных примитивных лав.

Интервалы содержаний редкоземельных элементов (особенно тяжелой подгруппы) также перекрываются в вулканитах соседних этапов (Рис.4.11). Для ряда наиболее дифференцированных пород наблюдается резкое возрастание содержания редких земель (так же как и Zr, Nb, Th), хотя в отдельных разностях содержания, напротив, ниже, чем в трахиандезитах. Сложная картина распределения предполагает наличие нескольких факторов, управляющих фракционированием редких литофильных и редкоземельных элементов. К ним можно отнести: отделение флюидной фазы, кристаллизация акцессорных фаз с высоким величинами Кр, другие гетерогенные механизмы формирования фонолитов. На рисунках видно, что во всех сериях составы вулканитов ранних этапов перекрываются с более поздними дифференциатами, в области средних и тяжелых TR. Наклон кривых (LTR/HTR) в ходе фракционирования возрастает. В целом для вулканитов не характерна Eu аномалия. Европиевая аномалия отмечена на вулканитах о-ва Тристан да Кунья и Гран Канария.

Слабая положительная аномалия наблюдается в трахибазальтах, отрицательная - в фонолитах. В анкарамитах о-ва Святая Елена проявлены как положительные, так и отрицательные аномалии европия.

Перейдем к вопросу о соотношениях концентраций Zr и Hf, Nb и Ta, Th и U. На рисунке 4.12 представлены гистограммы Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U величин в сериях островов Гран Канария, Святой Елены, Тристан да Кунья.

Отношение Nb/Ta. Пик гистограмм исследованных серий близок к 15. Оценки ряда других авторов [Jochum et. al., 1989; Claque & Frey, 1980] дают близкую цифру. В некоторых фонолитах и трахитах отмечены значения - 9, 20, отличные от обычных. Вариации от 10 до 32, отмечены также в щелочных вулканитах о-в Тенериф и Кенийского рифта [Wolff, 1987; Baker et al., 1977]. Вероятным фактором, определяющим изменение этого отношения в трахитах и фонолитах, является кристаллизация сфена, который выделяется на заключительных этапах и, по экспериментальным данным Грина, обладает различными Кр для Nb и Ta [Green & Pearson, 1987]. Кристаллизация сфена должна приводить к заметному возрастанию Nb/Ta отношения. На

Рис.4.12 видно, что в ряде островных серий Nb/Ta отношение имеет более широкий интервал. Например, по данным, полученным в 17 рейсе НИС "Академик Борис Петров", в сериях островов Фернандо де Норонья и Триндади около половины образцов имеют Nb/Ta отношение больше 15.

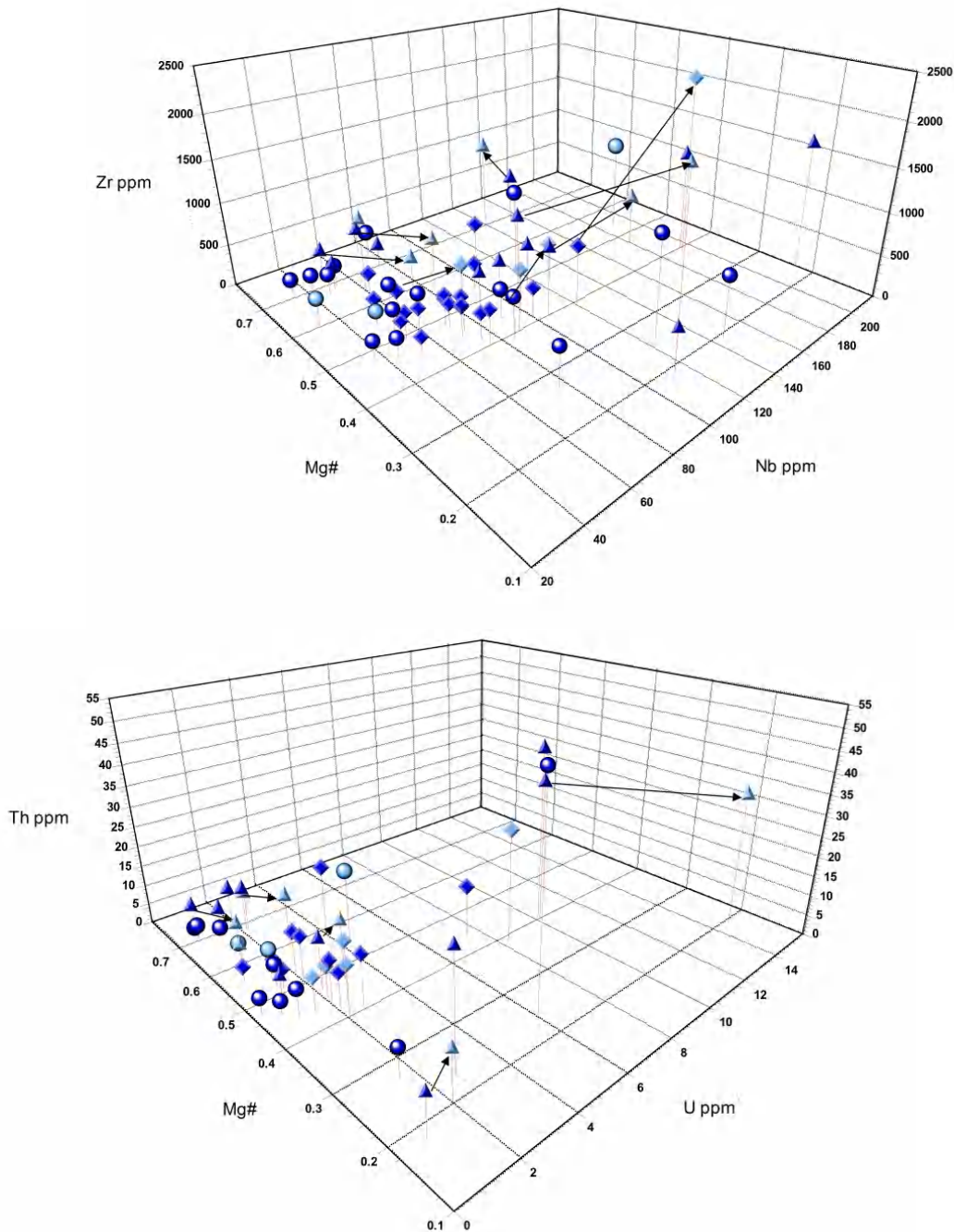


Рисунок 4.10. Фракционирование литофильных элементов в зависимости от магнезиальности (Mg#) породы. Стрелочки соединяют пары порода - основная масса. Серия о-ва Тристан да Кунья – ромбы, Гран Канария – треугольники, Святая Елена – кружки.

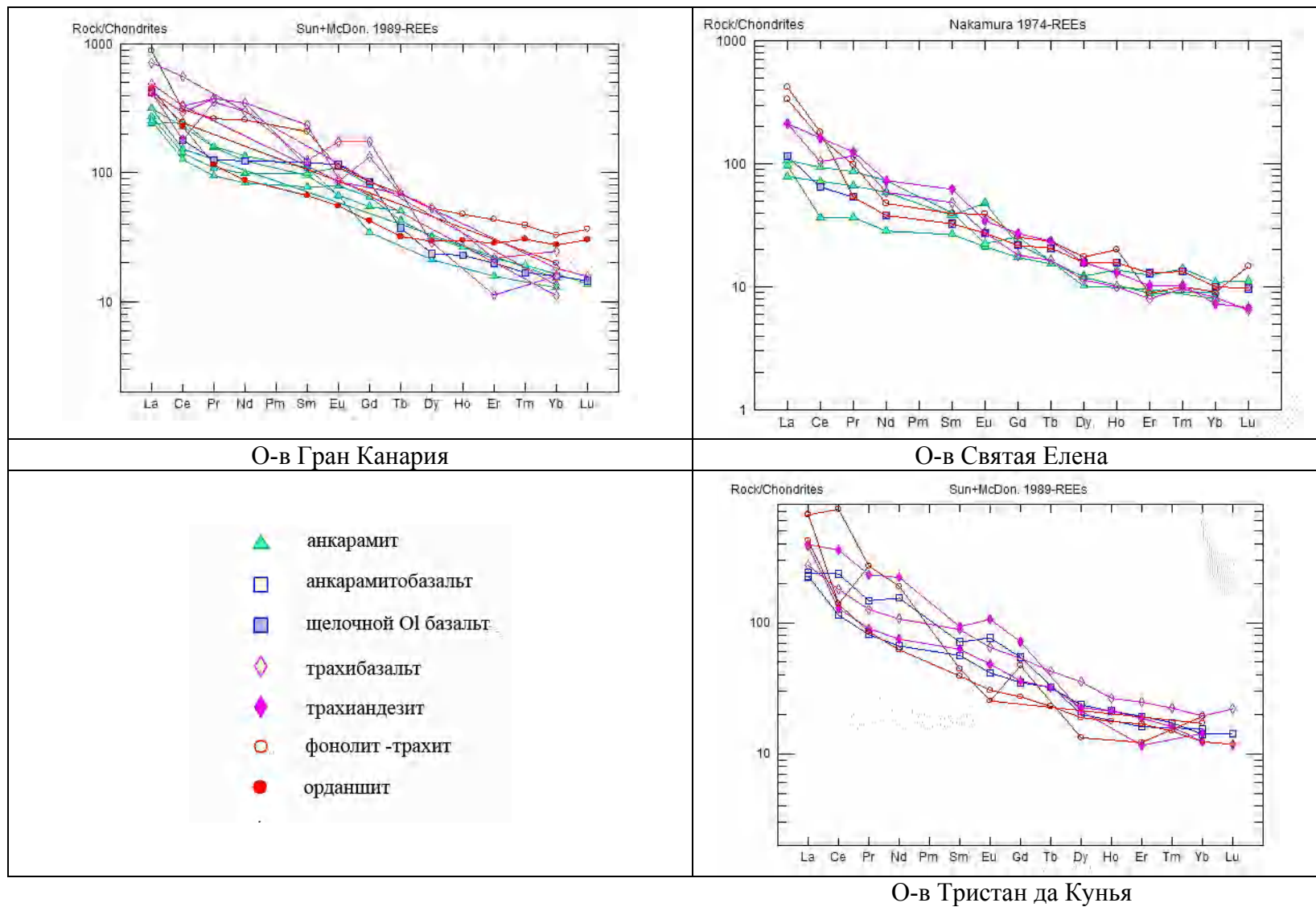


Рисунок 4.11. Распределение редкоземельных элементов в щелочно-базальтовых сериях. Содержания нормированы к содержанию в хондритах по [Sun & McDonough, 1989].

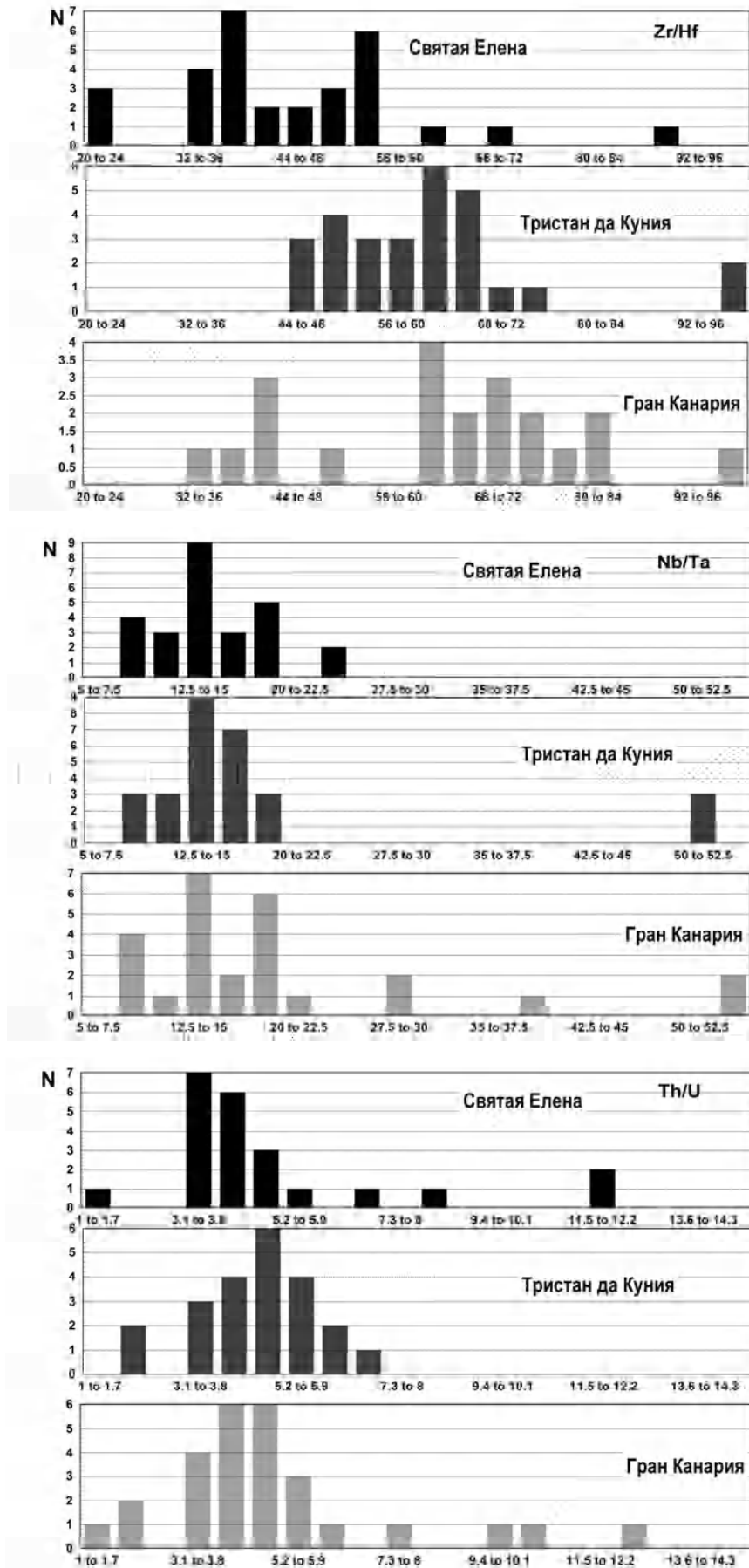


Рисунок 4.12. Гистограммы реперных отношений в щелочно-базальтовых сериях.

Отношение Th/U. Среднее значение отношения в породах рассмотренных серий равно 4.2. Существенные отклонения от этой величины отмечены только в некоторых фанолитах и трахитах (10-13), кроме того наблюдается слабое, до 5 и выше, возрастание Th/U отношения в ходе фракционирования. Величина Th/U отношения в основных массах обычно выше относительно пород в целом. Возможно, это связано с некоторой подвижностью урана при взаимодействии вода/порода на поздних стадиях минералообразования.

Отношение Zr/Hf. Установлены значительные вариации этой величины в изученных породах. На гистограммах рис 4.12 можно выделить два максимума. Положение первого (Zr/Hf - 35-40) близко к величинам, характеризующим большинство вулканических серий [Garg, 1981; Jochum et al., 1989]. Этот максимум ярко выражен для серий островов Мао, Восточных Азорских островов и Кергелен. Второй максимум отвечает группе пород с высокими Zr/Hf отношениями - 60-70. Подобные значения в вулканитах других регионов редки, например, для толеитовых серий подводных гор характерно значение 35 [Claque & Frey, 1980].

Вместе с тем, полученные данные показывают, что в ряде других островных серий (Фернандо де Норонья, Ла Пальма) присутствуют образцы с высоким Zr/Hf отношением. Как показывают собранные материалы, величина Zr/Hf отношения не определяется составом породы. Выше это подтверждено распределением Zr и Hf в системе порода - основная масса. К вулканитам с высокой величиной Zr/Hf относится ряд образцов щелочных базальтов о-в Гран Канария и о-в Тристан да Кунья, большинство анкарамитов о-в Гран Канария, а также трахиты и фанолиты рассмотренных островов.

Прямой связи между степенью дифференциации в щелочных сериях изученных островов и Zr/Hf отношением не отмечено. Не ясно, какой процесс обуславливает изменение Zr/Hf отношения в расплавах. На заключительных этапах фракционирования наблюдаемые вариации можно попытаться объяснить участием в процессе дифференциации акцессорных минералов - сфена, апатита, циркона, отделением флюидной фазы, что может изменить величину Zr/Hf в остаточном расплаве, однако большие вариации наблюдаются и в продуктах начальных и средних этапов эволюции, где эти факторы не могут оказывать существенного влияния.

4.4 Заключение по разделу фракционирование редких элементов

Исследованы щелочно-базальтовые серии трех островных серий. Проанализировано около 100 образцов вулканитов и основных масс. Получено около 9000 элементо-определений. Анализ фракционирования редких элементов в вулканических сериях наряду с известными закономерностями - рассеяние редких элементов группы железа, накопление редких литофильных и редкоземельных элементов, позволил выявить новые факты.

Установлено наличие максимума в содержаниях титана, ванадия, скандия на средних (трахибазальты) этапах эволюции. По-видимому, этот максимум объясняется магнетитовым фракционированием. Плагиоклазовым фракционированием объясняется максимум в распределении стронция. Барий ведет себя как некогерентный элемент, накапливаясь в трахитах и фонолитах, до тех пор, пока доля кристаллизующегося калиевого полевого шпата не станет заметной, после чего его содержание в фонолитовых расплавах резко падает.

Установлено наличие широких интервалов содержаний редких элементов на начальных этапах – сидерофильных элементов, на средних этапах – Sr, Ba, TR, литофильных и редкоземельных элементов на заключительных стадиях. В результате, в породах соседних этапов эволюции содержание микроэлементов перекрываются. Для объяснения этих вариаций можно предложить несколько решений. Во-первых, это может быть следствием значительных вариаций коэффициентов распределения, даже при условиях постоянного состава кумулуса. Во-вторых, это может быть связано с последовательным поступлением в магматическую камеру разных порций первичных магм, с разным исходным содержанием микроэлементов (пульсационная гипотеза). В-третьих, это может объясняться большим количеством ксеногенных минералов-вкрапленников в вулканитах, что приведет к случайным вариациям в составе вулканитов. Возможны и другие объяснения этого явления.

Важным выводом из проведенных работ является установленный факт вариаций реперных отношений редких литофильных элементов в расплавах – Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U. Эти вариации не связаны с процессом дифференциации и, по-видимому, обусловлены исходным составом первичных магм.

4.5 Минералогия вкрапленников и термометрия

В процессе эволюции щелочно-базальтовых магм происходит закономерное изменение состава кристаллизующихся минералов, это подтверждает равновесность минералов вкрапленником и расплавов. Это точка зрения не всегда поддерживается исследователями вулканических серий, многие авторы рассматривают порфиновые вкрапленники как частично ксеногенные кристаллы, захваченные расплавами при внезапном (взрывном) вскрытии вулканического очага [Миронов, 2009]. Такие процессы, несомненно, происходят в вулканическом процессе, поэтому необходимо оценить их масштаб при формировании исследуемых щелочно-базальтовых серий. Составы основных минералов приведены в табл.4.3-4.7.

Вкрапленники вулканитов в породах данных серий ранее детально исследованы методами термобарогеохимии микровключений [Барсуков и др., 1979; Барсуков и др., 1981]. Эти данные можно использовать для независимой оценки расчетных температур и давлений

химического равновесия минералов вкрапленников и модельных расплавов (основных масс), полученных по данным геотермометров пироксен, оливин - расплав.

Таблица 4.3 Составы (вес. %) оливиновых вкрапленников в анкарамитах, щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах. Доли минералов рассчитаны на 3 катиона: Fo – форстерит, Fa - фаялит La – ларнит.

№ обр.	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Сумма	Fo%	Fa%	La%	Сумм. кат.
12873	41.7		13.37	0.56	44.6		100.23	84.95	14.29	0.77	2.69
12873	40.7		10.4	0.28	48.3	0.32	100	88.89	10.74	0.37	2.70
12873	40.82		12.52		46.25	0.42	100.01	86.82	13.18	0.00	2.68
12879	38.87	0.18	21.25	0.24	39.25	0.09	99.88	76.29	23.17	0.34	2.57
12879	41.7		18.61		39.88		100.19	79.25	20.75	0.00	2.64
12885	41.6		12.96	0.65	44.86		100.07	85.29	13.82	0.89	2.69
CE7	40.4		17	0.65	42.33		100.38	80.89	18.22	0.89	2.64
CE7	40.37		16	0.22	43.03	0.38	100	82.49	17.21	0.30	2.64
CE7	40.05		16.6		43.36		100.01	82.32	17.68	0.00	2.64
CE7	40.15		16.84		43.01		100	81.99	18.01	0.00	2.64
CE7	39.68		16.97		43.34		99.99	81.99	18.01	0.00	2.63
TK13	39.01	0.2	23.48	0.25	37.67	0.09	100.7	73.67	25.76	0.35	2.57
TK3	36.92	0.21	23.8	0.3	37.44	0.07	98.74	73.23	26.11	0.42	2.50
TK3	38.34	0.18	23.56	0.23	37.13	0.06	99.5	73.36	26.11	0.33	2.53
TK40	40.7		17.68	3.63	37.27		99.28	74.84	19.92	5.24	2.59
TK8	40.02		19.98	0.41	39.41		99.82	77.41	22.01	0.58	2.60

Кроме того, петрографические наблюдения и диаграммы состояний (см. раздел 4.2.) показывают, что кристаллизация расплавов, особенно на начальных этапах, происходила вблизи котектики оливин-пироксен, что позволяет ожидать сходства температур кристаллизации этих минералов.

Расчет равновесия оливин-расплав проводился по методике (по магнетит – расплавному равновесию), изложенной в главе 2 (стр.115). Рассчитанные оценки фугитивности кислорода в расплавах оказались близки значениям буфер QFM-2 $\log(fO_2)$. Для анкарамитов и трахибазальтов $\log(fO_2)$ равны -11 и -10, соответственно. Расчет равновесий представлен в Табл.4.4. Видно, что для большинства составов удалось получить хорошее совпадение реальных и расчетных коэффициентов сокристаллизации. Это свидетельствует о равновесности оливиновых вкрапленников с составами основных масс. Интересно отметить, что влияние состава расплава и относительно низкие температуры равновесия приведет к значительному снижению величины Kd. Интервал значений 0.19-0.26. Расплавы в расчетах рассматривались как сухие, хотя по данным исследования микровключений и петрографическим наблюдениям (присутствие керсутита в оторочках пироксена и в основной массе вулканитов) содержания воды в расплаве могли составлять 1-2%.

Таблица 4.4 Расчет условий равновесности вкрапленников оливина в анкармитах, щелочных базальтах (Kd_{calc} – расчетная величина Kd).

№ обр.	Оливин		Основная масса		Kd	Kd _{calc}	ТС Град	Р Кбар	Магнезиальность		Log(fO ₂)
	FeO	MgO	FeO	MgO					Оливин	Расплав	
12873	13.37	44.6	13.31	10.21	0.167	0.174	950	10	0.89	0.58	-13.49
12873	12.52	46.25	13.31	10.21	0.209	0.208	1220	10	0.87	0.58	-10.466
12885	12.96	44.86	12.77	8.58	0.196	0.191	1230	10	0.86	0.55	-10.358
CE7	17	42.33	13.65	8.8	0.254	0.257	1200	10	0.82	0.54	-10.682
CE7	16.6	43.36	13.65	8.8	0.248	0.250	1150	10	0.82	0.54	-11.222
12879a	18.61	39.88	10.6	3.8	0.188	0.196	1020	10	0.79	0.48	-12.626
12879	21.25	39.25	9.59	3.61	0.178	0.179	900	10	0.77	0.40	-13.922
TK40	17.68	37.44	10.16	4.35	0.205	0.202	1250	10	0.79	0.43	-10.142
TK8	19.98	39.41	10.66	4.2	0.201	0.183	1200	10	0.78	0.41	-10.898
TK13	23.48	37.67	13.07	4.71	0.226	0.229	1150	10	0.74	0.39	-11.222
TK3	23.8	37.44	14.94	5.04	0.215	0.214	1100	10	0.74	0.38	-11.762

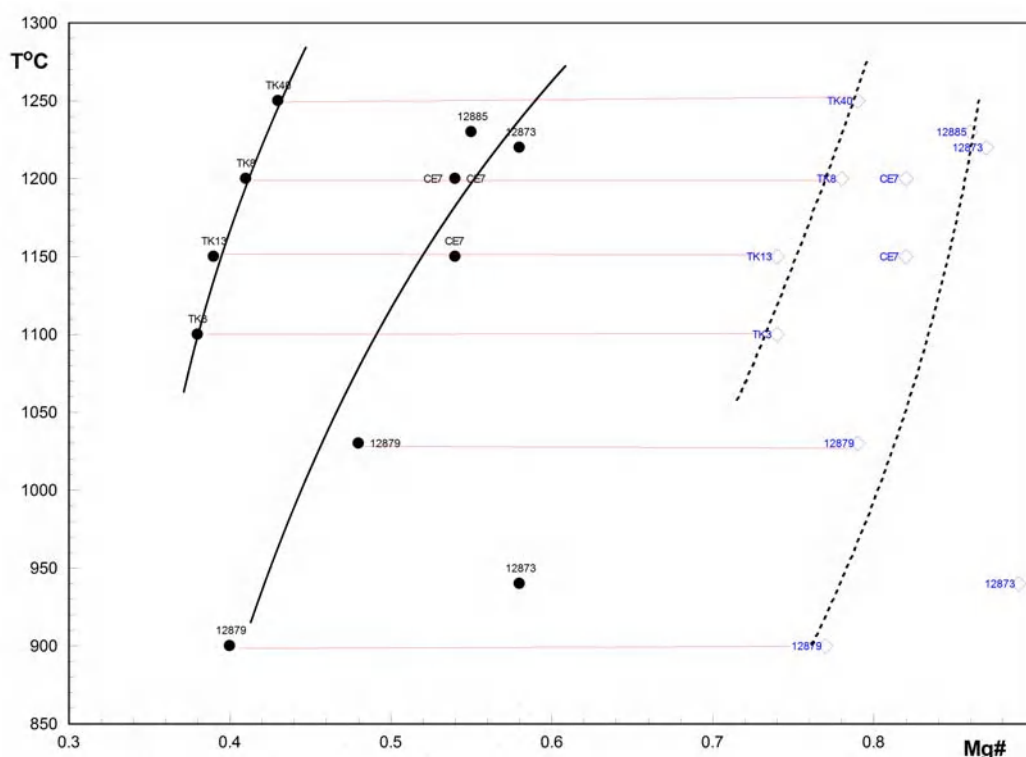


Рисунок 4.13. Расчет равновесных температур формирования вкрапленников оливина (не залитые синие ромбы) в расплавах (черные точки) в координатах: $T^{\circ}\text{C}$ – магнезиальность ($\text{Mg}\#$). Сплошные черные кривые – линии условного ликвидуса (изменения состава расплава), черные пунктирные линии – изменение состава оливина, красные тонкие линии соединяют пары оливин - основная масса.

В этом случае величины равновесных Kd должны несколько возрасти (до 0.28-0.3). Сопоставление температур равновесий, рассчитанных здесь и полученных при гомогенизации микровключений, свидетельствует о том, что основной рост вкрапленников происходил уже на стадии движения расплавов из промежуточных камер к поверхности, а, следовательно, это движение было достаточно постепенным и продолжительным.

Таблица 4.5 Состав вкрапленников пироксенов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях (расчет Kd, T°C, P kbar, см главу 3 по [Putirka, 2008]).

Порода	Sample	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	Total	Mg# Liq	Kd	TC	P kbar
Анкарамито-базальт	TK20	48.12	2.41	7.09	6.63	0.09	14.53	19.99	0.28			0.01	99.15	0.54	0.31	1034	7
	TK20	48.30	2.39	8.95	7.65		12.89	19.92	0.47			0.03	100.60	0.54	0.40	1056	10
	TK3	46.00	2.60	8.20	7.10		13.80	21.90	0.50				100.10	0.38	0.12	969	9
	TK3	46.37	2.62	8.35	8.32	0.02	12.04	21.87	0.45				100.04	0.38	0.22	967	10
	TK40	47.40	2.56	9.60	8.60		11.72	19.28					99.16	0.43	0.31	1056	10
	TK43	48.00	2.35	8.00	7.29		11.76	21.29	0.50			0.04	99.23	0.54	0.42	1048	9
Анкарамит	12873	48.70	1.50	7.90	6.60		12.80	21.50	0.80			0.20	100.00	0.54	0.51	1097	13
	12875	44.60	3.20	8.24	9.22		10.89	23.02	0.81				99.98	0.54	0.45	1051	10
	12875	46.90	3.40	8.50	8.09		12.58	19.46					98.93	0.54	0.43	1071	11
	12889	48.35	1.22	5.52	12.67	0.32	8.47	22.71	1.38				100.64	0.39	0.54	920	13
	12889	47.11	1.32	5.40	13.33	0.33	7.12	23.74	1.06				99.41	0.39	0.65	916	11
	12889	47.95	2.43	5.17	12.23	0.26	7.84	22.74	1.19				99.81	0.39	0.56	914	11
	CE7	49.70	0.92	7.40	6.48		14.44	19.90				0.50	99.34	0.54	0.29	1071	11
	CE7	52.45	0.90	4.36	5.12		15.70	21.11				0.35	99.99	0.54	0.21	967	10
	CE7	52.45	0.77	3.46	5.04		15.87	21.09	0.54			0.77	99.99	0.54	0.21	1055	8
	CE7	50.72	1.33	5.76	5.72		14.29	21.56				0.61	99.99	0.54	0.26	1055	8
	TK34	46.33	3.15	7.50	7.32		12.87	22.82					99.99	0.43	0.21	1055	8
	TK34	46.19	2.84	8.13	7.27		12.83	22.77					100.03	0.43	0.20	1055	8
TK34	47.02	2.55	7.39	7.15		13.17	22.71					99.99	0.43	0.20	1055	8	
Щелочн. ОI базальт	CE13	47.80	1.89	6.55	9.82		14.92	17.96	0.72			0.10	99.76	0.54	0.40	1071	11
	CE2	48.09	2.10	6.29	6.65		14.08	22.39					99.60	0.46	0.20	967	10
	CE2	48.52	1.80	5.90	6.41		14.33	22.40				0.39	99.75	0.46	0.18	967	10
	CE2	49.16	1.48	5.31	5.96		14.56	22.83				0.64	99.94	0.46	0.15	967	10
	TK26	40.20	5.20	9.09	16.96	0.19	10.30	17.25	1.42	0.33	0.22	0.02	101.18	0.54	0.81	969	9
	TK27	39.00	5.68	8.68	18.12	0.21	9.71	17.06	1.62	0.31	0.13		100.52	0.54	0.89	969	9
	TK7	46.90	2.40	8.80	7.80		12.10	20.20	0.50				98.70	0.54	0.43	1055	10
	TK8	39.60	5.17	8.17	18.35	0.17	10.79	16.71	1.41	0.24	0.09	0.06	100.77	0.41	0.45	-273	0
Трахибазальт	12879	48.39	1.65	5.22	9.46	0.37	11.38	23.04	0.51				100.02	0.44	0.34	902	4
	12879	45.82	3.25	7.07	8.25		11.67	23.32	0.59				99.97	0.44	0.26	905	4

Таблица.4.5 Продолжение.

	12879	45.99	3.45	6.95	7.46		12.32	23.34	0.49				100.00	0.44	0.22	900	2
	12891	49.14	1.12	5.18	15.00	0.57	6.83	21.22	1.82				100.88	0.23	0.37	899	15
	12891	46.95	1.22	5.09	15.78	0.60	5.74	22.19	1.40				98.97	0.23	0.46	887	12
	12891	48.36	1.35	5.69	15.28	0.60	6.89	21.44	1.81				101.42	0.23	0.37	898	15
	12891	48.15	2.44	5.22	12.24	0.26	7.78	22.34	1.13				99.56	0.23	0.27	885	9
	12891	49.84	1.42	5.15	12.27	0.34	8.11	22.68	1.32			0.90	102.03	0.23	0.26	890	11
	12891	50.06	1.43	5.22	12.33	0.33	8.10	22.38	1.25				101.10	0.23	0.26	889	11
	12891	46.22	1.46	5.58	16.08	0.64	5.80	22.42	1.40				99.60	0.23	0.45	884	11
Трахиандезит	TK1	48.94	0.68	3.51	13.62	1.59	8.79	21.35	1.50				99.98	0.34	0.42	673	11
	TK1	48.39	0.78	4.40	13.66	1.54	8.69	21.34	1.19				99.99	0.34	0.43	677	10
	TK49	40.63	6.25	13.95	11.90	0.04	11.00	12.35	2.26	1.43			99.81	0.36	0.34	680	20
	TK49	39.79	6.27	14.32	11.65	0.04	11.63	12.10	2.14	1.48			99.42	0.36	0.32	681	19
	TK49	40.94	6.28	14.55	11.81	0.28	10.99	11.81	2.16	1.35			100.17	0.36	0.34	684	19

Таблица.4.5 Продолжение. Расчет мольных долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода и долей миналов на 100%.

№ обр.	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Ca	Na	K	Сум. кат.	CaESC	JD	AE	TiCA	ChRM	ENFS	DIHD
TK20	1.79	0.21	0.10	0.21	0.21		0.81	0.07	0.80	0.02		4.00		2.0		6.6	8.0	18.2	65.2
TK20	1.78	0.23	0.16	0.24	0.24		0.71	0.07	0.79	0.03		3.98		3.4		5.1	12.9	17.0	61.7
TK3	1.68	0.29	0.06	0.24	0.15	0.09	0.74	0.07	0.85	0.03		4.06	8.4	3.2		12.1	2.7	9.7	63.9
TK3	1.72	0.26	0.10	0.26	0.25	0.02	0.66	0.07	0.87	0.03		4.02	1.6	3.2		9.5	6.8	10.3	68.6
TK40	1.79	0.24	0.19	0.27	0.27		0.67	0.07	0.79			3.95				2.2	19.9	18.9	59.0
TK43	1.80	0.21	0.15	0.23	0.23		0.66	0.07	0.86	0.04		3.98		3.7		5.0	11.1	9.6	70.7
12873	1.80	0.20	0.14	0.20	0.20		0.70	0.04	0.85	0.06		4.01		5.7		5.6	8.7	10.1	69.9
12875	1.66	0.31	0.05	0.31	0.22	0.09	0.59	0.09	0.90	0.06		4.07	7.5	4.7	0.6	14.4		3.3	69.5
12875	1.77	0.25	0.13	0.26	0.26		0.72	0.10	0.80			3.96				5.8	13.6	18.8	61.8
12889	1.82	0.16	0.09	0.39	0.39		0.47	0.03	0.90	0.10		4.05		8.7		7.7		2.3	81.4
12889	1.81	0.17	0.08	0.43	0.41	0.02	0.40	0.04	0.97	0.08		4.05	1.4	7.7	0.2	8.4			82.3
12889	1.83	0.16	0.07	0.39	0.39		0.44	0.07	0.93	0.09		4.02		7.4		8.1			84.5
CE7	1.84	0.17	0.16	0.20	0.20		0.80	0.03	0.80			3.97				0.6	15.9	19.4	64.0

Таблица.4.5 Продолжение.

СЕ7	1.93	0.09	0.10	0.16	0.16		0.87	0.03	0.84			3.97				2.5	10.1	16.0	71.4
СЕ7	1.92	0.08	0.07	0.15	0.15		0.87	0.02	0.83	0.04		3.99		3.9		2.7	2.9	13.2	77.3
СЕ7	1.88	0.14	0.11	0.18	0.18		0.79	0.04	0.86			3.97				1.5	11.5	12.6	74.5
ТК34	1.72	0.27	0.06	0.24	0.20	0.04	0.71	0.09	0.90			4.02	3.8			10.3	5.7	8.2	72.0
ТК34	1.71	0.28	0.08	0.24	0.19	0.05	0.71	0.08	0.90			4.02	4.6			9.7	7.4	8.5	69.8
ТК34	1.74	0.25	0.07	0.23	0.20	0.04	0.72	0.07	0.90			4.02	3.6			8.6	7.1	8.9	71.7
СЕ13	1.76	0.22	0.07	0.31	0.27	0.05	0.81	0.05	0.70	0.05		4.05	4.5	4.9		9.5	1.6	23.7	55.8
СЕ2	1.78	0.21	0.06	0.22	0.18	0.03	0.78	0.06	0.89			4.01	3.2			7.1	6.3	10.3	73.2
СЕ2	1.79	0.20	0.06	0.21	0.16	0.05	0.79	0.05	0.88			4.02	4.7			7.0	5.5	9.8	73.0
СЕ2	1.81	0.18	0.05	0.20	0.14	0.06	0.80	0.04	0.90			4.02	5.8			6.6	4.6	8.1	74.9
ТК26	1.49	0.40		0.56	0.36	0.20	0.54	0.14	0.65	0.10	0.01	4.16	8.2		10.3	18.5		21.3	41.7
ТК27	1.45	0.38		0.60	0.37	0.23	0.50	0.15	0.63	0.11	0.01	4.18	9.8		11.3	17.7		20.3	40.8
ТК7	1.77	0.24	0.15	0.25	0.25		0.68	0.07	0.82	0.04		3.99		3.7		6.1	11.7	14.4	64.1
ТК8	1.46	0.36		0.61	0.35	0.26	0.55	0.13	0.61	0.09	0.01	4.19	14.0		9.4	16.2		21.4	39.0
12879	1.81	0.17	0.06	0.30	0.28	0.03	0.63	0.05	0.92	0.04		4.03	2.7	3.6		7.5	1.9	4.7	79.7
12879	1.70	0.27	0.04	0.27	0.21	0.06	0.64	0.09	0.92	0.04		4.05	5.1	3.5	0.5	13.0		3.4	74.5
12879	1.71	0.27	0.03	0.25	0.19	0.06	0.67	0.10	0.92	0.03		4.04	4.9	2.9	0.4	13.0		4.1	74.7
12891	1.86	0.12	0.11	0.47	0.47		0.38	0.03	0.85	0.13		4.04		11.1		5.9		3.8	79.1
12891	1.83	0.15	0.09	0.51	0.51		0.33	0.04	0.92	0.10		4.05		8.5		7.3		0.7	83.5
12891	1.82	0.15	0.10	0.48	0.48		0.38	0.04	0.85	0.13		4.05		1		7.5		4.8	77.6
12891	1.85	0.15	0.08	0.39	0.39		0.44	0.07	0.92	0.08		4.00		8.4		7.5	0.1	0.2	83.9
12891	1.86	0.13	0.09	0.38	0.38		0.45	0.04	0.90	0.10		4.01		9.4		6.7		0.9	83.0
12891	1.88	0.12	0.12	0.39	0.39		0.45	0.04	0.90	0.09		4.00		9.1		4.5	2.5	1.0	82.9
12891	1.79	0.18	0.07	0.52	0.49	0.03	0.33	0.04	0.91	0.10		4.07		7.0	2.6	8.9		1.0	80.5
ТК1	1.86	0.11	0.05	0.43	0.41	0.03	0.49	0.02	0.85	0.11		4.07		4.6	2.7	5.5		7.4	79.8
ТК1	1.84	0.13	0.06	0.44	0.41	0.03	0.49	0.02	0.86	0.09		4.06	0.4	6.2	2.3	6.5		7.5	77.2
ТК49	1.51	0.45	0.16	0.36	0.36		0.60	0.17	0.48	0.16	0.07	4.08		16.1		22.6		35.4	26.0
ТК49	1.48	0.47	0.15	0.35	0.35		0.63	0.17	0.47	0.15	0.07	4.10		15.3		23.6		37.6	23.5
ТК49	1.52	0.45	0.18	0.36	0.36		0.60	0.17	0.46	0.15	0.06	4.07		18.2		22.2		36.1	23.5

Таблица 4.6 Состав магнетитов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях (расчет мольных долей на 3 катиона по [Ghiorso & Sack, 1991]).

Add	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Total	xAl Spl	xTi Spl	xCr Spl	xFe ₂ Spl	xFe ₃ Spl	xMg Spl	xMn Spl	xSi Spl
Анкарамит	12889	0.25	9.04	2.29	86.96	0.78	2.58	0.10	0.04	102.04	0.10	0.35	0.00	1.46	0.96	0.10	0.02	0.01
	12889	0.34	12.85	2.84	79.93	0.38	4.32	0.10	0.06	100.82	0.13	0.49	0.00	1.36	0.83	0.16	0.01	0.02
	12889	0.25	8.59	2.08	85.18	0.48	3.73	0.08	0.06	100.45	0.09	0.33	0.00	1.44	0.97	0.14	0.01	0.01
	12889	0.22	15.89	6.95	68.03	0.28	5.98	0.06	0.27	97.68	0.31	0.61	0.01	1.18	0.63	0.23	0.01	0.01
Анкарамито- базальт	TK3	0.17	16.75	6.71	69.62	0.30	4.72	0.05	0.19	98.51	0.30	0.65	0.01	1.23	0.61	0.18	0.01	0.01
	TK3	0.19	18.62	6.06	69.88	0.34	3.97	0.05	0.06	99.17	0.28	0.72	0.00	1.26	0.57	0.15	0.01	0.01
	TK3	0.28	16.71	6.50	68.94	0.29	4.87	0.08	0.26	97.93	0.30	0.65	0.01	1.23	0.61	0.19	0.01	0.01
	TK3	0.16	17.30	6.72	70.10	0.30	4.26	0.05	0.16	99.05	0.30	0.67	0.00	1.25	0.60	0.16	0.01	0.01
	TK3	0.23	17.65	5.80	69.83	0.29	4.40	0.01	0.06	98.27	0.27	0.69	0.00	1.26	0.60	0.17	0.01	0.01
	TK8	0.15	17.17	6.99	68.85	0.38	5.69	0.04	0.09	99.36	0.31	0.65	0.00	1.19	0.61	0.21	0.01	0.01
Щелочн. ОI базальт	TK20	0.29	17.61	6.45	69.37	0.33	4.25	0.05	0.37	98.72	0.29	0.68	0.01	1.25	0.58	0.16	0.01	0.01
	TK20	0.26	16.09	7.41	70.49	0.28	4.76	0.05	0.36	99.70	0.33	0.61	0.01	1.22	0.62	0.18	0.01	0.01
	TK20	0.19	16.72	6.46	70.52	0.29	5.57	0.04	0.25	100.04	0.29	0.63	0.01	1.21	0.63	0.21	0.01	0.01
	TK20	0.23	16.10	6.13	70.67	0.29	5.74	0.06	0.32	99.54	0.27	0.61	0.01	1.21	0.66	0.22	0.01	0.01
	TK13		16.73	6.99	69.32	0.32	4.59		0.44	98.39	0.32	0.65	0.01	1.23	0.61	0.18	0.01	0.00
	TK13		16.82	7.28	70.41	0.31	4.16		0.45	99.43	0.33	0.65	0.01	1.24	0.60	0.16	0.01	0.00
	TK13		16.91	7.20	71.20	0.31	4.22		0.35	100.19	0.32	0.65	0.01	1.24	0.61	0.16	0.01	0.00
	TK13	0.17	17.89	6.60	70.59	0.29	4.10	0.06	0.51	100.21	0.30	0.69	0.02	1.25	0.58	0.16	0.01	0.01
	TK13	0.17	16.39	6.57	70.60	0.30	5.56	0.07	0.52	100.18	0.29	0.62	0.02	1.21	0.64	0.21	0.01	0.01
Трахибазальт	TK42	0.14	16.99	6.35	70.86		5.48	0.05	0.30	100.17	0.28	0.64	0.01	1.22	0.63	0.21	0.00	0.01
	TK42	0.22	15.26	9.04	69.69	0.34	4.61	0.04	0.54	99.74	0.40	0.58	0.02	1.20	0.61	0.17	0.01	0.01
	TK42	0.19	16.80	8.67	69.05	0.40	4.65	0.04	0.54	100.34	0.39	0.64	0.02	1.20	0.57	0.17	0.01	0.01
	TK42	0.18	16.17	7.87	70.41	0.37	4.60	0.06	0.49	100.15	0.35	0.61	0.01	1.22	0.61	0.17	0.01	0.01
	12879		14.10	2.85	75.84	1.32	5.89			100.00	0.13	0.54	0.00	1.27	0.81	0.22	0.03	0.00
Трахиандезит	TK49	0.13	16.37	5.92	70.15	0.39	4.28	0.07	0.21	97.52	0.27	0.64	0.01	1.26	0.64	0.17	0.01	0.01
	TK49	0.06	16.20	5.97	69.81	0.40	4.55	0.08	0.21	97.28	0.27	0.63	0.01	1.25	0.64	0.18	0.01	0.00
	TK1		10.06	3.33	81.59	1.73	3.03		0.28	100.02	0.15	0.39	0.01	1.39	0.90	0.12	0.04	0.00

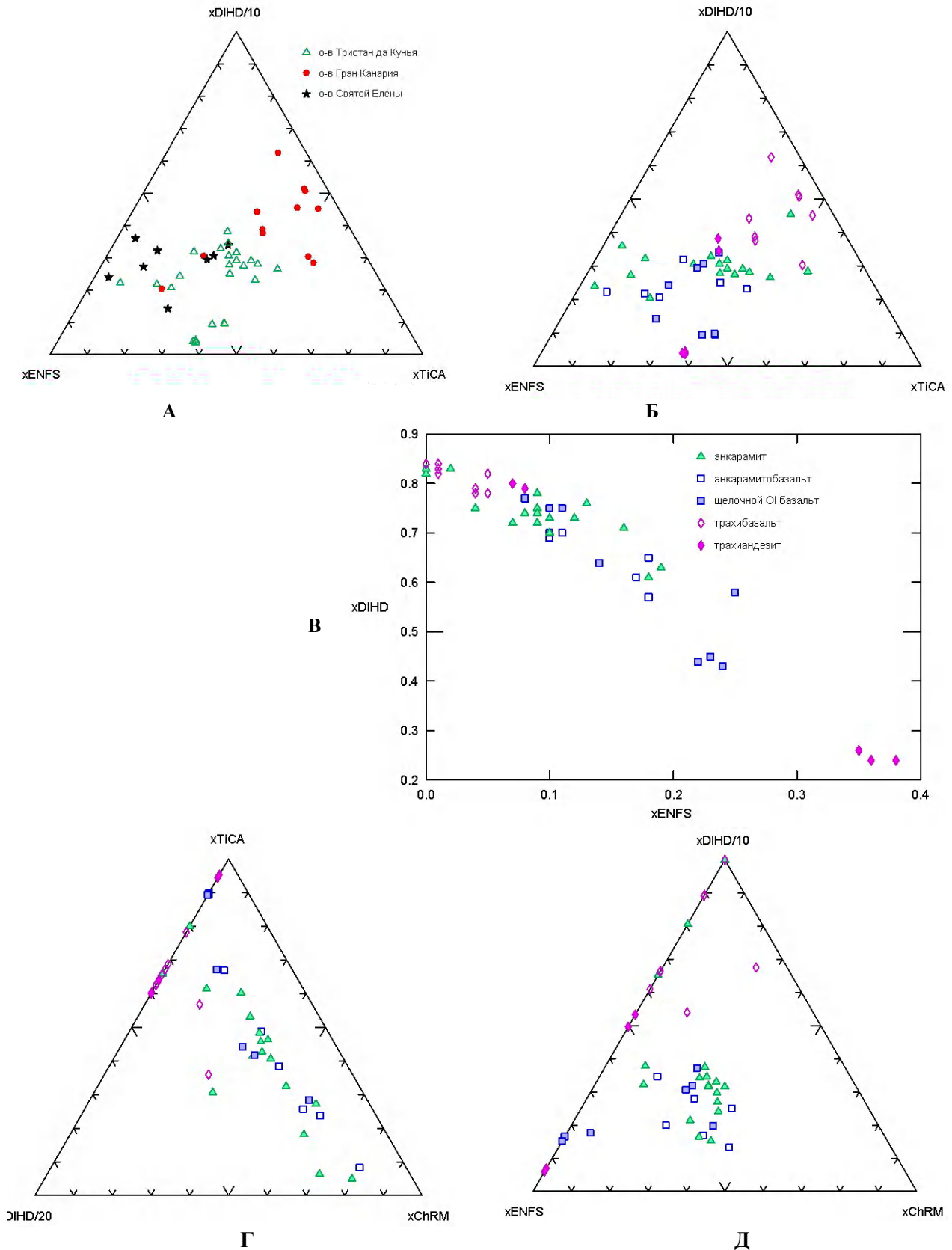


Рисунок 4.14. Составы пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий. Используются следующие обозначения минералов: Диопсид геденбергитовый – xDIHD; Чермака – xChRM; Энстатит ферросилитовый – xENFS; Титан-кальциевый – xTICA.

Об этом, в частности, говорит и заметный интервал (2-3% F_0) вариаций состава оливиновых вкрапленников в анкарамитах и щелочных базальтах (Рис.4.13).

Значимость этих вариаций подчеркивает тот факт, что для каждого острова можно построить независимый тренд изменения состава расплава и оливина от температуры. Например, на Рис.4.13 все вкрапленники из вулканитов о-ва Тристан да Кунья сформировали отдельный тренд. К сожалению, данных, для убедительного подтверждения этой гипотезы, у нас не достаточно. Для пироксеновых вкрапленников получен более представительный материал, представленный в Табл. 4.5.

Составы вкрапленников сильно меняются как в пределах одного типа пород, так и от стадии к стадии при эволюции щелочно-базальтовых магм. Особенно резкие изменения составов наблюдается при переходе от щелочных оливиновых базальтов к трахибазальтам и трахиандезитам. Эти изменения могут свидетельствовать либо о резком изменении структуры расплава, либо о смене условий кристаллизации (режим летучих, окислительные условия, изменение давления).

На треугольниках (Рис.4.14) видно, что составы вкрапленников пироксена в пределах каждой группы пород имеют свой собственный тренд и отличительные особенности. Например, содержание минала Чермака в трахибазальтах и трахиандезитах близко к нулю, а доля жадеитового минала достигает максимальных значений. Для анкарамитов и щелочных оливиновых базальтов четкий тренд проявляется в изменении соотношения титанового и чермакового миналов (Рис.4.14 Г). На основном тренде изменения железистости (соотношения диопсидовых и энстатит - ферросиллитовых миналов) крайние точки занимают трахибазальты и трахиандезиты. Кроме того, наблюдается разделение областей составов для пироксенов из разных островов (Рис. 4.14 А), что возможно связано с недостаточно представительным набором использованных данных. Таким образом, детальное исследование выявило ранее неизвестную, достаточно сложную картину изменения составов пироксена. Оценка степени равновесности модельных расплавов, отвечающих составу основных масс и вкрапленников (по методике, изложенной в главе 3), показало, что по величине K_d пироксенов, их в большинстве своем можно рассматривать как равновесные. Величины K_d колеблются в разумном интервале 0.23-0.54, таким образом, расчетные параметры температуры и давления по методике [Putirka, 2008] можно рассматривать как соответствующие реальным параметрам кристаллизации. При обсуждении методики и ее тестировании на экспериментальных данных ранее уже показано, что здесь скорее можно говорить о правильности относительного сопоставления равновесий в выборке, чем о правильности абсолютных значений рассчитанных параметров. Тем не менее, величина температур равновесия отвечает нижнему уровню оценок кристаллизации пироксенов полученных при гомогенизации микровключений в оливиновых вкрапленниках [Барсуков и др.,

1981]. Кроме того, оцененные температуры кристаллизации для оливина и пироксена достаточно близки, чтобы можно было их рассматривать как результат котектической совместной кристаллизации.

Достаточно неожиданными оказались параметры равновесия пироксен-расплав по давлению (Рис.4.15). При относительно незначительном изменении температур кристаллизации на каждом из этапов эволюции системы наблюдается широкий интервал давлений. Расчетные величины давления достаточно велики и достигают 20кбар. Это практически граница ассоциации $OI+Crx+Pl+Spl$ [Барсуков и др., 1981]. Для трахиандезитов расчетные температуры очень низкие (примерно на 250 градусов ниже температур гомогенизации). Это несоответствие температур, скорее всего, обусловлено несовершенством расчетов в области низких температур равновесия. Значительные вариации по давлению трудно объяснить, исходя из гипотезы формирования промежуточных расплавов в единой промежуточной камере.

Более удачным механизмом для объяснения полученных вариаций T-P параметров может служить гипотеза циклического фракционирования вулканических расплавов. При этом сам процесс фракционирования должен поддерживаться на одном температурном уровне за счет баланса между низкими потерями тепла, при постепенном поднятии магматической колонны, и выделением тепла при кристаллизации ликвидусных фаз. Тогда наблюдаемое изменение давления фиксирует поднятие магматической колонны от зоны активного мантийного плавления.

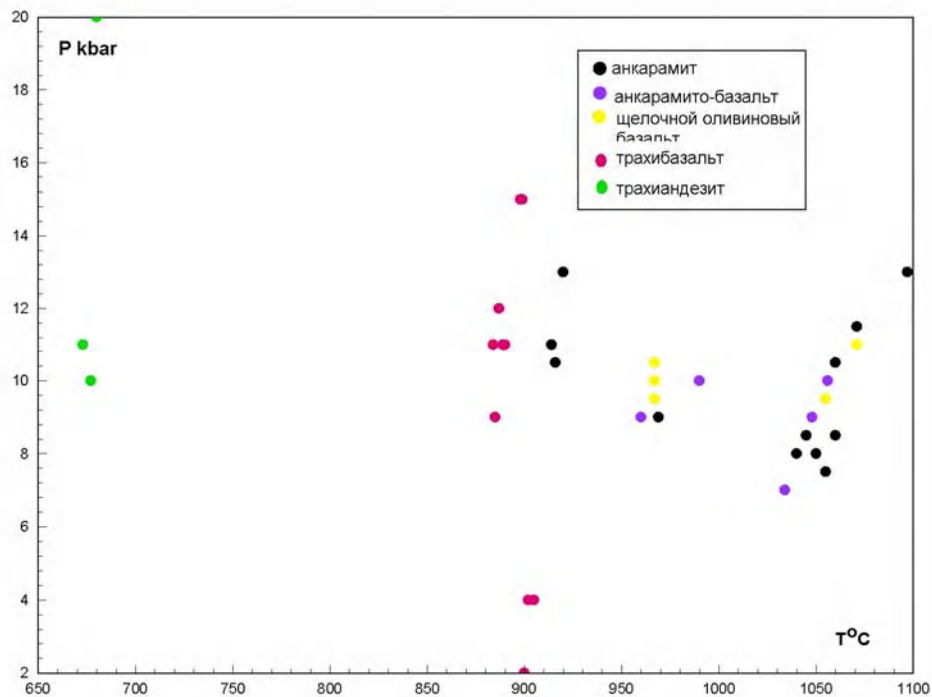
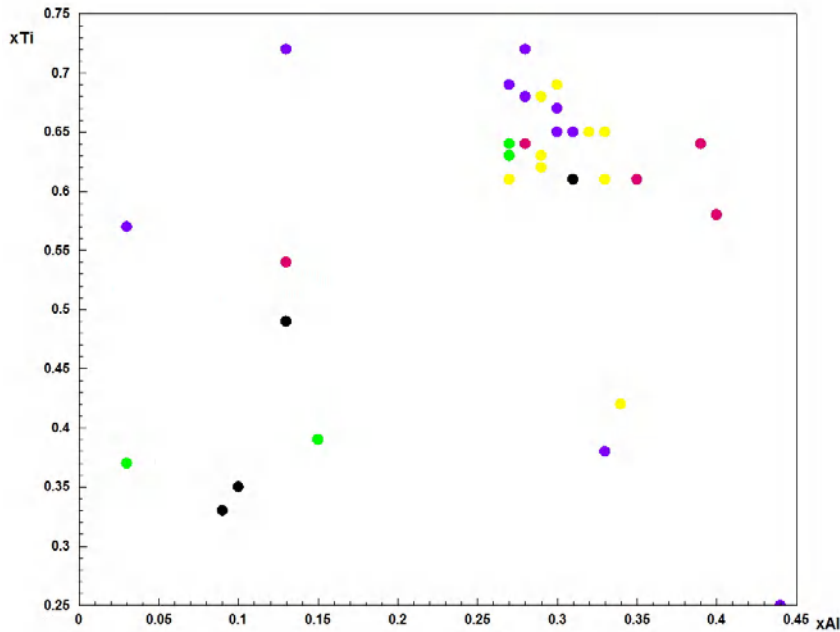
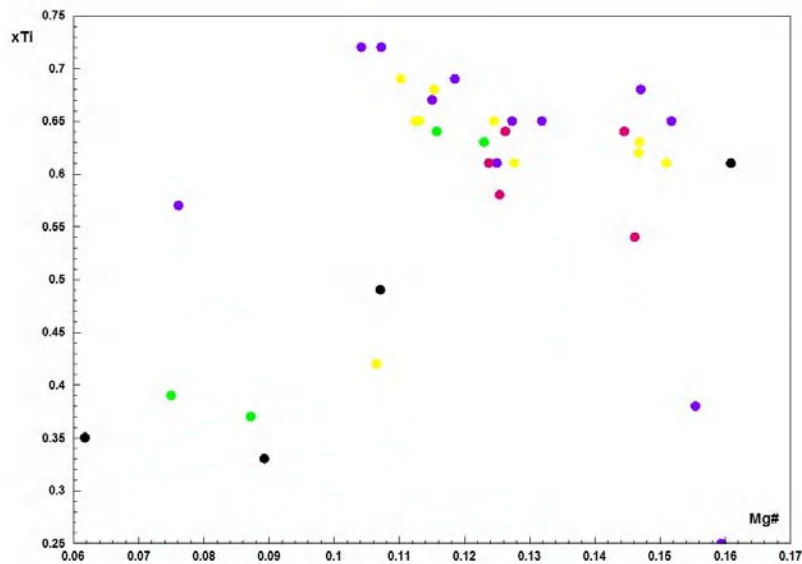


Рисунок 4.15. Расчетные параметры кристаллизации пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий.



А



Б

Рисунок 4.16. Составы в мольных долях катионов (x_{Ti} , x_{Al} , $Mg\#$ - магнезиальность) магнетитовых вкрапленников (легенду см. Рис.4.15).

Составы вкрапленников магнетитов представлены в Табл.4.6. К сожалению, в них не отмечены следы распада магнетит-ильменит, что не позволяет оценить температуры равновесия и режим кислорода. Отдельные ильменитовые зерна повсеместно встречаются в базальтах, но скорее всего они относятся к более поздним вкрапленникам второй генерации, поэтому использование реакции магнетит-ильменит для термометрии не представляется возможным. Тем не менее, широкий интервал составов магнетита подтверждает представление о вариациях условий кристаллизации при формировании каждой группы пород (Рис.4.16).

Подводя итог анализу редкоэлементного состава пород и трендов фракционирования редких элементов, на различных этапах эволюции щелочно-базальтовых магм океанических

островов, а также изменений состава минералов–вкрапленников, можно сделать следующие предварительные выводы .

Общепринятая гипотеза формирования щелочно-базальтовых серий за счет процесса кристаллизационной дифференциации, проходящей в промежуточных магматических очагах под океаническими островами, противоречит ряду фактов, выявленных проведенными исследованиями. К таким фактам можно отнести:

1. широкие, перекрывающиеся в породах близких этапов эволюции, интервалы содержаний редких элементов, особенно редких литофильных элементов;
2. близкие температуры равновесной кристаллизации пироксена на разных этапах дифференциации;
3. отсутствие общей линии ликвидуса-солидуса для равновесий оливин-расплав в примитивных расплавах (анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах) как для разных островных серий, так и в пределах единой серии одного острова;
4. Наши исследования также доказали, что большинство вкрапленников оливина и пироксена в вулканитах находились в равновесии с расплавом основной массы.

К несомненно, интересному, но слабо обоснованному на настоящий момент результату, можно отнести широкий интервал давлений, установленный для пироксен-расплавных равновесий для всех пород вулканических серий. Высокие давления, рассчитанные для равновесий в трахибазальтах и трахиандезитах, сопоставимы, или превышают давления, рассчитанные для щелочных оливиновых базальтов. Это также противоречит представлениям о формировании пород заключительных этапов эволюции щелочно-базальтовых магм за счет малоглубинных процессов кристаллизационной дифференциации первичных анкарамитовых и щелочно-базальтовых расплавов.

Оценка условий эволюции щелочно-базальтовых магм океанических островов показала, что существуют предпосылки для сильных вариаций величин K_r редких элементов в этих процессах. Вариации величин K_r , в свою очередь, отражаются на фракционировании редких элементов, что может являться одной из причин возникающих противоречий между наблюдаемыми фактами и теорией процесса кристаллизационной дифференциации. Вариации K_r основных минералов и их влияние на фракционирование редких элементов будут рассмотрены в следующем разделе.

4.6. Вариации коэффициентов распределения в щелочно-базальтовых сериях

Полученные (с помощью эмиссионно спектральным метода) величины K_r Ni, Co, Cr, Cu оливина приведены в Табл.4.6 и на Рис.4.17. Данные для расчета K_r редкоземельных элементов и редких литофильных элементов были получены методом искровой масс-спектрометрии

(ИМС) и подтверждены нейтронно-активационным анализом. Удалось оценить весь спектр для трех образцов анкармитов: 12875, 12873 и СЕ1. Большая часть значений Кр была получена эмиссионно спектральным методом (КЭС) для Ni, Co, Cr, Cu и для V, Sr, Ba. Именно на основе этих данных можно судить о вариациях величин Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях. Для щелочно-базальтовых расплавов характерны высокие величины Кр сидерофильных элементов, в том числе довольно высокие Кр хрома и меди.

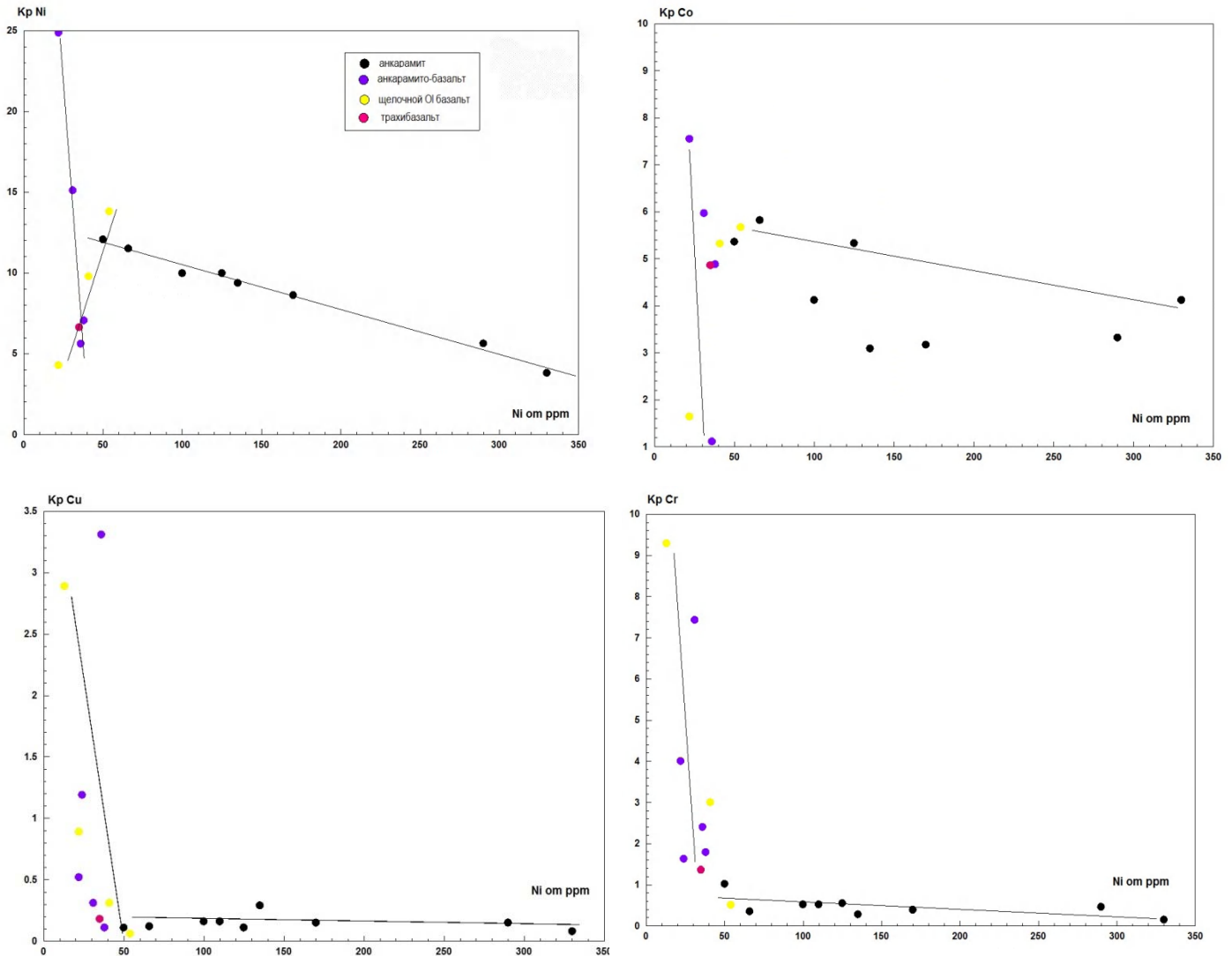


Рисунок 4.17. Вариации Кр Ni, Co, Cr, Cu для оливина в щелочно-базальтовых сериях.

На Рис.4.17-4.18 в качестве значения оси x выбрано содержание никеля в основной массе. Этот показатель, в некоторой степени, удобен для отражения степени дифференциации в расплаве, особенно на начальных этапах. Общей установленной, закономерностью, является слабое изменение Кр в анкармитах (с небольшим возрастанием величин Кр при эволюции расплава) и сильные вариации этой величины в более дифференцированных расплавах. Особенно четко эта закономерность проявлена для когерентных элементов (Рис.4.17) – Ni, Cr, Co, Cu.

Таблица 4.7 Расчет Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях (содержания в ppm)

Порода	№ обр.	Содержания в оливине							Содержания в основных массах							Рассчитанные Кр						
		Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba
Анкарамит	12885	1253	218	67	15	40	7	45	330	190	52.9	450	290	1480	1200	3.80	4.12	0.15	0.08	0.14	0.00	0.04
	12875	1629	166	463	17	29	16	48	290	110	50	1000	190	1221	577	5.62	3.32	0.46	0.15	0.15	0.01	0.08
	12873	1463	149	302	17	20	7	41	170	115	47	780	245	1000	500	8.61	3.17	0.39	0.15	0.08	0.01	0.08
	12896	1265	145	240	26	28	11	35	135	91	47	860	270	1150	570	9.37	3.09	0.28	0.29	0.10	0.01	0.06
	CE7	1248	192	122	15	29	6	30	125	135	36	220	190	580	340	9.98	5.33	0.55	0.11	0.15	0.01	0.09
	CE9			120	18	14	80	7	110	113	51.2	230	210	700	330			0.52	0.16	0.07	0.11	0.02
	CE1	997	177	84	14	33	11	43	100	86	43	260	200	580	487	9.97	4.12	0.32	0.16	0.17	0.02	0.09
	TK46	759	227	60	18	36	13	46	66	155	39	170	280	800	560	11.50	5.82	0.35	0.12	0.13	0.02	0.08
	TK40	468	173	52	11	33	16	51	31	35	29	7	190	1050	800	15.10	5.97	7.43	0.31	0.17	0.02	0.06
	TK34	603	209	57	15	35	16	39	50	135	39	56	240	820	580	12.06	5.36	1.02	0.11	0.15	0.02	0.07
Анкарамито-базальт	TK42	547	166	36	12	39	16	51	22	23	22	9	252	939	772	24.86	7.55	4.00	0.52	0.15	0.02	0.07
	TK3	268	195	25	13	35	11	47	38	120	40	14	245	900	560	7.05	4.88	1.79	0.11	0.14	0.01	0.08
	TK11	202	50	103	172	71	131.1	49.4	36	52	45	43	245	1000	600	5.61	1.11	2.40	3.31	0.29	0.13	0.08
Щелочной оливинный базальт	TK8			130	100	14	90	10	30	84	31	80	130	1420	1000			1.63	1.19	0.11	0.06	0.01
	TK40	468	173	52	11	33	16	51	31	35	29	7	190	1050	800	15.10	5.97	7.43	0.31	0.17	0.02	0.06
	TK13	401	202	30	27	41	20	52	41	86	38	10	240	820	560	9.78	5.32	3.00	0.31	0.17	0.02	0.09
	12894	94	41	28.1	80	22	52.8	30.3	22	90	25	7	200	1800	1150	4.27	1.64	4.01	0.89	0.11	0.03	0.03
	TK43			65	179	16	85	13	13	62	14	7	80	1050	1050			9.29	2.89	0.20	0.08	0.01
Трахибазальт	TK20	232	175	15	12	32	12	39	35	68	36	11	210	1050	650	6.63	4.86	1.36	0.18	0.15	0.01	0.06

Продолжение таблицы 4.7

№ обр.	Содержания в оливине			Содержания в основных массах			Рассчитанные Кр		
	12875	12873	CE1	12875	12873	CE1	12875	12873	CE1
Ni	290	170	100	1629	1463	997	5.6	8.6	9.97
Co	50	47	43	166	149	177.2	3.32	3.17	4.12
Cr	1000	780	260	463	302	83.2	0.46	0.39	0.32
V	190	245	200	29	20	34	0.153	0.08	0.17
Sc	77	77	28	18	6	2.21	0.23	0.078	0.08
La	57	23	25.9	0.51	0.57	0.958	0.009	0.025	0.037
Ce	152	185	62.4	6.2	1.97	6.49	0.04	0.01	0.1
Pr	15.2	19.6	7.4	0.96	0.25	0.81	0.063	0.013	0.11

Nd	63	67.7	37	4.2	1.08	2.886	0.067	0.016	0.078
Sm	16.8	17.2	7.7	0.7	0.32	1.31	0.042	0.019	0.17
Eu	3.86	3.3	3.7	0.28	0.11	0.703	0.073	0.033	0.19
Gd	7.1	8.23	6.1	0.7	0.24	1.098	0.099	0.029	0.18
Tb		1.3			0.06			0.04	
Dy	5.4	8.52	4.1	0.43	0.4	0.697	0.08	0.047	0.17
Er	2.62	4	2		0.28	0.54		0.07	0.27
Yb	2.2	3.3	2	0.6	0.35	0.7	0.273	0.106	0.35
Lu				0.25					
Y	27	35	26.5		3.84	4.24		0.11	0.16
Sr	1221	1000	580	15	7	11.6	0.012	0.007	0.02
Ba	577	500	487	48	41	42.856	0.083	0.082	0.088
Rb	32	50	30		1.1	2.19		0.02	0.07
Cs	0.31	0.31	0.5		0.01			0.03	
Pb	2.5	3.2	1.9		0.08	1.69		0.03	0.89
Zr	914	860	150	50	12.2	7.05	0.055	0.014	0.047
Hf	8.8	12	7.4	0.8	0.6	0.37	0.09	0	0.05
Nb	59.7	45	40	0.5	0.38		0.008	0.008	
Ta	6.1	4.7	3.7	0.2	0.15		0.033	0.032	
Th	7	1.1	6	0.2	0.08	1.74	0.029	0.073	0.29
U	1.45	1.6	1.5	0.1	0.09	0.81	0.069	0.056	0.54
Sn	4.8	5	3		1.3			0.26	
Cu	110	115	86	177	17	13.76	1.609	0.148	0.16

Таблица 4.8 Расчет Кр пироксена в щелочно-базальтовых сериях (содержания в ppm)

Порода	№ обр.	Содержания в оливине							Содержания в основных массах							Рассчитанные Кр						
		Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba
Анкарамиты	12873	380	65	7700	380	17	90	56	170	47	780	245	115	1000	500	2.24	1.38	9.87	1.55	0.15	0.090	0.112
	12885	156	35	1216	244	22.5	126	118	80	38	300	290	190	1250	650	1.95	0.92	4.05	0.84	0.12	0.101	0.182
	TK34	70	30	280	170	28	49	36	50	39	56	240	135	820	580	1.40	0.77	5.00	0.71	0.21	0.060	0.062
	CE1	160	45	1800	200	22	35	24	100	43	260	200	86	580	487	1.60	1.05	6.92	1.00	0.26	0.060	0.049
	CE7	220	45	1500	210	27	43	54	125	36	220	190	135	580	340	1.76	1.25	6.82	1.11	0.20	0.074	0.159
	CE9	250	58	1500	280	25	95	15	110	51.2	230	210	113	700	330	2.27	1.13	6.52	1.33	0.22	0.136	0.045
	TK24			2900	285	17.3	140	7	130	34	470	160	94	1250	870			6.17	1.78	0.18	0.112	0.008
	TK26			490	175	60	82	60	45	56.9	125			900	660			3.92			0.091	0.091

Продолжение таблицы 4.8

Анкармитобазальты	Тк40	80	39	790	240	13	120	30	63	43	774	220	52	1350	320	1.27	0.91	1.02	1.09	0.25	0.089	0.094
	ТК46	100	35	480	240	25	95	27	66	39	170	280	155	800	560	1.52	0.90	2.82	0.86	0.16	0.119	0.048
	ТК11	36	35	646	170	12	215	28	36	45	43	245	52	1000	600	1.00	0.78	15.02	0.69	0.23	0.215	0.047
	ТК3	47	32	100	170	14	82	31	38	40	14	245	120	900	560	1.24	0.80	7.14	0.69	0.12	0.091	0.055
	ТК4	80	50	360			500	35	50	53	60			1100	500	1.60	0.94	6.00			0.455	0.070
	ТК41	66	39	240	240	14.5	110	30	50	42	74	290	135	760	600	1.32	0.93	3.24	0.83	0.11	0.145	0.050
Щелочной оливиновый базальты	ТК42	25	30	238	220	8	293	42	22	22	90	252	23	939	772	1.14	1.36	2.64	0.87	0.35	0.312	0.054
	СЕ13	50	29	640	230	16	376	7	54	39	30	240	52	600	310	0.93	0.74	21.33	0.96	0.31	0.627	0.023
	СЕ17	60	35	600	140	29	105	13	150	47	200	210	120	660	370	0.40	0.74	3.00	0.67	0.24	0.159	0.035
	СЕ2	40	25	1216	227	7	35	32	45	30	96	431	50	600	355	0.89	0.83	12.67	0.53	0.14	0.058	0.090
	ТК43	20	15	137	170	22	120	7	13	14	10	80	62	1050	1050	1.54	1.07	13.70	2.13	0.35	0.114	0.007
	ТК13	52	40	90	240	30	95	24	41	38	10	240	86	820	560	1.27	1.05	9.00	1.00	0.35	0.116	0.043
	ТК7	60	40	410	280	27	115	40	54	39	115	340	220	1000	700	1.11	1.03	3.57	0.82	0.12	0.115	0.057
	ТК8	35	32	76	210	13	310	54	24	31	80	130	84	1420	1000	1.46	1.03	0.95	1.62	0.15	0.218	0.054
Трахибазальты	ТК35	50	33	220	200	22	445	40	39	34	22	210	155	1350	800	1.28	0.97	10.00	0.95	0.14	0.330	0.050
	ТК27			9	320	78	300	45	35	14	20	260	53	755	900			0.45	1.23	1.47	0.397	0.050
	12879	49	34	76	200	18	600	260	20	21	7	164	88	1162	979	2.45	1.62	10.86	1.22	0.20	0.516	0.266
	12891	73	31	225	200	11	311	57	24	20	20	175	27	1450	1700	3.04	1.55	11.25	1.14	0.41	0.214	0.034
Трахиандезит	ТК20	20	26	112	300	17	142	38	35	36	11	210	68	1050	650	0.57	0.72	10.18	1.43	0.25	0.135	0.058
	ТК49	33	34	50	200	14	400	340	25	32	8	190	64	1100	780	1.32	1.06	6.25	1.05	0.22	0.364	0.436

Таблица 4.8 Продолжение

Элем	Содержание в основных массах								Содержание в пироксенах								Коэффициенты распределения С _{рх} /Liq							
	СЕ7	12873	СЕ1	12975	ТК3	12891	12879	ТК49	СЕ7	12873	СЕ1	12975	ТК3	12891	12879	ТК49	СЕ7	12873	СЕ1	12975	12891	12879	ТК3	ТК49
Ni	125	170	100	290	38	24	20	25	182	380	160	450	47	73	49	33	1.46	2.23	1.6	1.55	3.04	2.45	1.24	1.32
Co	36	47	43	50	40	20	21	32	42.1	65	39	72	32	31	34	34	1.17	1.38	1.05	1.44	1.55	1.62	0.8	1.06
Cr	220	780	260	1000	14	20	7	8	1020	7700	1800	7700	100	225	76	50	4.64	9.87	6.92	7.7	11.25	10.86	7.14	6.25
Sc	32.6	77	28	77	21.6	6.4	11.9	18	151	150	52.9		71	58.7	16.3		4.63	1.94	1.89		9.17	1.37	3.29	1.18
V	190	245	200	190	245	175	164	190	210	380	200	370	170	200	200		1.11	1.55	1	1.95	1.14	1.22	0.69	1.053
La	35.1	23	25.9	57	57.1	116	169	93.5	12.8	13.8	9.32	0.91	10.2	15.5	16.7	44.1	0.36	0.597	0.36	0.02	0.134	0.099	0.179	0.216
Ce	81	185	62.4	152	144.1	221	342	220	22.2	51	26.83	6.4	32.2	51.1	43.8		0.27	0.28	0.43	0.04	0.23	0.13	0.22	0.21
Pr	9.7	19.6	7.4	15.2	14	35.8	33.7	22.1	3.2	6.2	3.7	0.98	4.83	6.82	7.93	20.2	0.33	0.32	0.5	0.06	0.19	0.24	0.35	0.39

Таблица 4.8 Окончание

Nd	46	67.7	37	63	71.9	163	140	103.5	19.8	29	19.98	5.1	30.9	32	49.2	46.2	0.43	0.43	0.54	0.08	0.196	0.35	0.43	0.51
Sm	8.1	17.2	7.7	16.8	10.9	36	27	14.3	4.9	9.7	5.93	1.73	8.1	11.4	11.5	8.77	0.6	0.56	0.77	0.1	0.317	0.426	0.743	0.755
Eu	1.73	3.3	3.7	3.86	4.45	5.2	10.1	6.16	0.75	1.82	2	0.64	2.43	2.7	3.93	52.9	0.43	0.55	0.54	0.17	0.519	0.389	0.546	0.909
Gd	7.05	8.23	6.1	7.1	11.2	27.4	36	14.7	6.27	5.8	5	2.1	7.6	8.62	17	10.8	0.89	0.71	0.82	0.3	0.32	0.47	0.68	0.88
Dy	3.48	8.52	4.1	5.4	5.1	13.5	7.3	5.4	3.95	6	4.1	1.9	4.52	3.9	5.3	12.9	1.14	0.7	1	0.35	0.29	0.73	0.89	0.97
Er	2.15	4	2	2.62	2.66	3.6	1.87	1.92	1.83	3.4	1.38	1.1	1.51	1.9	1.65	5.33	0.85	0.85	0.69	0.42	0.53	0.88	0.57	1.14
Yb	1.76	3.3	2	2.2	2.63	4.7	2.29	2.43	1.89	2.4	1.8	0.89	1.55	2.2	1.65	2.18	1.07	0.73	0.9	0.4	0.468	0.72	0.589	0.88
Lu	0.28									0.35		0.14												
Y	24.2	35	26.5	27	37	51.6	45.1	28.5	18.2	30	10.1	24.5	22.4	26.5	17.2	2.14	0.75	0.86	0.381	0.91	0.51	0.38	0.605	1.04
Sr	725	1000	580	1221	900	1450	1162	1100	43	90	35	100	82	311	600		0.059	0.09	0.06	0.08	0.21	0.52	0.09	0.36
Ba	319	500	487	577	560	1700	979	780	54	56	24	35	31	57	260	29.7	0.17	0.112	0.049	0.06	0.03	0.27	0.055	0.44
Rb	12.2	50	30	32	46.9	6.2	14	51.2	2.7	6.62	1.5	2.75	1.61	0.78	5.17		0.22	0.13	0.05	0.09	0.13	0.37	0.034	0.11
Cs	0.15		0.5	0.31	1.9	0.45	0.67	0.73	0.04		0.02	0.11	0.033	0.145	0.024		0.27		0.035	0.35	0.32	0.04	0.02	0.44
Pb	15.3	3.2	1.9	2.5	2.9	4.7	3.01	4.4	1.48	3.2	0.6	0.91	0.57	0.47	0.947	5.8	0.097	0.46	0.32	0.36	0.1	0.32	0.197	0.67
Zr	327	860	150	914	768	659	1190	836	85.1	389	43.5	440	279	397	232	0.32	0.26	0.45	0.29	0.48	0.60	0.19	0.36	0.25
Hf	6.3	12	7.4	8.8	7.8	17.6	12	8.1	5.96	9.9	5.25	6.6	5.95	16.2	8.5	2.96	0.95	0.33	0.71	0.75	0.92	0.71	0.76	1.07
Nb	32	45	40	59.7	61	100	136	106	1.8	7.4	3.28	2.38	1.57	5.2	11.1	206	0.06	0.16	0.08	0.04	0.05	0.08	0.03	0.21
Ta	3.7	4.7	3.7	6.1	4.9		11.5			2.2	0.93	0.45				8.71	0	0.36	0.25	0.07				
Th	5.2	1.1	6	7	7.6	15	10.3	12	0.39	0.1	1.32	2.49	0.2	5.4		21.7	0.08	0.06	0.22	0.36	0.36		0.026	0.02
U	1.07	1.6	1.5	1.45	2.1	3	2.26	2.1	0.065	0.05	0.23	0.06	0.017	1.3		0.2	0.06	0.04	0.15	0.04	0.43		0.008	0.07
Cu	135	115	86	110	120	27	88	64	24	17	22.02	10	14	11	18	0.29	0.18	0.15	0.26	0.09	0.41	0.21	0.12	0.22
Sn	2.1	5	3	4.8	3	3	1.67	2.5	2.9	6.32	9.12	2.78	4.27	2.3	5.07	0.14	1.38	1.26	3.04	0.58	0.77	3.04	1.42	1.36

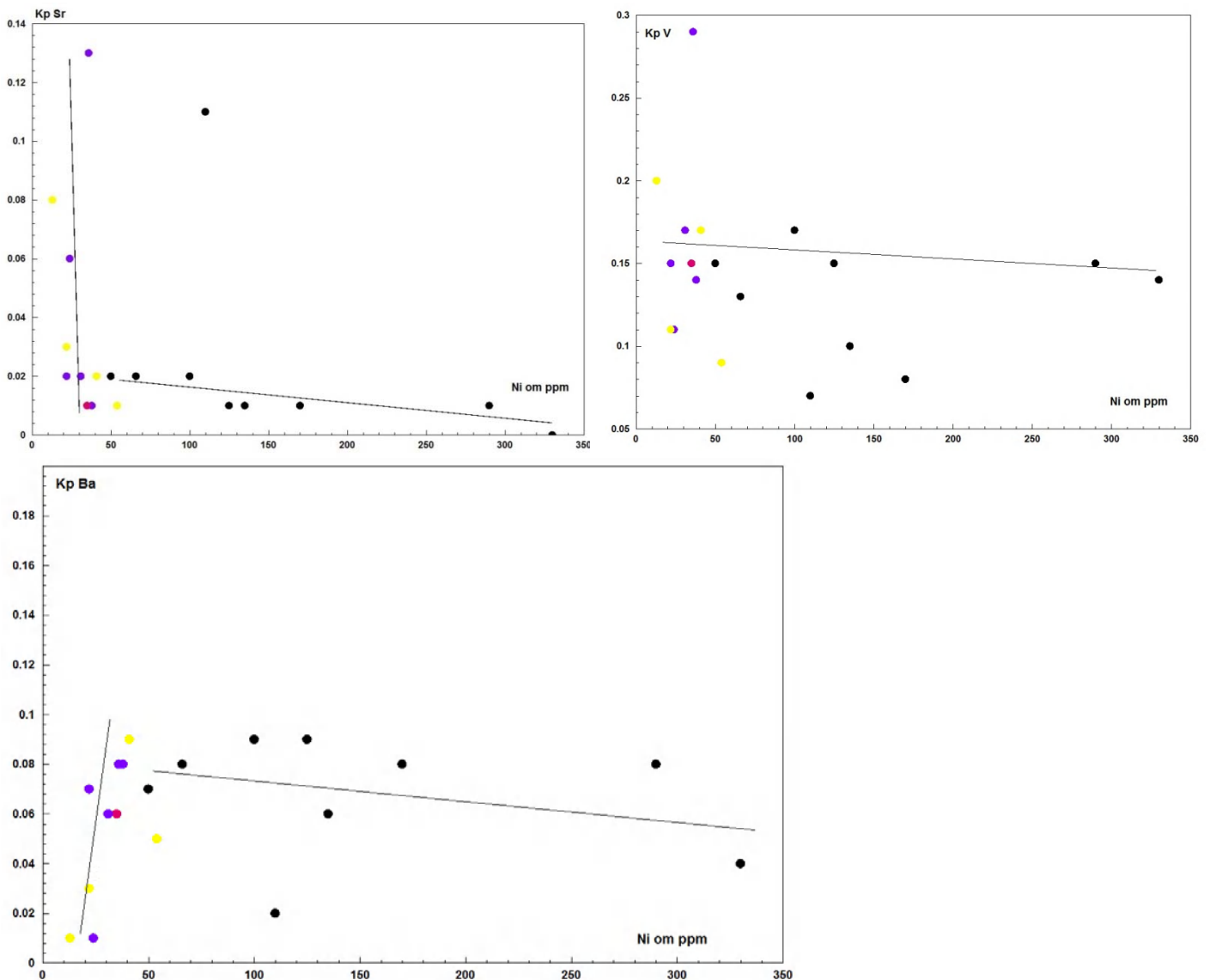


Рисунок 4.18. Вариации Кр Sr, Ba, V для оливина в щелочно-базальтовых сериях.

Для некогерентных элементов (Sr, Ba и особенно V) это проявляется не так определенно. Но тенденция сохраняется. Как было показано в предыдущих разделах, колебания температур равновесия в анкарамитах не велики, они могут объяснить только слабое увеличение величины Кр при дифференциации. Но также невелики вариации температур равновесия и в других типах пород. Причем, температурные интервалы оливин-расплавных равновесий анкарамитов, щелочных базальтов и анкарамитобазальтов полностью перекрываются. Таким образом, температурный фактор не может объяснить значительные вариации величин Кр для последней группы пород. Наиболее вероятным фактором остается влияние состава расплава.

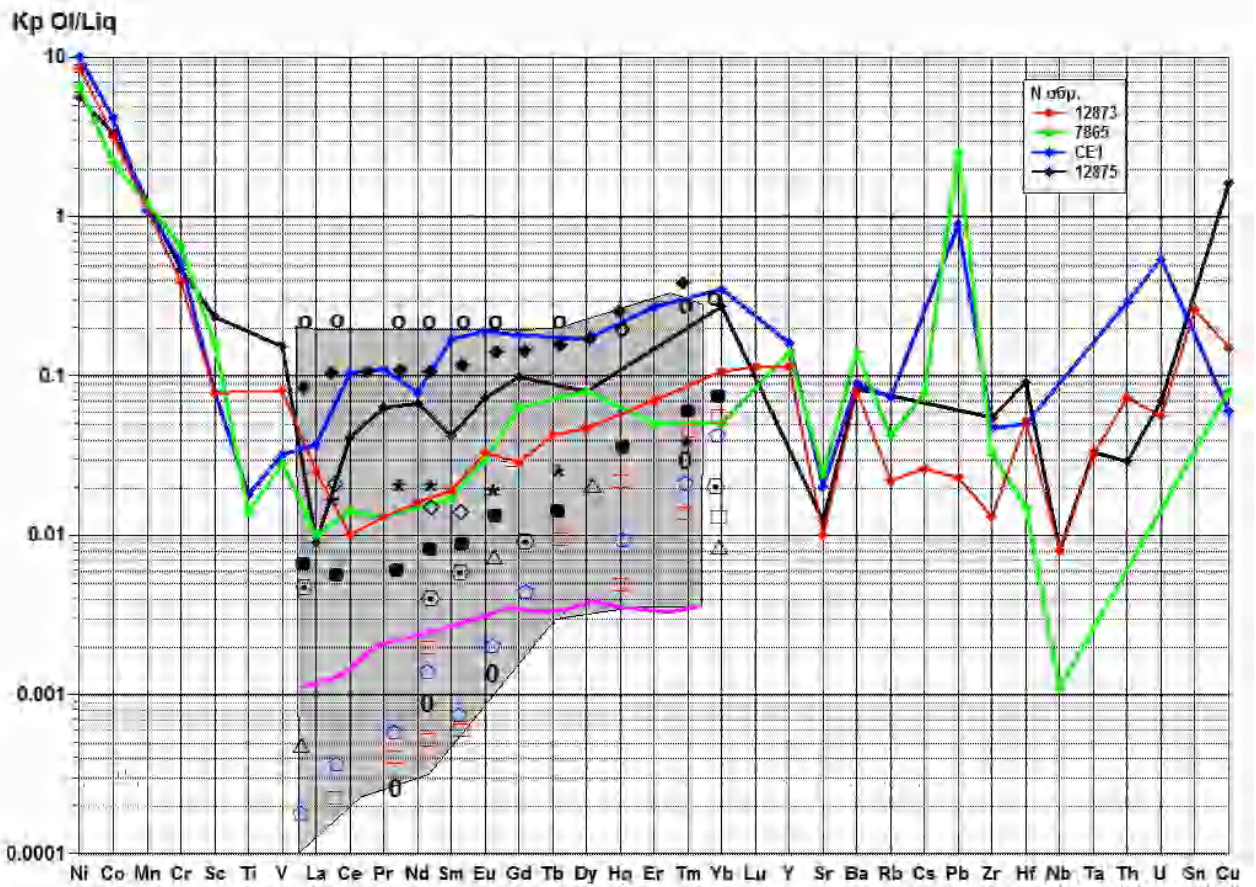
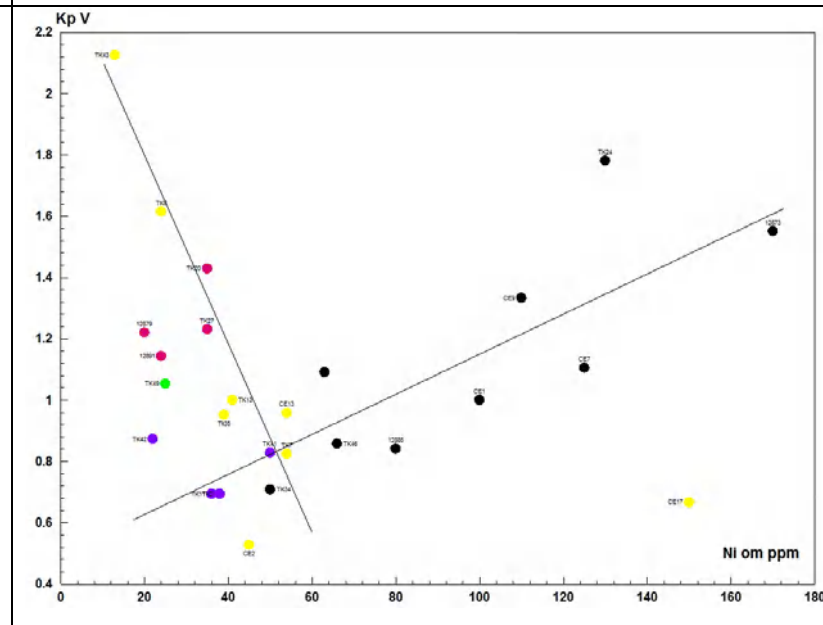
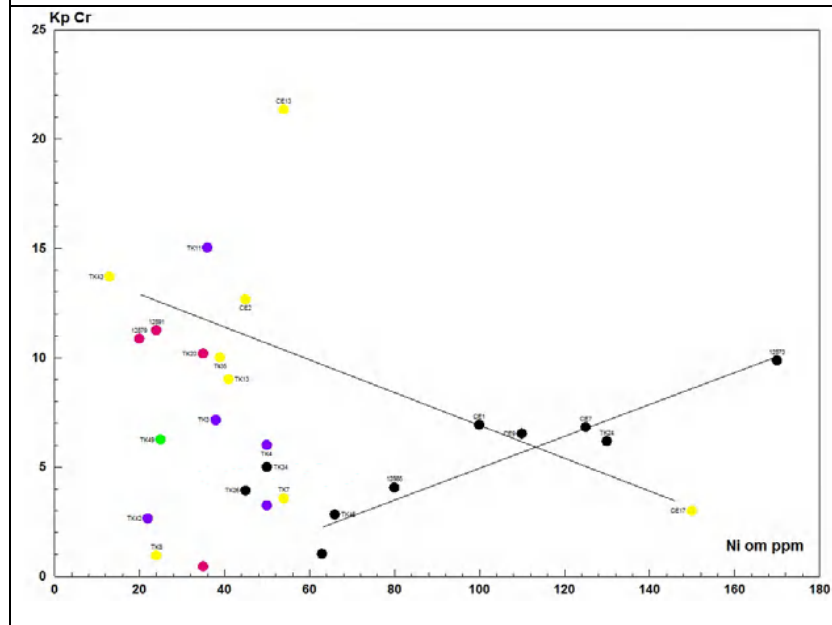
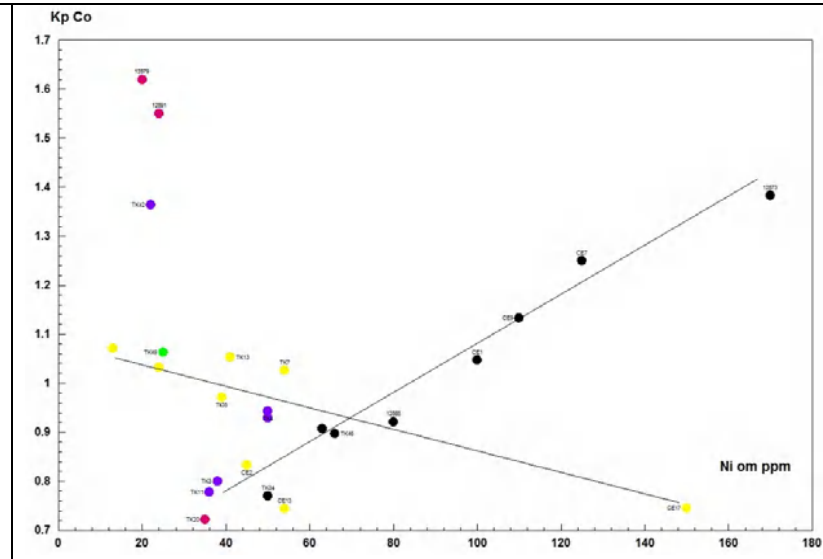
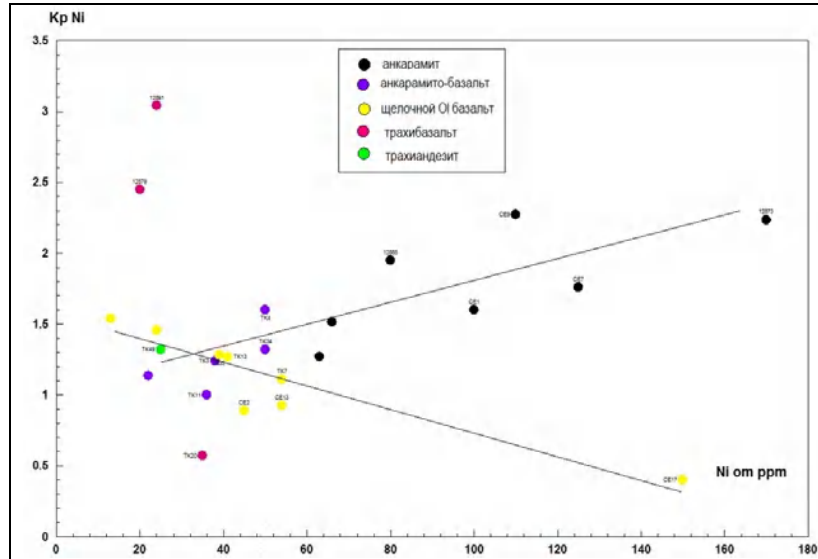


Рисунок 4.19. Кр оливина в анкарамитах и пикрите. Литературные данные по экспериментальным и природным составам (условные знаки для литературных данных см. Рис.2.40).

Возрастание содержания кремнезема и одновременно рост щелочности расплава обуславливает неравномерное изменение активности микрокомпонентов – Ni, Cr, Cu, Sr в расплаве, менее чувствительны к этому катионы – Ba, V, Co.

Для элементов переменной валентности (Cr, V) вероятно сильное влияние окислительных условий на величину Кр. Тогда смена глубин положения расплава приведет к смене режима кислорода и к изменению величин Кр этих элементов. Значительная разница (почти на порядок) установлена для Кр редкоземельных элементов между анкарамитами 12873 и CE1. По величинам Кр анкарамит о-ва Гран Канария близок к пикриту из Маймеча-Котуйской провинции (обр. 7865 – зеленая линия на Рис.4.19). Величины Кр редкоземельных элементов для анкарамита CE1 о-ва Святая Елена характеризуются максимальными значениями для средних и ультраосновных расплавов. Для сидерофильных элементов (за исключением V), Sr, Ba, Rb, различия в Кр невелики. Для редких литофильных элементов различия сопоставимы с разницей в Кр для TR.



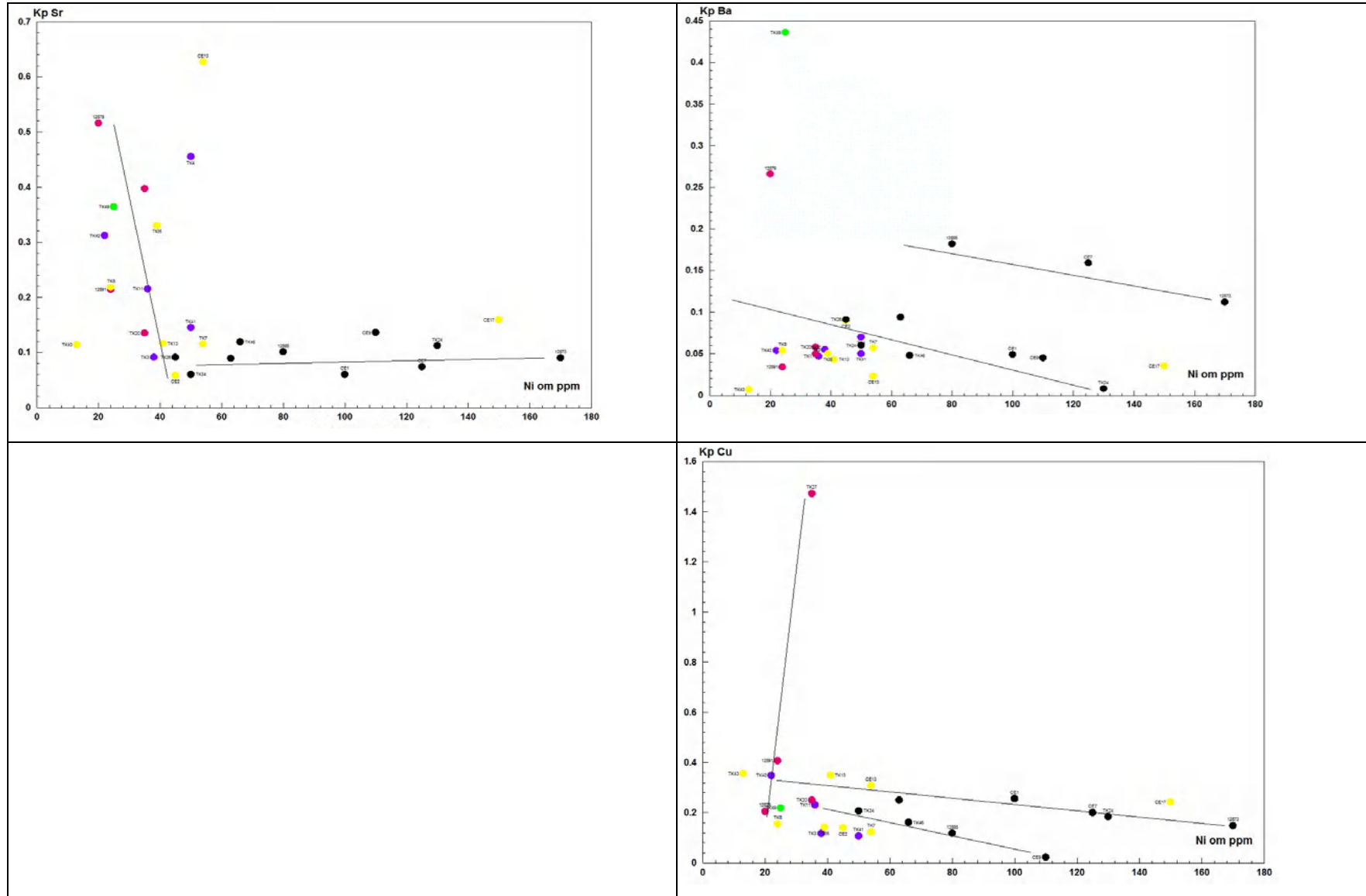


Рисунок 4.20 Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав в щелочно-базальтовых расплавах.

Высокие величины Кр выявлены для свинца и меди. По полученным данным минимальные величины Кр оливина характерны для ниобия. Интересно отметить, что Кр тантала намного выше, чем ниобия. Значительная разница отмечена также Кр $Sr < Ba, Rb < Cs, HTR > LTR$.

Хотя статистического материала недостаточно для поиска закономерностей выявленных отклонений, но достаточно определенно можно заключить, что вариации Кр редкоземельных и литофильных элементов в расплавах начальных этапах весьма значительны.

Редкоэлементный состав пироксенов представлен в Табл.4.8 и на Рис. 4.20 и предварительно опубликован в нашей работе [Асавин и др. 1994].

Предполагаемые тренды на графиках нанесены тонкими прямыми линиями. Точки на рисунках группируются, в основном, в две разные группы – анкарамиты и остальные породы. Если использовать в качестве показателя фракционирования содержание никеля в расплаве, то для анкарамитов в большинстве случаев можно наметить тренд изменения величин Кр. Для Ni, Co, Cr, V отмечено небольшое увеличение величины Кр, а для Cu, Ba - слабое уменьшение, Кр Sr - постоянно.

Поэтому вариации величин Кр в анкарамитобазальтов и щелочных оливиновых базальтов на графиках не образуют отчетливых трендов. Точки анкарамитобазальтов обычно располагаются в конце трендов анкарамитов, как бы продолжая их. За исключением Кр Cr и Sr, где точки анкарамитобазальтов образуют совершенно самостоятельные поля. Единственная точка с высоким содержанием никеля в щелочных оливиновых базальтах позволяет наметить тренды вариаций Кр в щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах для Ni, Co, Cu.

Тренды снижения величин Кр обусловлены суммарным влиянием двух противоположных факторов: понижением температуры и возрастанием содержания кремнезема в расплаве (что должно привести к возрастанию величин Кр). Кроме того, одновременно растет щелочность расплава, что обуславливает некоторое уменьшение Кр.

Небольшое изменение температур равновесия в пределах группы рассмотренных вулканитов, в сочетании с возросшей щелочностью расплава, в результате, приводит к необычному тренду уменьшения величины Кр в анкарамитовых расплавах.

Эволюция щелочных оливин-базальтовых расплавов (с активным фракционированием плагиоклаза) не позволяет щелочам накапливаться так эффективно, как в анкарамитобазальтах. В результате, Кр возрастает с падением температур равновесия. Видимо, этим и объясняется смена тренда изменения величин Кр в щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах, с уменьшения величины Кр на увеличение. Возрастает Кр – Ni, Cr, Co, V, Sr.

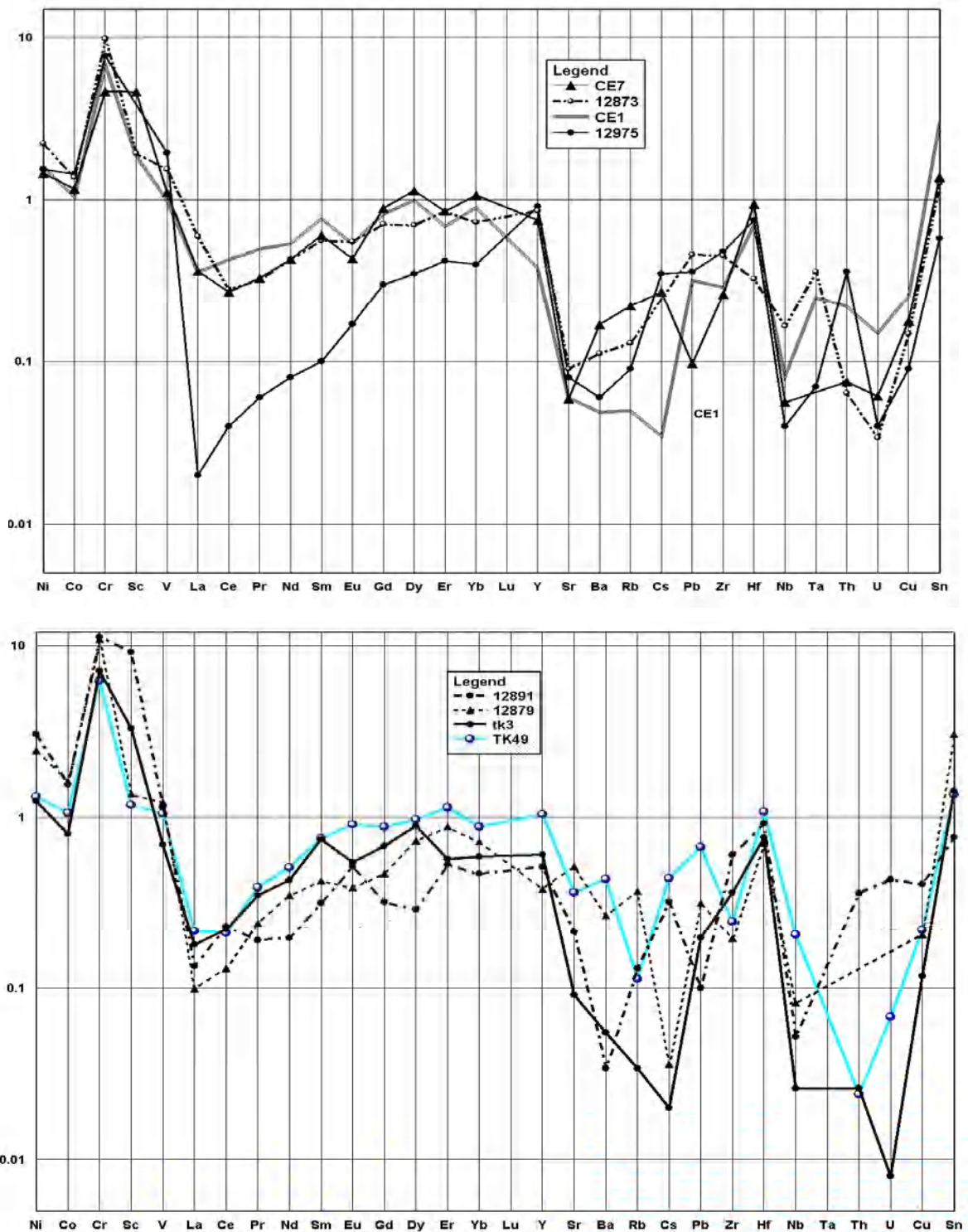


Рисунок 4.21. Кр пироксена редкоземельных и редких литофильных элементов в анкармитах (верхняя часть рисунка) и трахибазальтах (нижняя диаграмма).

Причем Кр в этих вулканитах изменяются намного больше чем в анкармитах. Влияние состава расплава отражается на невысоких значениях величин Кр Ni, Со для оцененных

температур равновесия. В аналогичных условиях в базальтовых расплавах величины Кр в 2-3 раза выше [Lindstrom & Weill, 1978; Toplis & Corgne, 2002; Karner et al., 2007].

Высокие Кр V, Cr (>1) в большинстве образцов свидетельствует о более низкой фугитивности (примерно на 2-4 логарифмической единицы ниже) кислорода, чем для QFM буфера [Karner et al., 2007; Mallmann & O'Neill, 2009].

В результате такой необычной картины, порядок величин Кр для редкоземельных и литофильных элементов в этих группах пород очень близок (Рис.4.21) [Асавин и др. 1997]. Внутри группы анкарамитов вариации Кр намного значительнее. Для пироксена с повышенным содержанием хрома из образца 12875 величины Кр этих элементов почти на порядок ниже, чем в остальных пироксенах. Вариации Кр Rb, Cs, U, Th очень велики. Содержания этих элементов в пироксене очень низкие - десятые и первые ppm, находятся на пределе определения. Возможно, это, и объясняет большие вариации Кр. Тем не менее, если это так, то широкое использование данных элементов для оценки степени фракционирования и для анализа геохимии пород вулканических серий будет не очень правильным методом. Поскольку в темп накопления в ходе дифференциации может сильно варьировать в зависимости от вариаций величин Кр.

По сравнению с пироксенами, из более щелочных расплавов, рассмотренных в 3 главе, полученные величины Кр несколько выше. Выше они и значений, экспериментально полученных для Ti-Al пироксенов из высококальциевого пикрита [Lofgren et al., 2006]. Наклон кривых для Кр TR более монотонный, хотя для хромистого пироксена из образца 12875 разница между Кр HTR и LTR выражена более ярко. Величины Кр TR из образца 12875 близки к значениям, полученным для ультраосновных коматиитов [Hart & Dunn, 1993], а из образца ТК49 к Кр для андезибазальта [Zajacz & Halter, 2007]. Для последнего образца значения почти на порядок выше литературных – Zr, Hf, Pb, Rb, Nb, Th, хотя соотношения элементов полностью подобные.

С графиком Кр редкоземельных элементов совпадает спектр Кр, определенный в анкарамите Гавайских о-вов [Jeffries et al, 1995], но Кр Hf, на порядок ниже, а Кр Th и U - выше. Данные последней работы особенно интересны, так как в ней установлена значительная разница в Кр Zr>Hf, Nb>Ta, Th<U. В изученных образцах также выявлена заметная разница в величинах Кр парных элементов, в большинстве случаев Кр Zr<Hf, Nb<Ta, Th и U близки, или Th>U. Поэтому, хотя величины Кр меньше 1, при фракционировании пироксена следует ожидать возрастание Zr/Hf, Nb/Ta отношений. Сходные соотношения выявлены и для щелочно-базальтовых серий [Treuil et al., 1979].

Таблица 4.9. Распределение редких элементов (в ppm) и расчет величин Kp магнетита в щелочно-базальтовых расплавах.

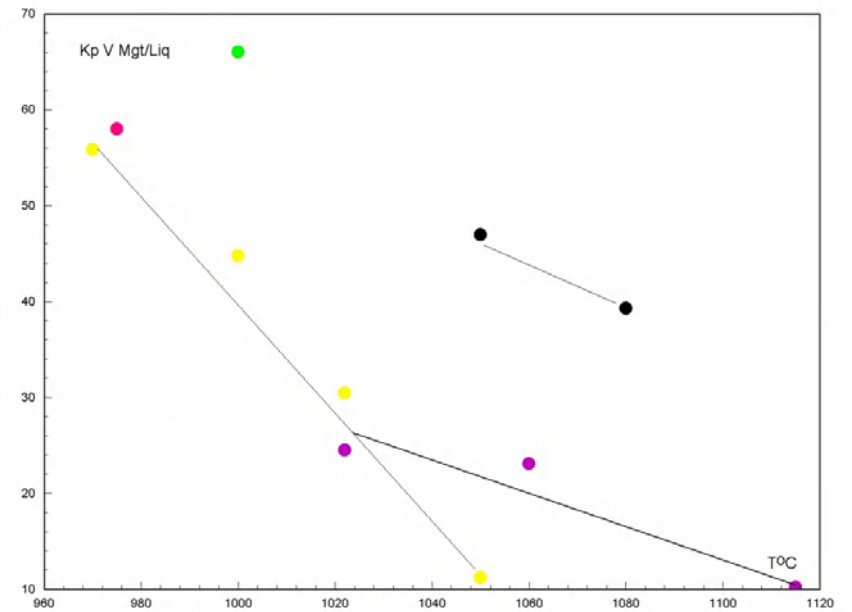
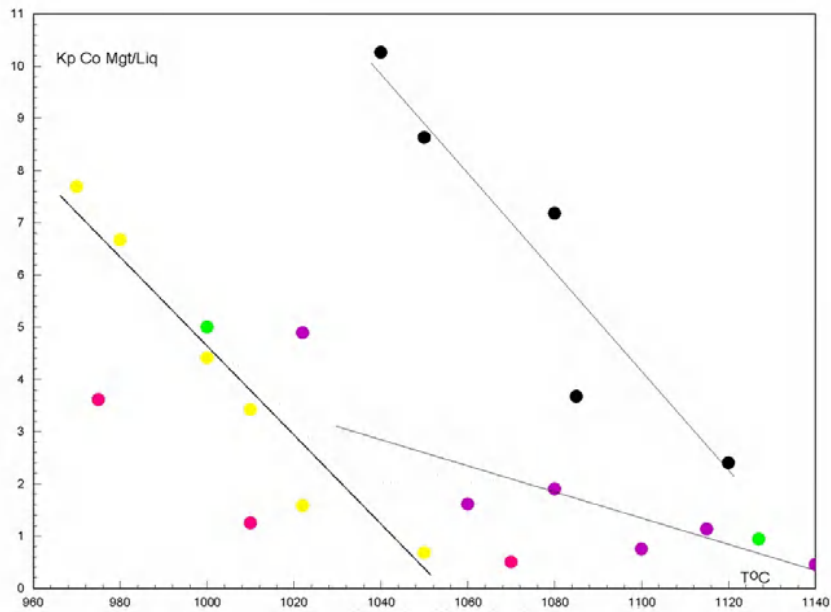
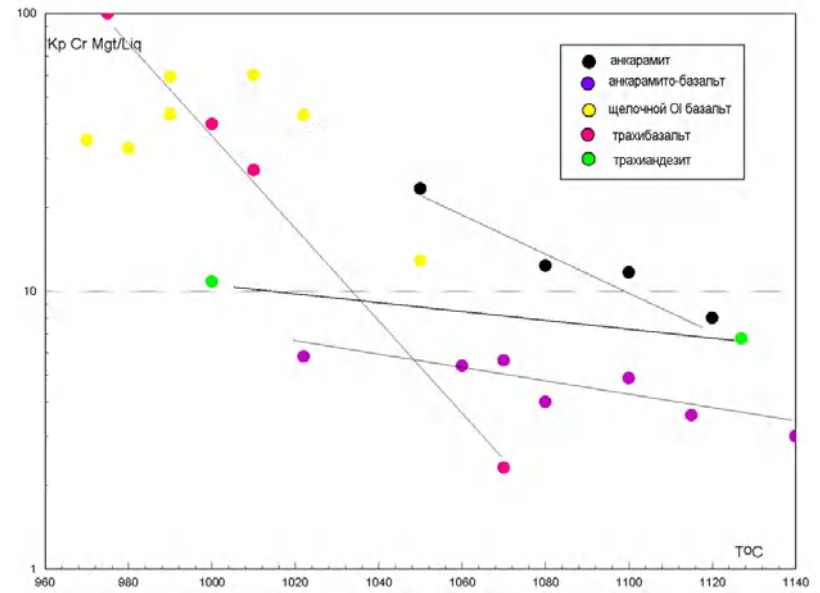
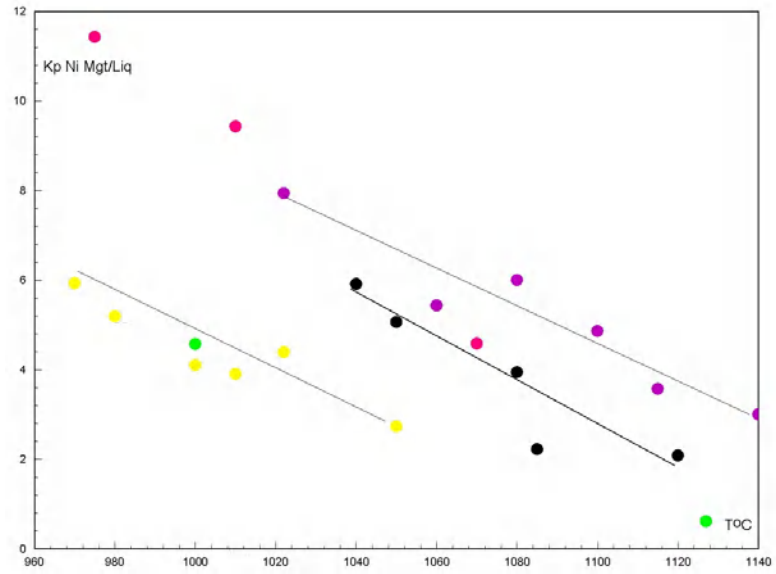
№обр.	ТС*	Содержание в магнетитах								Содержание в основных массах								Коэффициенты распределения Mgt/Liq								
		Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc	Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc	Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc	
Анкарамиты																										
TK34	1085	100	110	350			40	100	20	45	30	96	431	50	600	355	24	2.22	3.67	11.7				0.067	0.28	0.83
TK34	1120	50	72	240				80		45	30	96	431	50	600	355	24	2.08	2.40	8.					0.23	
TK40	1050	319	371	1800	10336		34	40	98		63	43	77	220	52	1350	320		5.06	8.63	23.4	47	0.65	0.029	0.31	
TK40	1047	25	25	45.6			27	40	120		63	43	77	220	52	1350	320		0.40	0.58	0.59		0.52			
TK46	1040	390	400				98	42	62		66	39	170	280	155	800	560		5.91	10.26			0.63	0.05	0.11	
TK46	1080	260	280	2100	11000		42	50	110		66	39	170	280	155	800	560		3.94	7.18	12.4	39	0.27			
Анкарамитобазальты																										
TK8	1060	163	50	430	3000		40	47	94		30	31	80	130	84	1420	1000	9	5.43	1.61	5.4	23.	0.48	0.03	0.09	
TK3	1115	60	45	50	2500		20	52	23		38	40	14	245	120	900	560	22	1.58	1.13	3.6	10.2	0.17	0.058	0.04	
TK3	1100	90	30	68			30				38	40	14	245	120	900	560	22	2.37	0.75	4.9		0.25			
TK42	1140	40	10	96							22	22	32	252	23	939	772		1.82	0.45	3.					
TK41	1080	300	80	295			41				50	42	74	290	135	760	600		6.00	1.90	4		0.30			
Tk11	1022	286	220	250	6000		32	52	70		36	45	43	245	52	1000	600		7.94	4.89	5.8	24.5	0.62	0.052	0.12	
Щелочные оливковые базальты																										
12894	1050	60	17	90	2240		70			19	22	25	7	200	90	1650	1150	43.1	2.73	0.68	12.9	11.2	0.78			0.44
TK13	1022	180	60	430	7305		70	39	63		41	38	10	240	86	820	560		4.39	1.58	43	30	0.81	0.048	0.11	
TK13	1010	160	130	600				40	20.2		41	38	10	240	86	820	560		3.90	3.42	60				0.07	
TK35	1000	160	150	1300	9400		130	71	89		39	34	22	210	155	1350	800		4.10	4.41	59	45	0.84	0.05	0.11	
CE13	980	280	260	980			12.5	21	12	54	39	30	240	52	600	310	22	5.19	6.67	32.7			0.02	0.07	0.55	
CE13	990	320	300	1300	13402		51	20	70	22.5	54	39	30	240	52	600	310	30	5.93	7.69	43.3	56	0.98	0.03	0.23	0.75
Трахибазальты																										
TK20	1010	330	45	300			200	40	24.3	35	36	11	210	68	1050	650		9.43	1.25	27.3				0.19	0.06	
TK20	975	400	130	1100	12181		35	49	79		35	36	11	210	68	1050	650		11.43	3.61	100	58.	0.51	0.047	0.12	
12891	1070	110	10.06	39.2			31		0.12	17.9	24	20	17	175	27	1450	1700	64	4.58	0.50	2.31		1.15			0.28
Трахиандезиты																										
TK1	1000	137	200	650	7924		37	97	130	2.9	30	40	60	120	47	1199	1124	5	4.57	5.00	10.8	66.	0.79	0.08	0.12	0.58
TK49	1127	15.22	30	53.9			21	68	37	8.9	25	32	8	190	64	1100	780	18	0.61	0.94	6.7		0.33	0.06	0.05	0.49

* ТС – температура равновесия, оцененная по пироксен - расплавному равновесию для данного образца. При отсутствии оценки для данного образца, использовались значения, рассчитанные для породы того же вида, из той же серии.

Таблица 4.9. Продолжение

	Содержание в магнетитах						Содержание в основных массах							Коэффициенты распределения Mgt/Liq					
	12891	TK40	TK3	CE13	TK49	Tk34	12891	TK26	TK3	TK49	TK34	TK34	TK40	12891	TK40	TK3	CE13	TK49	Tk34
Ni	110	319	90	380	152	163	24	45	38	25		50	63	4.583	5.063	2.368	10.0	6.080	3.26

Co	10.1	371	30	260	30	50	20	56.9	40	32		39	43	0.503	8.628	0.750	6.5	0.938	1.28
Cr	39.2	1800	68	980	53.9	430	20	125	14	8	130	56	774	1.960	2.326	4.857	70.	6.738	7.68
V	12181	10336	2500	13402	7924	3000	175		245	190		240	220	69.6	46.98	10.2	54.7	41.705	12.5
Sc	17.9		9.6	22.5	8.9	20	64	24	21.6	18		24	24	0.280		0.444	1.04	0.494	0.83
La	10.4	3.6	0.91	1.7	7	6.4	116	55	57.1	93.5		60	25.9	0.090	0.139	0.016	0.03	0.075	0.11
Ce	36.8		2.58		19.4	17	221	170	144.1	220	225	140	62.4	0.167		0.018		0.088	0.12
Pr	3.07		0.29		1.66		35.8		14	22.1			7.7	0.086		0.021		0.075	
Nd	11.9		1.31		7.9		163		71.9	103.5			37	0.073		0.018		0.076	
Sm	2.39	1.94	0.42	0.3	1.34	1.5	36	12.1	10.9	14.3		12	7.7	0.066	0.252	0.039	0.03	0.094	0.13
Eu	0.61	0.29	0.12	0.5	0.41	0.9	5.2	3.6	4.45	6.16	4.4	3	3.7	0.117	0.078	0.027	0.11	0.067	0.3
Gd	2	1.3	0.5		1.32		27.4		11.2	14.7			6.1	0.073	0.213	0.045		0.090	
Tb		0.26		0.02		0.1		1.6			2.2	1.3							0.08
Dy	1.5	1.9	0.32		0.86		13.5		5.1	5.4			4.1	0.111	0.463	0.063		0.159	
Ho		0.51																	
Er	0.6	1.7	0.17		0.43		3.6		2.66	1.92			2	0.167	0.850	0.064		0.224	
Tm		0.3																	
Yb	0.93	1.85	0.23	0.3	1.07	0.9	4.7	1.8	2.63	2.43	2.1	1.4	2	0.198	0.925	0.087	0.11	0.440	0.64
Lu		0.33		0.05				0.36											
Y	5.36		1.71		5.3		51.6		37	28.5			27	0.104		0.046		0.186	
Sr	48.4	40	12.5		68	140	1450	900	900	1100	1050	820	1350	0.033	0.030	0.014		0.062	0.17
Ba	43.9	98	21	25	37	80	1700	660	560	780	720	580	320	0.026	0.306	0.038	0.05	0.047	0.14
Rb	2.32		3.85	40	3.8	4.7	6.2	100	46.9	51.2	150	70	30	0.374		0.082	0.85	0.074	0.07
Cs			0.05	0.3	0.11	0.4	0.45	0.7	1.9	0.73						0.025	0.16	0.151	
Pb	9.27		1.48		4.2	1	4.7		2.9	4.4		2.5	1.9	1.972		0.510		0.955	0.4
Zr	1110		142		154	250	659	200	768	836	250	100	150	1.684		0.185		0.184	2.5
Hf	7.93	2.3	2.06	0.7	1.96	3	17.6	6.5	7.8	8.1	7.5	5.5	4.8	0.451	0.479	0.264	0.09	0.242	0.55
Nb	16		11.9	36	19	40	100		61	106		98	40	0.160		0.195	0.59	0.179	0.41
Ta		1.7	1.3	1.2		2.2		4.8	4.9		5.4	4.5	3.7		0.459	0.265	0.25		0.49
Th	1.8		1.64	0.25	2.9	0.5	15	10	7.6	12	11	9	3.74	0.120		0.216	0.03	0.242	0.06
U	0.62		0.36		0.3	0.04	3	1.4	2.1	2.1			0.91	0.207		0.171		0.143	
Cu	31	34	20		21	40	27		120	64		135	52	1.148	0.654	0.167		0.328	0.29
Sn	159		1.8		50		3		3	2.5				53		0.6		20.	



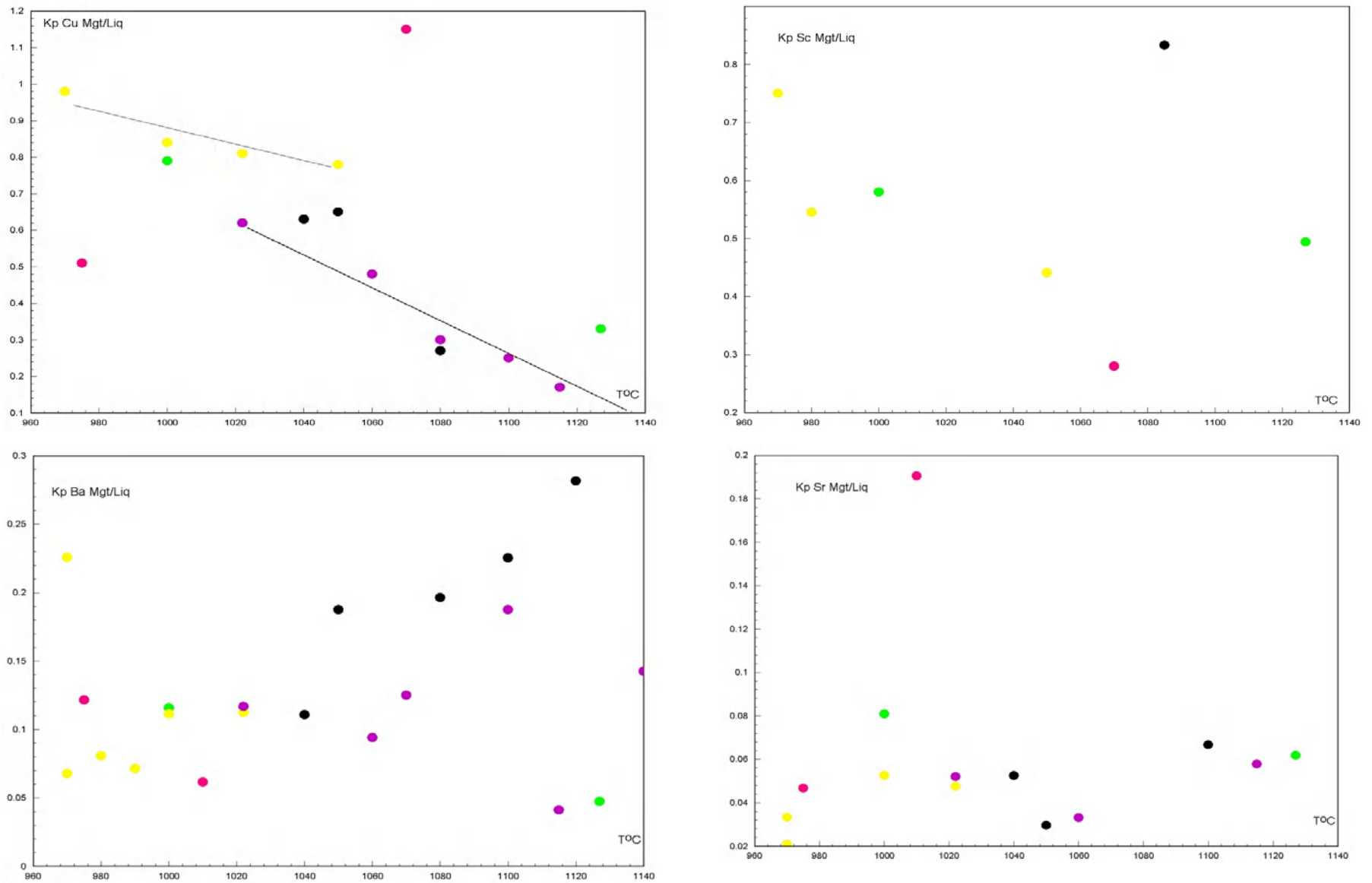


Рисунок 4.22. Вариации Кр магнетита в щелочно-базальтовых сериях. Линии на графиках отражают предполагаемые тренды вариаций Кр.

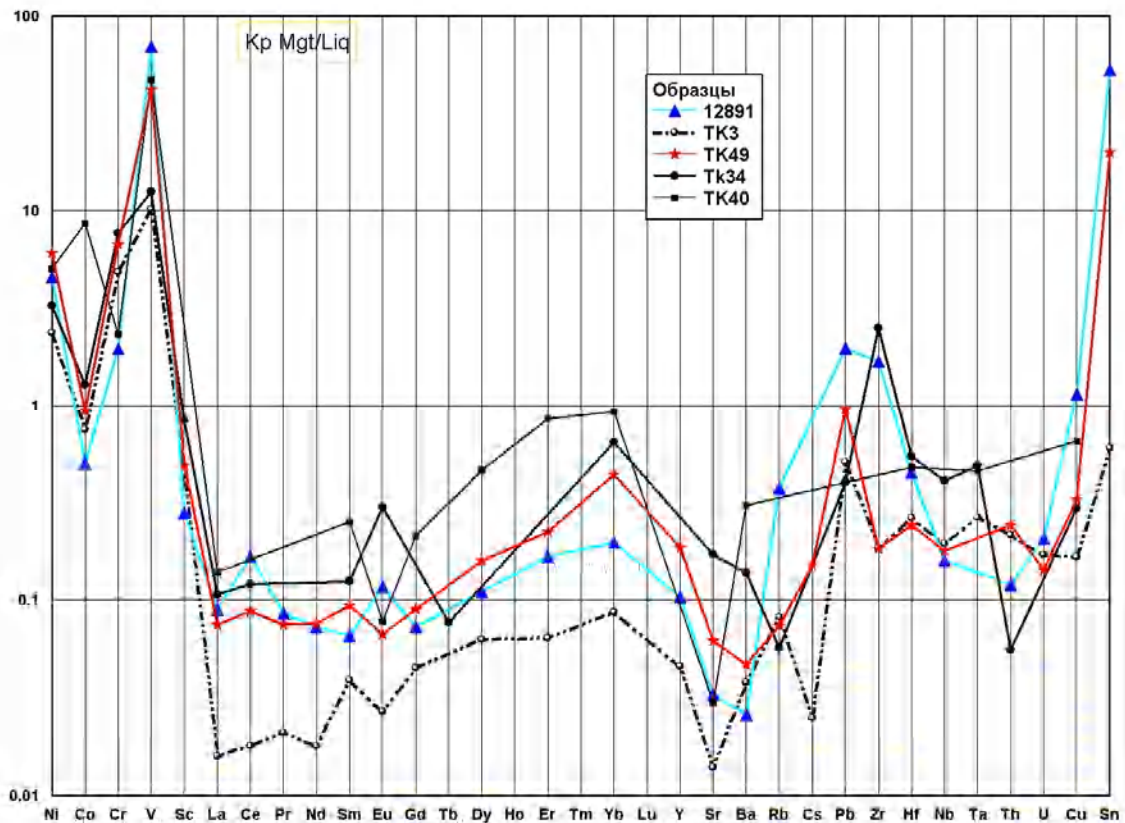


Рисунок 4.23. Кр магнетита рассчитанные для анкармитов – обр.ТК40, ТК34; для анкармитобазальта – обр.ТК3; для трахибазальта – обр.12891, для трахиандезита обр. ТК49.

Для равновесий магнетит-расплав удалось получить ограниченный набор данных. Это связано с небольшой долей (или полным отсутствием) магнетитовых вкрапленников в анкармитах и анкармитобазальтах. Существенное значение магнетит приобретает только в трахибазальтах и трахиандезитах. Для этого минерала также сложно обеспечить чистоту отбора монофракций. Однако данные по этому минералу и в литературе практически отсутствуют [Schock, 1979; Nielsen et al., 1994; Thompson, 1998; Nielsen & Beard, 2000].

Из относительно недавних работ можно указать на ряд работ Рихтера по Кр V, Ni, Co, в равновесиях между магнетитами и шпинелями (широкого состава) и расплавом в зависимости от фугитивности кислорода в расплаве [Righter et al., 2006; Righter et al., 2006a]. Поэтому полученные данные представляют интерес как первые оценки величин Кр для широкого спектра элементов. Наибольший интервал вариаций Кр установлен для Cr, V. Значительно меньше меняются Кр для Ni, Co, Cu, Sc. Почти постоянна величина Кр Sr и Ba. Общим для вариаций Кр исследуемых элементов является наличие, в пределах каждой группы пород, независимых трендов изменения величин Кр. Из-за этого величины Кр в выделенных группах перекрываются. В пределах группы вариации менее значительны, например, для анкармитов можно говорить о постоянстве величин Кр – Ni, V, Cr, V.

Изоморфное вхождение Sr, Ba в структуру магнетита видимо затруднено, поэтому никакой температурной зависимости для этих элементов не выявлено. Соотношение Кр Sr и Ba постоянно, Кр Ba, видимо, больше Sr. На Рис. 4.23 показаны данные по Кр остальных элементов. Интервал величин Кр TR в серии достаточно велик. В анкарамитах Кр HfTR близки к 1, а в анкарамитобазальтах меньше 0.1. Интересно, что наблюдаются сильные вариации Кр европия – отмечены как положительные, так и отрицательные аномалии европия.

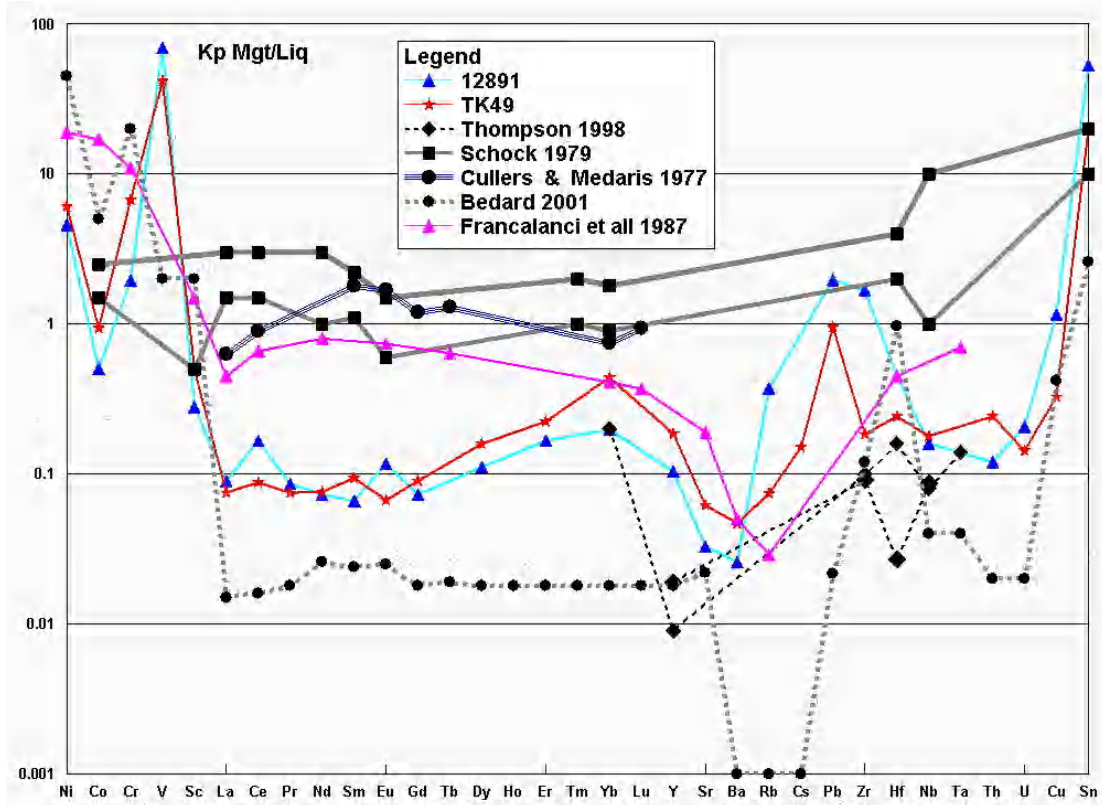


Рисунок 4.24. Сопоставление оценённых Кр магнетита, и литературных данных. Для толеитовых базальтов [Schock, 1979], для базанита [Thompson, 1998], лейцитита [Francalanci et al., 1987], нефелинита [Cullers & Medaris, 1977], среднее для основных расплавов [Bedard, 2001].

Это говорит о сильных изменениях окислительных обстановок при кристаллизации магнетита. Отрицательная аномалия наблюдается в трахиандезитах и анкарамите ТК40. Превышают единицу Кр – Pb, Zr, Sn в щелочных оливиновых базальтах, через единицу переходит значение Кр Co в щелочных оливиновых базальтах и анкарамитобазальтах. Приближаются к 1 Кр Cu в трахибазальтах и оливиновых базальтах. Величины Кр парных литофильных элементов – Ta и Nb, Th и U близки. Для Zr и Hf в трахиандезитах и анкарамитобазальте ТК3 значения близкие, а в трахибазальте и анкарамите Кр Zr больше Hf. На Рис.4.24 представлено сопоставление полученных данных с литературными. По данным [Schock, 1979] Кр магнетита для толеитовых базальтов намного выше установленных в исследованных образцах, а для базанитов величина Кр намного ниже [Thompson, 1998]. Следует отметить, что в литературе имеются указание о высоких Кр Hf, Ta, TR. Полученные

данные говорят о сложном характере вариаций Кр магнетита при эволюции щелочно-базальтовых расплавов. Несомненно, температурный фактор сказывается на возрастании величины Кр редких элементов. Однако, низкие температуры равновесия и незначительные колебания этих температур в пределах формирования пород каждого из этапов фракционирования, в общем, обуславливают слабое влияние температурного фактора. Намного существеннее сказывается изменение состава расплава (или состава кристаллизующегося магнетита). Его влияние приводит к снижению величин Кр. По-видимому, с этим связана близость интервалов величин Кр в щелочных базальтах и анкармитобазальтах, с Кр в анкармитах для Ni, Co, V, Cu. Таким образом, как и для пироксена, для равновесий магнетит - расплав взаимное влияние противоположно действующих факторов приводит к общей устойчивости значений Кр для большинства микроэлементов. При этом в пределах каждого этапа эволюции щелочно-базальтовых магм вариации Кр достаточно велики за счет изменения равновесных температур кристаллизации.

Наши данные указывают, что фракционирование магнетита существенно не меняет Nb/Ta, Th/U, La/Yb отношения. Заметны различия только в величинах Кр Ni и Co, Кр Zr и Hf, Кр Sr и Ba. Для этих элементов (особенно Ni и Co) фракционирование магнетита может привести к существенному изменению отношений парных редких элементов.

Последним минералом вкрапленником, роль фракционирования для которого рассмотрена здесь, является плагиоклаз. Его значение велико при формировании трахибазальтов и трахиандезитов, но в заметном количестве он появляется уже в анкармитобазальтах и даже в некоторых анкармитах. Составы полевых шпатов сильно меняются от анортитовых плагиоклазов в анкармитах и щелочных базальтах, до анортотлазов в трахибазальтах и трахиандезитах. Это также предполагает сильные вариации в величинах Кр. Число исследованных равновесий плагиоклаз-расплав невелико, поэтому полученную информацию можно рассматривать только как первые оценки вариаций Кр Sr, Ba в равновесиях плагиоклаз-расплав.

Таблица 4.10 Состав плагиоклазовых вкрапленников (вес%). Расчет на миналы: An –анортит, Ab- альбит, Or – ортоклаз. Расчет равновесия по геотермометру [Putirka, 2005].

№ обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	An	Ab	Or	P (кбар)	TC°	Kd (CaNa)
CE1	47.6	31.65	0.85	15.91	2.02	0.18	98.35	80.44	18.48	1.08	7.6	1160	1.2
TK8	62.57	20.44	0.62	2.85	5.7	5.99	98.99	14.04	50.82	35.14	12.9	1113	3.8
TK1	59.9	24.56	0.73	6.79	6.39	1.3	99.99	34.12	58.10	7.78	15.9	1027	1.2
TK49	59.47	24.98	0.76	7.01	6.55	1.23	100	34.49	58.31	7.20	25.7	1110	0.2
TK13	47.6	32.65	0.63	17.46	1.66		100	85.32	14.68	0.00	7.2	1060	4.6
TK3	46.81	33.39	0.6	17.98	1.23		100.01	88.98	11.02	0.00	10.8	1118	3.4
CE7	46.61	33.35	0.6	18.02	1.42		100	87.52	12.48	0.00	5.2	1150	2.1

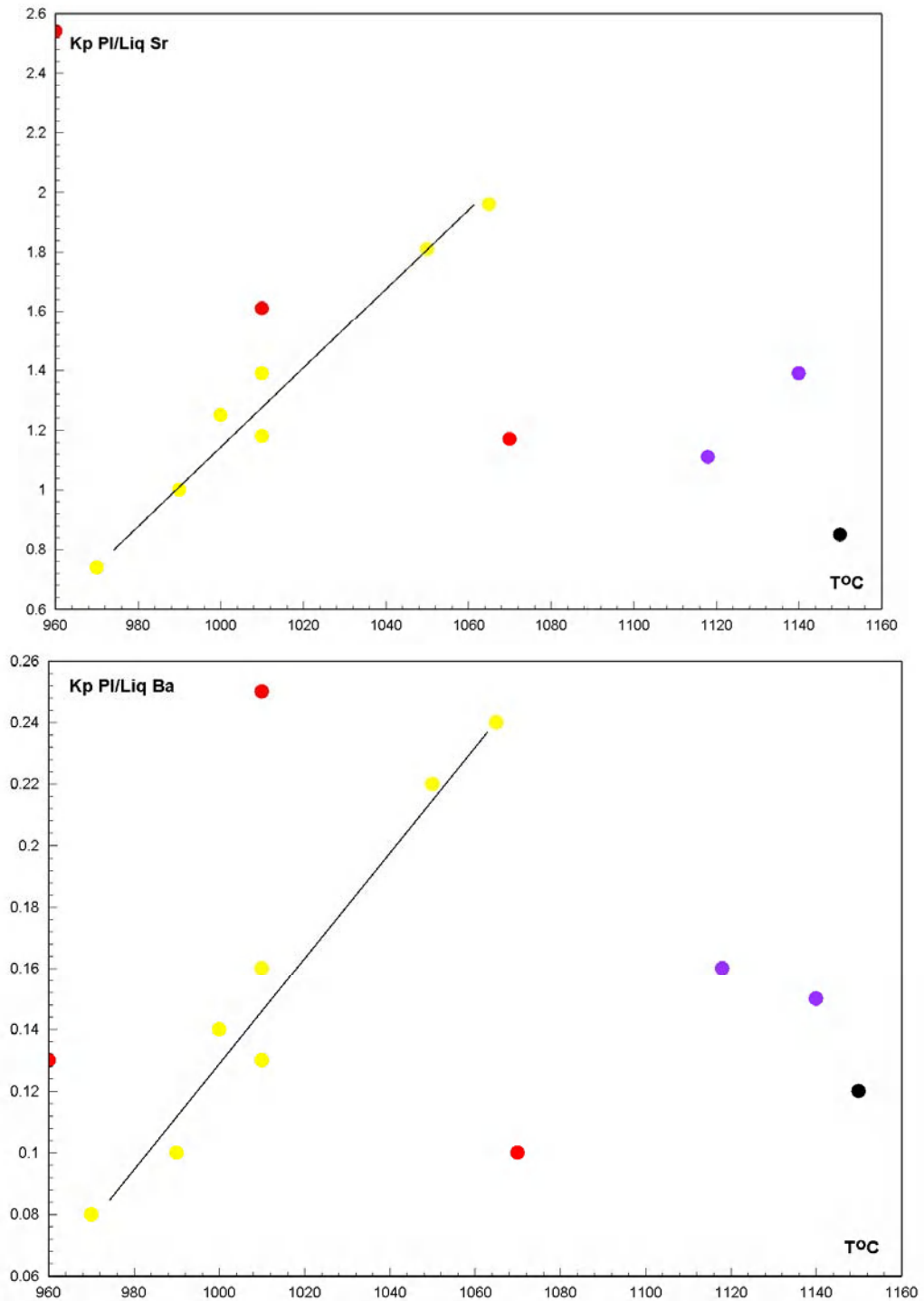


Рисунок 4.25. Кр Sr и Ba плагиоклаза. Легенда соответствует Рис.4.20.

Температуры кристаллизации плагиоклаза, рассчитанные по макрокомпонентам (Табл.4.10.) попадают в интервал температур оцененных для оливина, пироксена и магнетита, а также согласуются с литературными данными по гомогенизации микровключений.

Расчет величин Кр приведен в Табл.4.11 и на Рис. 4.25-2.26. Поскольку, как уже говорилось, использование содержаний редких элементов (Ni, Sr и т.п.) для оценки степени фракционирования на средних этапах эволюции не удобно, на графиках используются

оцененные температуры равновесия плагиоклаз-расплав, либо пироксен-расплав, когда макро состав плагиоклазовых вкрапленников не измерялся.

Таблица 4.11 Содержания в плагиоклазе Sr и Ba (ppm) и расчет величин Kp в щелочно-базальтовых расплавах.

Порода	№ обр.	TC	Содержание в плагиоклазе		Содержание в основной массе		Kp	
			Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba
Анкарамит	CE7	1150	616.25	38.28	725	319	0.85	0.12
Анкарамито-базальт	TK3	1118	1000	90	900	560	1.11	0.16
	TK42	1140	1309	112	939	772	1.39	0.15
Щелочной ОI базальт	CE10	1050	1107	80	610	364	1.81	0.22
	CE13	1065	1175	75	600	310	1.96	0.24
	CE17	970	490	28.5	660	370	0.74	0.08
	CE2	1000	750	50	600	355	1.25	0.14
	CE2	1010	707	45	600	355	1.18	0.13
	CE2	990	600	35	600	355	1.00	0.10
	TK43	1010	1459	170	1050	1050	1.39	0.16
Трахибазальт	12891	1010	1690	163	1050	650	1.61	0.25
	TK27	960	1917	120	755	900	2.54	0.13
	12891	1070	1690	163	1450	1700	1.17	0.10

Таблица 4.11 Окончание.

№ обр.	Содержание в PI		Содержание в ом		Kp	
	TK3	CE7	CE7	TK3	CE7	TK3
La	9.2	1.6	35.1	57.1	0.046	0.161
Ce	12.9	2.7	81	144.1	0.033	0.089
Pr	0.82	0.34	9.7	14	0.035	0.059
Nd	3.9	1.7	46	71.9	0.037	0.054
Sm	0.78	0.58	8.1	10.9	0.072	0.071
Eu	0.98	1.15	1.73	4.45	0.665	0.22
Gd	1.45	2.2	7.05	11.2	0.312	0.129
Tb		0.23	1.1			
Dy	0.42	1.1	3.48	5.1	0.316	0.083
Ho		0.21				
Er	0.38	0.47	2.15	2.66	0.219	0.143
Tm		0.06				
Yb	0.56	0.3	1.76	2.63	0.170	0.212
Lu		0.04	0.3			
Y	1.67		24.2	37		0.045
Sr	3520	600	725	900	0.828	3.912
Ba	225	35	319	560	0.110	0.34
Rb	2.02	2.9	12.2	46.9	0.238	0.043
Cs	0.015	1	0.15	1.9	6.667	0.0077
Pb	0.96		1.53	2.9		0.331
Zr	17.6		327	768		0.023
Hf	0.7	0.28	6.3	7.8	0.044	0.089

Nb	0.51		32	61		0.008
Ta		0.08	3.7	4.9	0.022	
Th	0.64		5.2	7.6		0.084
U	0.093		1.07	2.1		0.043
Sn	4.6		2.1	3		1.49

Кр редких элементов плагиоклаза очень низки, за исключением Sr и Sn. Также характерна сильная Eu аномалия. График Кр TR ровный, преобладания LTR над НТР не наблюдается. Высокие Кр Cs и Rb (обр. СЕ7) для плагиоклаза маловероятны и нуждаются в подтверждении. Данные по Кр Sr и Ba в щелочных оливиновых базальтах позволяют выявить тренд изменения Кр. Единичные точки по величинам Кр в анкарамитах и анкарамитобазальтах, трахибазальтах не попадают на данный тренд.

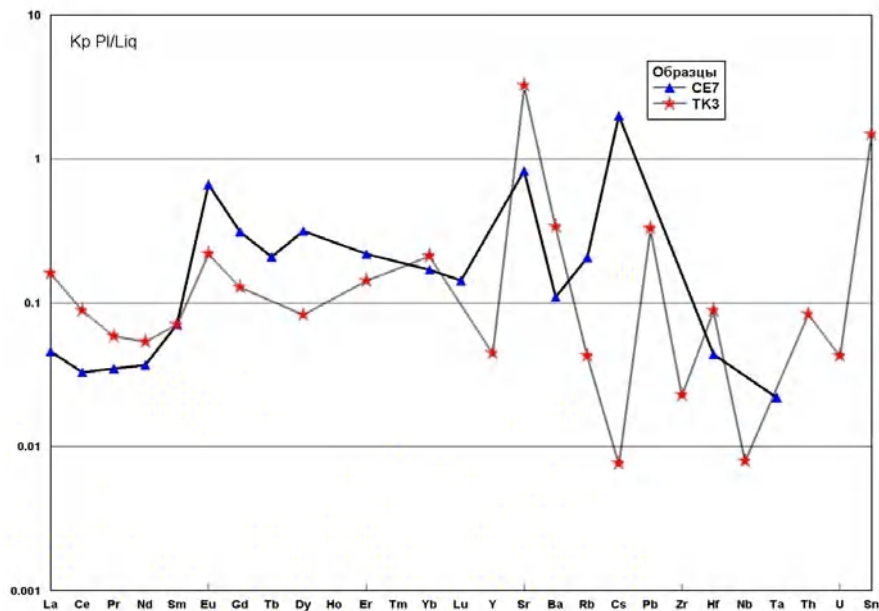


Рисунок 4.26. Кр TR плагиоклаз-расплав.

Величины Кр редкоземельных в этих породах, несмотря на разные температуры равновесия, имеют близкие значения. Исключение составляют высокие величины Кр Ba, Sr из низкотемпературного образца 12891. Интересно, что выявленные тренды изменения Кр весьма необычны – с уменьшением температуры Кр снижается. Причем в начале трендов величины Кр достаточно высоки, а потом сильно снижаются (снижение Кр Sr, Ba примерно в три раза, Кр Sr до < 1).

4.7. Заключение

Анализ вариаций Кр около 20 редких элементов в щелочно-базальтовых расплавах для равновесий пироксен-расплав, оливин-расплав, магнетит-расплав, плагиоклаз-расплав выявил

ряд закономерностей, которые можно рассматривать как общие для эволюции магматических систем щелочно-базальтовых островных серий.

1. Установлено равновесие минералов-вкрапленников с расплавами, отвечающими составу основных масс.
2. Вулканиды, из которых состоят щелочно-базальтовые серии, сформированы последовательностью кристаллизующихся расплавов, отражающих дискретные этапы эволюции магматической системы. В пределах каждого этапа – группы (анкарамиды, щелочные оливиновые базальты, трахибазальты, трахиандезиты) выделяется собственный тренд дифференциации. Независимость эволюции этих порций расплавов подтверждается разными трендами вариаций Кр, широким перекрытием содержаний редких элементов, температур равновесия. Большая разница наблюдается между вулканидами начальных этапов (анкарамитами) и вулканидами средних этапов (щелочными оливиновыми базальтами и трахибазальтами).

Отличием щелочно-базальтовых магм от других первичных расплавов являются не очень высокие температуры равновесий (1150-950°C). Это должно привести к высоким абсолютным величинам Кр. Однако этого не наблюдается. Напротив, наблюдаются обратные зависимости от температур величин Кр магнетита, плагиоклаза, оливина. Для Cu, V, Co, Ni, Cr, Sr, Ba возрастание величины Кр со снижением температуры хорошо проявлены почти на каждом из этапов эволюции. В анкарамитах зависимость Кр пироксена для Ni, Co, Cr, V от температуры такая же, только выражена слабее, а Кр оливина для Cu и Cr почти не меняются.

4. Сложный характер вариаций Кр в зависимости от температуры предполагает, что вторым конкурирующим параметром, который определяет вариации Кр, является состав подразумевает, что изменение состава расплава приводит к снижению величин Кр.

5. Фракционирование в пределах каждого из этапов обуславливает разные тренды изменения составов остаточных расплавов. Это можно проиллюстрировать на примере изменения отношения $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ на разных этапах эволюции, или изменения величины Si/O - предлагаемого рядом исследователей параметра щелочности расплава [Watson, 1977; Hart and Davis, 1978; Jurewicz & Watson, 1988a; Libourel, 1999; Wood & Blundy, 2001] (Рис.4.27). Из рисунка видно, что наиболее активно меняется щелочность относительно температуры в расплавах ранних и поздних этапов, и, соответственно, для них этот параметр является особенно важным. При фракционировании в расплавах щелочных оливиновых базальтов и трахибазальтах щелочность меняется слабо, и ведущую роль приобретает температурный фактор. Тем не менее, высокая щелочность в расплавах трахиандезитов и трахибазальтов приводит к тому, что величины Кр для ряда элементов близки величинам Кр в анкарамитах.

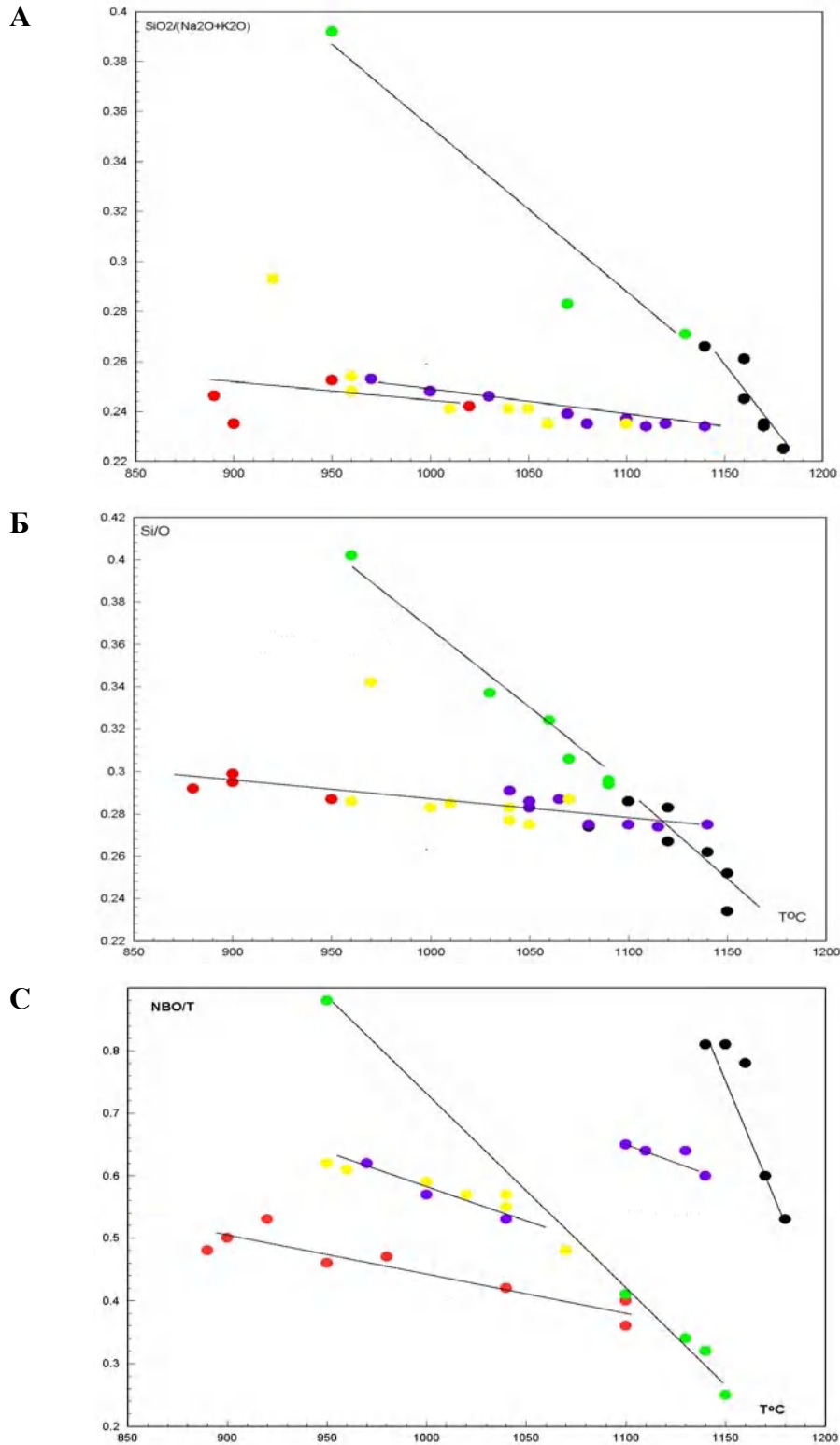


Рисунок 4.27. Изменение щелочности расплава в зависимости от температур равновесия минералов вкрапленников. Легенда как на Рис.4.20. Расчет Si/O выполнен согласно [Watson, 1977; Hart & Davis, 1978].

6. Сходство температур равновесия для всех минералов вкрапленников – пироксена, плагиоклаза, магнетита (для оливина характерны несколько более высокие значения температур) (Рис 4.28) позволяет говорить о достаточно надежных оценённых значениях температур

равновесия, используемых на Рис.4.27. Независимо от правильности использования того или иного параметра для оценки щелочности расплава, качественный характер изменения состава расплава достаточно очевиден.

7. Сильные вариации K_r основных минералов, в сочетании с изменением соотношения основных минералов на ликвидусе в процессах эволюции щелочно-базальтовых магм обеспечивают значительные изменения комбинированных коэффициентов распределения. Это, по видимому, приводит к общему нелинейному возрастанию для когерентных, и уменьшению для некогерентных элементов, комбинированных коэффициентов распределения.

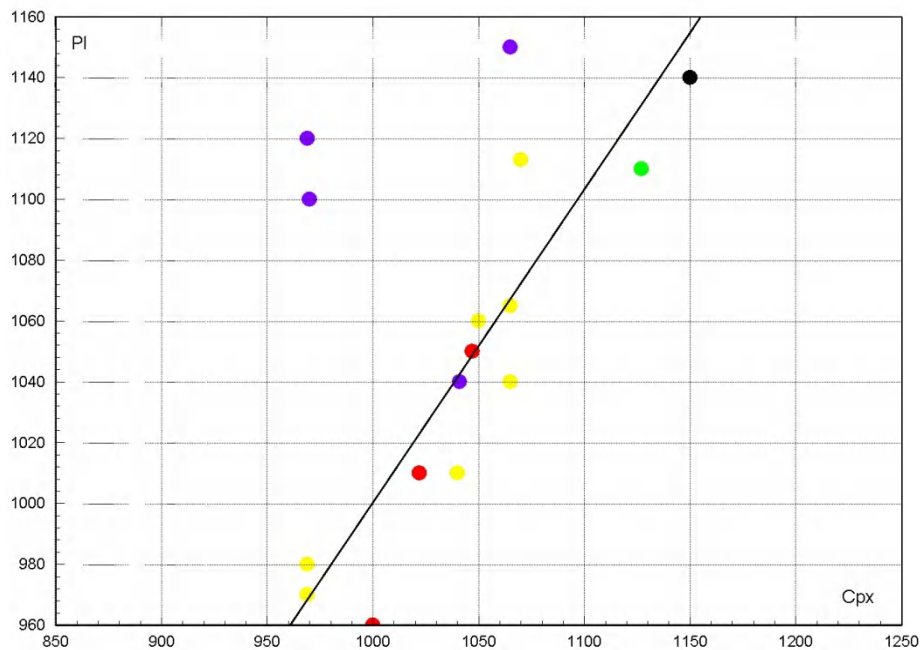


Рисунок 4.28. Сопоставление температур равновесия, рассчитанных для вкрапленников пироксена (Cpx) и плагиоклаза (Pl).

8. Для исследованных равновесий минерал-расплав установлены устойчивые соотношения K_r редких элементов. В оливине величины $K_r Ni > Co$, $Ba > Sr$, и в большинстве случаев $K_r Th > U$, $Hf > Lf$. Для пироксена в большинстве случаев $K_r Zr < Hf$, $Nb < Ta$, Th и U близки. $K_r Ni > Co$, причем для некоторых расплавов K_r кобальта меньше 1. Величины K_r парных литофильных элементов – Ta и Nb , Th и U близки. Для магнетита $K_r Zr$ и Hf близки, только в трахибазальте и анкарамите $K_r Zr$ несколько больше $K_r Hf$. Соотношение $K_r Sr$ и Ba постоянно – $Ba > Sr$. Для магнетита также постоянны соотношения величин $K_r V > Ni > Co > Sc$. Для плагиоклаза получен ограниченный набор данных, однако уверенно можно говорить о разнице между $K_r Ba < Sr$, наличии положительной Eu аномалии (отмеченной также и для магнетита и для пироксена) и слабым различием между $K_r Hf$ и Lf . Таким образом, установлены минералы, которые при фракционировании могли бы изменить соотношение парных редких элементов. Оценивая абсолютные величины K_r , к таким минералам можно отнести: оливин –

меняет Ni/Co отношение, магнетит - существенно меняет V/Ni и незначительно Ni/Co отношения, плагиоклаз – Sr/Ba отношения. Только для пироксена установлены устойчивые различия в Кр литофильных элементов. Однако невысокие величины Кр пироксена для этих элементов не позволяют предполагать значительные изменения отношений литофильных элементов за счет его фракционирования. Отношения Ni/Co, за счет оливинового, пироксенового и магнетитового фракционирования, и Sr/Ba за счет плагиоклазового фракционирования должны сильно снижаться.

Выполненное исследование вариаций Кр в щелочно-базальтовых сериях позволяет предложить четвертое защищаемое положение данной работы:

В щелочно-базальтовых расплавах суммарный эффект разнонаправленных факторов - уменьшение температур и увеличение щёлочности в процессе дифференциации приводит к слабым изменениям или постоянству величин коэффициентов распределения. Фракционирование субликвидусных фаз в щёлочно-базальтовых расплавах не может изменить величины отношений Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и Zr/Nb.

Глава 5

Щелочные расплавы заключительных этапов фракционирования

5.1. Кр в высоко дифференцированных щелочных и агпаитовых расплавах

В предыдущей главе было показано, что на каждом из этапов формирования пород щелочно-базальтовых серий существуют свои особенности вариаций Кр, которые определяют фракционирование редких элементов. Рассмотрено фракционирование редких элементов и доказано, что наблюдаемые вариации соотношений парных редких элементов не могли возникнуть на начальных и средних этапах эволюции щелочно-базальтовых расплавов. Поэтому без исследования вариаций Кр на заключительных этапах, когда содержание редких литофильных и редкоземельных элементов в расплавах достигает максимальных величин, анализ вариаций Кр был бы неполным. Кроме того, именно в расплавах заключительных этапов формируются рудные концентрации редкометалльных и редкоземельных элементов, поэтому изучение вариаций Кр позволяет осветить причины и условия формирования редкометалльных руд, связанных с интрузиями щелочных пород.

К типичным вулканитам, которые формируются в результате кристаллизации таких расплавов, относятся трахиты, фонолиты, орданшиты и их субвулканические аналоги в континентальных щелочных комплексах – луявриты, тингуаиты, порфиоровидные сиениты и их разновидности. В основном это агпаитовые по составу расплавы, хотя ряд трахитов относятся к плюмазитовым разновидностям. Состав расплавов, по-видимому, является важнейшим параметром определяющим величину Кр, поскольку температуры равновесий в этих расплавах низкие, достаточно близки между собой и меняются слабо (отвечают двуполевошпатовой, полевошпат-нефелиновой и гранитной эвтектике). Для полевого шпата даже предложено [White, 2000; White et al., 2003] эмпирическое уравнение зависимости Кр от состава расплава типа:

$$\ln K_p = -a - b \cdot (A.I.) + c \cdot (Or) \quad (5.1)$$

где a, b, c , - эмпирические коэффициенты, $A.I.$ – коэффициент агпаитости расплава и Or – содержание ортоклазового минала в составе полевого шпата. Данные уравнения можно использовать для расплавов от кварцевого трахита до риолита. Для агпаитовых расплавов $((Na_2O+K_2O) > Al_2O_3)$ происходит значительное изменение структуры расплава, что приводит к резкому изменению величин Кр для большинства равновесий минерал-расплав [Liotard et al., 1979; Adam & Green, 1994; Marks, 2003; Schmidt et al., 2006].

Также сильно возрастают величины K_r в кислых расплавах с высокой степенью полимеризации, содержащих $\text{SiO}_2 > 65\%$ [Mahood & Hildreth, 1983; Mysen, 1997; Mysen, 2004; Nielsen, 1985; Huang et al., 2006].

Пожалуй, для расплавов завершающих этапов эволюции выполнено наибольшее число работ по оценке величин коэффициентов распределения в природных расплавах. Их можно разделить на 4 группы. Первое – исследования, посвященные дифференциатам кислых расплавов (риолиты, дациты, онгониты их плутонические аналоги гранит-аплиты и т.п.). Второе – высококалиевые расплавы (лейцитсодержащие вулканиты завершающих стадий эволюции, латиты). Третья группа – наиболее близкие к исследованным вулканитам агпаитовые и плюмазитовые щелочные расплавы (фонолиты, луювриты, трахиты, сиениты). Кратко рассмотрим полученные данные для указанных типов расплавов.

Высоко-кремнеземистые кварцнормативные расплавы с относительно невысоким содержанием щелочей. Помимо уже указанных работ по риолитам и дацитам ряд работ посвящен K_r в онгонитах. Вариации K_r детально изучены в работах В.И. Коваленко и В.С. Антипина с соавторами [Коваленко & Коваленко, 1976; Коваленко и др., 1977a; Коваленко и др., 1977b; Коваленко и др., 1978; Антипин и др., 1979; Коваленко & Антипин, 1980] и в работах ряда других авторов [Gramenitskii & Shchekina, 2005]. В основном исследовались K_r полевых шпатов для редких щелочных элементов - Li, Rb, Cs, Sr, Ba, а также рудных компонентов Be, Sn, Zn, Pb и др. Значения K_r пироксенов для гранит-аплитов получены - [Marks et al., 2004]. Также равновесное распределение Ba и Cs между санидином и гранитным расплавом исследовано в работе [Morgan & London, 2003]. В риолитах значения K_r получены для клинопироксена, плагиоклаза и калиевого полевого шпата [Mahood & Hildreth, 1983; Nash & Crecraft, 1985]. Установлено резкое возрастание (на 1-2 порядка) величин K_r в кислых расплавах.

Высококалиевые щелочные расплавы (обычно не агпаитовые). Вариации K_r в высококалиевых лейцитовых расплавах исследованы в работах [Villemant, 1988; Wood & Triguila, 2001]. Большое количество данных по более основным калиевым расплавам - латитам и шошонитам, приведено в работах Антипина с соавторами и других работах [Антипин и др., 1984; Francalanci et al., 1987; Xu et al., 2003a]. На фоне K_r из пород первой группы величины в них значительно меньше, но больше чем в породах средних этапов фракционирования.

Высокощелочные, нефелиннормативные расплавы, в которых коэффициент агпаитности близок, или больше единицы. Наиболее близка к исследуемым составам третья группа расплавов. Одна из первых работ по оценке природных K_r была выполнена по муджиеритам и трахитам [Schnetzler & Philpotts, 1968; Higuchi & Nagasawa, 1969]. В работах

[Vannucci et al., 1998; Worrier et al., 1983; Marshall et al., 2009] исследованы Кр в фонолитах континентальных провинций и океанических островов (о-ва Гран Канария).

Надо отметить, что по разным минеральным группам, изучение величин Кр выполнено крайне неравномерно.

Наиболее полно исследованы равновесия полевой шпат – расплав, это относится как к калиевому полевому шпату, так и к плагиоклазу. Из обобщающих работ можно упомянуть исследования по распределению Sr и Ba [Korringa & Noble, 1971]; работу [Liotard et al., 1977] - по величинам Кр Li, K, Rb, Cs, Sr, Ba в плагиоклазах субщелочных серий вулканитов Перу и экспериментальное исследование Sr, Ba, Rb, Eu между калиевым полевым шпатом и расплавом [Drake, 1972; Pierozynski & Henderson, 1978]; Кр плагиоклаза были изучены в работе [Sun et al., 1974; Wilke & Behrens, 1999]. Распределение плагиоклаз-расплав рассмотрено также в кислых и агпаитовых породах [Ren et al., 2003]. В высоко фтористых, кислых расплавах распределение TR для полевого шпата исследовано экспериментально в работе [Gramenitskii & Shchekina, 2005]. Также в агпаитовых высококремнистых расплавах равновесия с санидином изучено в работе [Drexler et al., 1983]. Наиболее полный обзор по Кр полевых шпатов приведен в работе [Антипин и др., 1984].

Значения Кр в щелочных полевых шпатах и в породах, близких по составу к исследуемым Кр и рассмотрены в классических работах [Schnetzler & Philpotts, 1968; Higuchi & Nagasawa, 1969; Berlin & Henderson, 1969]. Кроме того, изучены величины Кр плагиоклаза и санидина (TR, Sr, Ba) из трахита, муджиерита и фонолита, в фонолитах и трахитах Италии. Ими были оценены Кр санидина (Sr, Ba). Величины Кр щелочных полевых шпатов в фонолитах также приведены в работах [Drexler et al., 1983; Ginibre et al., 2004]. В трахитах исследованы Кр Sr, Rb, TR щелочного полевого шпата [De Pieri & Quarenì, 1978; Pierozynski & Henderson, 1978].

Большое внимание уделено исследованию распределений редких элементов в равновесиях расплавов с амфиболами. Высокое содержание летучих в расплавах завершающих этапов эволюции и низкие температуры равновесия обуславливают кристаллизацию амфиболов. В таких расплавах широко распространены щелочные амфиболы, чьи Кр для ряда элементов (Nb, Ta, Ba, Sr, Rb и др.) сильно отличаются от Кр пироксенов [Tiepolo et al., 2000a; Tiepolo et al., 2003; Tiepolo et al., 2007]. Используя современную методику лазерной абляции, были оценены Кр в щелочных базальтах [Thompson & Malpas, 2000].

Существует очень мало работ, посвященных оценкам Кр магнетит- ильменит- расплав. Это: [Stimac & Hickmott, 1994] для риолитов и [Nakamura et al., 1986] для андезитов и базальтов.

Наиболее интересные для нас равновесия пироксен-расплав, изучены также в ограниченном числе работ. Ряд статей по щелочным интрузиям Гренландии Лотты Ларсен с соавторами посвящен Кр пироксена в луювритах и сиенитах [Larsen, 1976; Larsen, 1979; Shearer & Larsen, 1994]. В калиевых минеттах и сиенитах Кр пироксена изучены в работе [PlaCid et al., 2005]. В калиевых лавах Западного Китая величина Кр пироксена измерена в работе [Xu et al., 2003a], а для итальянских лейцититов Кр пироксена оценены в работе [Wood & Trigila, 2001; Francalanci et al., 1987]. Экспериментально в этих расплавах Кр пироксена были исследованы в работе [Wood & Trigila, 2001]. В обобщающей работе [Marks & Markl, 2001; Marks, 2003] по эгиринам и авгитам из Иллимаусакской и ряда других щелочных интрузий приведены данные по Кр пироксенов. Эти же авторы исследовали Кр пироксена из гранит-аплитов и сиенитов [Marks et al., 2004].

Краткий обзор материалов по оценкам величин Кр редких элементов в расплавах конечных этапов дифференциации показывает, что тип расплава определяет не только фазовый состав системы, но и порядок величин Кр в равновесиях пироксен-расплав, полевой шпат-расплав и других. Это в свою очередь, обуславливает разную редкометальную специфику расплавов заключительных этапов. Однако за счет значительных вариаций Кр на заключительном этапе эволюции можно нивелировать или наоборот усилить возникшую редкометальную специализацию. Для этого необходимо получить данные по вариациям Кр в этих расплавах, провести расчеты по изменениям содержаний редких элементов в расплавах. Полученные в главе 4 данные позволяют провести такое моделирование процессов фракционирования редких элементов, учесть вариации Кр как на средних, так и на заключительных этапах развития магматической системы. Конкретные оценки величин Кр в расплавах щелочно-базальтовых серий позволяют увеличить реалистичность расчетных моделей, правильно рассчитать тренды фракционирования редких элементов.

5.2. Кр в вулканитах завершающих этапов фракционирования островных серий

Из имеющейся коллекции фонолитов и трахитов только несколько образцов можно использовать для оценки величин Кр пироксена [Асавин и др., 1984, Асавин и др., 1994]. Это связано с тем обстоятельством, что большинство пород представлено стекловатыми или тонкокристаллическим разновидностями с маленьким количеством и небольшими размерами вкрапленников. Причем подавляющее число вкрапленников представлено полевыми шпатами и нефелином, а доля пироксена очень невелика. В табл.5.1 приведены концентрации породообразующих и редких элементов в основных массах образцов, в которых удалось измерить величины Кр. В табл. 5.2 и 5.4 содержание редких элементов и рассчитанное Кр в минералах вкрапленниках.

Таблица 5.1 Составы основных масс фонолитов и трахитов.

Образец	12870	12882	CE6	TK14	12887	Ед. Изм.
SiO ₂	65.38	53.87	63.4	62.46	60.11	Вес.%
TiO ₂	0.5	0.64	0.05	0.5	0.98	Вес.%
Al ₂ O ₃	15.56	23.52	18.2	18.42	16.7	Вес.%
FeO _t	2.34	2.69	1.05	1.34	4.54	Общее FeO Вес.%
MnO	0.43	0.109	0.21	0.01	0.3	Вес.%
MgO	0.12	0.35	0.05	1.37	0.45	Вес.%
CaO	0.83	1.38	0.42	5.81	0.75	Вес.%
Na ₂ O	6.58	10.23	7.5	7.29	9.11	Вес.%
K ₂ O	5.86	3.87	6.32	3.32	6.12	Вес.%
P ₂ O ₅	0.23	0.2	0.76		0.26	Вес.%
ppp	1.5	2.12	0.57		0.7	Вес.%
Сумма	100.43	98.979	99.58	100.52	100.02	
К-т. агп.	1.1	0.89	1.05	0.85	1.30	
Ni						
Co	16	8		5	0.2	ppm
Cr	5	14	3	135	240	ppm
V	20	70	20		50.00	ppm
Cu		10	5.51		10.00	ppm
Sn	5.1	1.2	325	2.6		ppm
Cs	0.7	3.5	25	2.8		ppm
Rb	60	250	260	240	190	ppm
Ba	210	1830	250	100	7.00	ppm
Sr	30	2550	56.6	160	200	ppm
Sc	10.4	4	5.3	8	1	ppm
La	238	97	155	120	180	ppm
Ce	636	153	400	320	630	ppm
Pr	46	11	20.3	25.7		ppm
Nd	189	39	75.5	88.6		ppm
Sm	20.6	4.1	12.5	7.6	35	ppm
Eu	6.5	2.2	2.55	1.47	5.3	ppm
Gd	26	6.3	8.6	9.66		ppm
Tb	3.3	2.7	5.1	2.1	4.2	ppm
Dy	8.9	2.6	6.9	3.37		ppm
Er	4.7	1.9	3.95	2.02		ppm
Yb	3.94	3.9	9.7	0.75	12.1	ppm
Lu	0.28	1.4	0.85		0.68	ppm
Y	70	0.21	76.8	65		ppm
Pb	4.3	5.6	6.8	10.9		ppm
Th	15.5	58	52.5	27.8	37.5	ppm
U	4.4	14.7	7.5	7.5	5.4	ppm
Zr	1400	2100	1050	2174	850	ppm
Hf	19	33	32.1	18.9	26	ppm
Nb	523	114	170	193	440	ppm
Ta	13.3	6.6	19.6	13.9	27	ppm

Изученные полевые шпаты относятся к группе анортоклазов. Доля орклазового минала невелика – 10-25 % , в зависимости от щелочности расплава. Доля альбита от 45 (Обр. 12882) до 78 % (Обр. 12887). Значения Кр попадают в интервал величин, известный для высоко щелочных вулканитов фонолитов и трахитов [Larsen, 1979; Worner et al., 1983; D'Orazio et al., 1998; Ren, 2004; Arzamastsev et al., 2009]. Хотя они значительно меньше, чем в риолитах и дацитах [Nash & Crecraft, 1985; Streck & Grunder, 2008; Sato et al., 2005]. Полученные данные по величинам Кр полевых шпатов отличаются близостью величин для НТР и LTR.

Таблица 5.2 Содержания редких элементов (ppm) и Кр полевых шпатов в фонолитах и трахитах.

Обр.	12870		12882				СЕ6		ТК14		12887	
Минерал	анортоклаз		анортоклаз		нозеан		анортоклаз		плагиоклаз		анортоклаз	
Парам*	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр
Ni	7	0.700										
Co	4	0.250	2	0.250					0.2	0.040	0.04	0.2
Cr	4	0.800	5	0.357					3	0.022	3	0.125
V	10	0.667	13	0.186					10		10	0.2
Cu	5	0.357	9	0.900			1.28	0.232	8		5	0.5
Pb	3.2	0.627			29.5	5.268	1.28	0.188	4.54	0.417		
Sn	3.8	0.745			0.7	0.583	6.55	0.020				
Cs	0.22	0.247	0.18	0.051	2	0.571	0.21	0.008	0.65	0.232		
Rb	50	0.833	107	0.428	7	0.028	15.3	0.059	116	0.483	115	0.605
Ba	243	3.738	5750	3.142	10	0.005	28.7	0.115	92	0.920	46.3	6.614
Sr	60	2.000	7900	3.098	200	0.078	575	10.159	370	2.313	201	1.005
Sc					1.4	0.350			0.26	0.033		
Zr	173	0.279	75	0.036	400	0.190	30.5	0.029	74.5	0.034		
Hf	0.36	0.029	0.76	0.023	7	0.212	0.43	0.013	1.03	0.054		
Nb	3	0.020	3.72	0.033	12	0.105	2.68	0.016	7.71	0.040		
Ta	0.12	0.009					0.16	0.008	0.5	0.036		
Th	1.52	0.098	1.2	0.021	7	0.121	0.138	0.003	0.85	0.031		
U	0.65	0.148	0.27	0.066	2.8	0.190	0.28	0.037	0.22	0.029		
Y	7.5	0.107	0.24	0.114	4.3	2.048	2.71	0.035	5.4	0.083		
La	8.9	0.092	3.8	0.039	12.8	0.132	11.4	0.074	27.2	0.227		
Ce	23.8	0.159	5.9	0.039	21	0.137	28.6	0.072	49.2	0.154		
Pr	2.2	0.152	0.41	0.037	1	0.091	1.75	0.086	3.34	0.130		
Nd	11.5	0.208	1.19	0.031	3.9	0.100	6.54	0.087	15	0.169		
Sm	1.59	0.166	0.18	0.044	0.45	0.110	1.36	0.109	1	0.132		
Eu	3.1	0.969	1.44	0.655	0.26	0.118	3.94	1.545	1.7	1.156		
Gd	0.88	0.082	0.18	0.029	0.87	0.138	0.68	0.079	0.9	0.093		
Tb	0.07	0.054				0.000						
Dy	0.41	0.066	0.181	0.070	0.36	0.138	0.4	0.058	0.28	0.083		
Ho	0.08	0.071										
Er	0.2	0.060	0.17	0.089	0.24	0.126	0.21	0.053	0.157	0.078		
Tm	0.03	0.070										
Yb	0.15	0.044	0.44	0.113	0.36	0.092	0.49	0.051	0.25	0.076		
Lu	0.02	0.040					0.08	0.094				

* –Здесь и в других табл. Сх – концентрация элемента в фазе в ppm; Кр – величина коэффициента распределения

Отмечена сильная положительная аномалия европия, высоки Кр Sr (значительно больше 1) и относительно невысоки, по сравнению с литературными данными, Кр Ba. Для образца СЕ6 и ТК14 эта величина даже меньше 1.

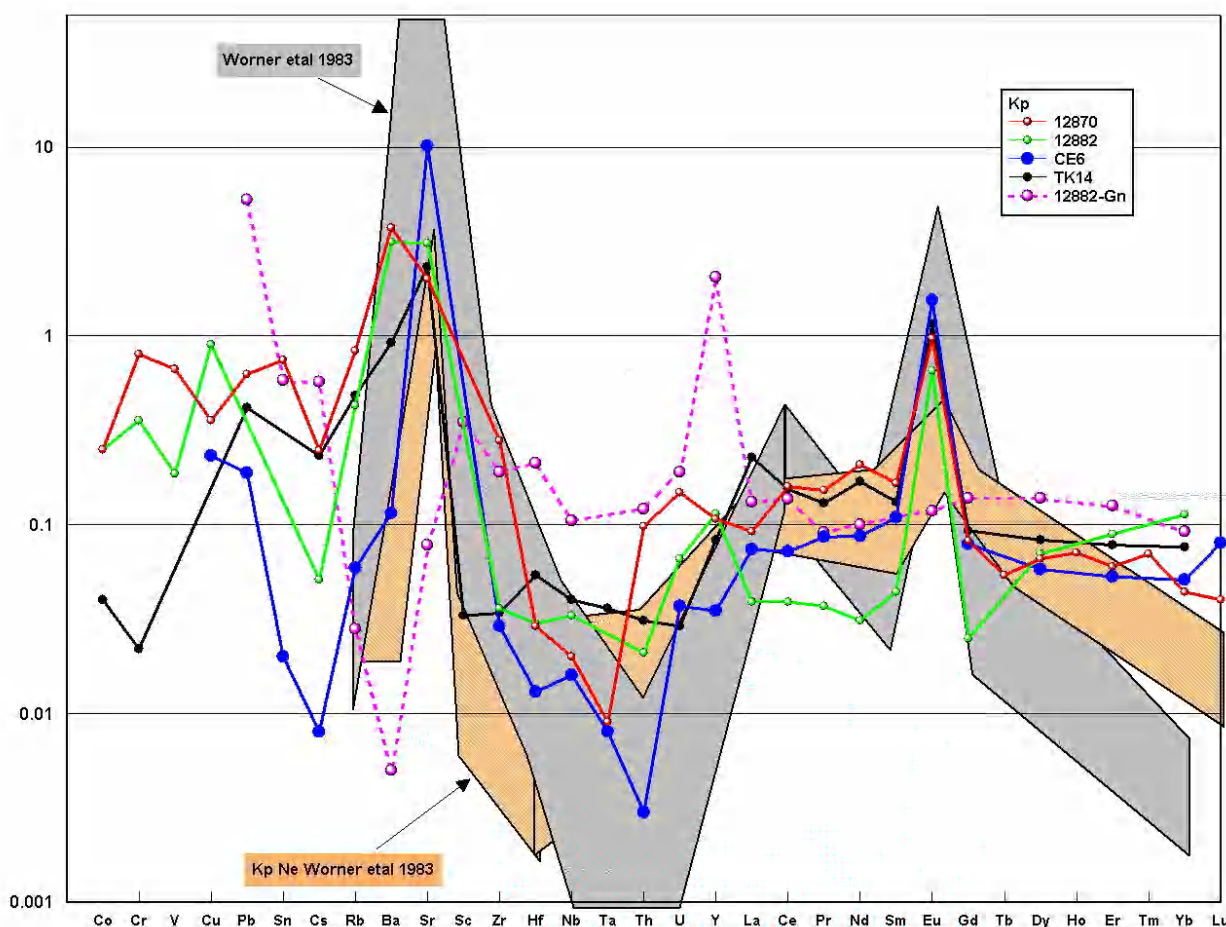


Рисунок 5.1 Кр полевых шпатов (Fsp) и гаюина (Gn) в фонолитах (12870, CE6), трахите (TK14), орданшите (12882). Серая область - величины Кр плагиоклазов в фонолитах. Приведены интервалы вариаций в фонолитах Кр нефелинов (оранжевая область) из работы [Worner et al., 1983].

Это объясняется относительно невысоким содержанием ортоклазового минала в полевошпатовых вкрапленниках и высокой долей анортита (20-30%). Интересно отметить корреляцию содержания ортоклазового минала и величины Кр Рb. Довольно высокие величины Кр этого элемента (больше чем для TR) видимо объясняются вхождением в позицию калия (радиус ионы – 1.29 1.51 Å) [Parson et al., 2009].

Интервалы вариаций Кр в исследованных образцах весьма значительны. Для TR группы величины различаются в 2-3 раза, а для щелочных элементов, Sr, Ba, Pb – на порядки величин. Наиболее низкие значения для TR установлены для наиболее щелочного образца 12882. Интересно отметить, что для этого же образца величина Кр гаюина оказываются больше чем для полевых шпатов. Это подтверждается и данными [Worner et al., 1983] для Кр нефелинов – для них Кр НTR больше чем для щелочных полевых шпатов. Установлено устойчивое превышение Кр U над Th, Кр

Nb немного больше Ta. Для Zr и Hf определенных выводов сделать нельзя, вариации слишком велики, а данных недостаточно.

Таблица 5.3 Усредненные составы (вес. %) вкрапленников щелочных полевых шпатов (n - число измерений).

Минерал	Щелочные полевые шпаты					Гаюин
	12870	12882	CE6	12887	TK14	12883
Обр.						
SiO ₂	64.93	63.81	66.69	64.14	65.56	36.54
TiO ₂						0.05
Al ₂ O ₃	19.69	20.42	19.55	20.49	19.23	28.49
FeO	0.39	0.95	0.21	0.69	0.3	0.43
MnO						0.02
MgO						0.22
CaO	1.2	2.57	0.47	2.12	0.68	10.76
Na ₂ O	7.71	8.8	7.51	9.01	7.76	13.94
K ₂ O	5.01	2.3	5.94	2.6	5.13	0.93
BaO	0.03	0.05	0.1	0	0	
SrO	0	0.03	0.02	0	0.02	
Сумма	98.96	98.92	100.49	99.05	98.69	91.37
n	3	4	2	3	2	2

Предварительные выводы говорят о том, что при общем тренде возрастания содержаний литофильных элементов при фракционировании щелочных полевых шпатов (за счет величин $K_r < 1$). В более щелочных расплавах темп накопления будет выше. При этом Zr/Hf, Nb/Ta будут уменьшаться, а Th/U возрастать. При уменьшении анортитового минала за счет роста ортоклазового компонента примерно до 43% [Triebold, 2003] происходит инверсия K_r Sr относительно Ba до величин меньше K_r Ba. В результате Ba/Sr отношение (ранее растущее при дифференциации) резко падает. Вариации K_r этих элементов также как и Rb, Cs, Pb очень велики, и соответственно и их отношения колеблются в различных образцах очень сильно. Вариации величин K_r щелочных пироксенов, кристаллизующихся в фонолитах и трахитах, представлены на Рис. 5.2. Несмотря на то, что были изучены только 4 равновесия, вариации величин очень велики. В образцах 12882 и 12870 K_r TR отличается в 2-3 раза, для LTR, Sr переходит через 1, а для Sc величина отличается на порядок. Самые низкие значения K_r Zr, Hf, Th, U определены в образцах CE6 и TK14.

Широкий интервал величин K_r щелочных пироксенов установлен и в работах [Worner et al., 1983; D’Orazio et al., 1998; Marks et al., 2004; Olin, 2007; Fedele et al., 2009]. Причину таких вариаций большинство авторов видит в эволюции состава пироксенов. В разных типах фонолитов и

трахитов состав пироксена закономерно меняется от титанистого авгита до салита, богатого алюминием, и натрового-салита, и до эгирина, богатого натрием и трехвалентным железом.

Таблица 5.4 Содержания редких элементов (ppm) и Кр пироксенов из фонолитов и трахитов.

Обр.	12870		12882		СЕ6		ТК14		12870	
Минерал	Срх		Срх		Срх		Срх		Mgt	
	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр
Ni	5.89	0.589								
Co	1.82	0.114					24	4.800	0.6	0.038
Cr	1.0	0.207					760	5.630	120	24.000
V	59	3.961								
Cu	9.7	0.689								
Pb	4.9	0.958	3.69	0.659	1.58	0.287	2.16	0.198		
Sn		0.000	7.27	6.058	31.2	4.588	14.6	5.615		
Cs	0.12	0.140	0.27	0.077	0.55	0.004	0.57	0.204	0.7	0.787
Rb	21	0.343	7.55	0.030	12	0.480	7.3	0.030		
Ba	41	0.631	48	0.026	25.4	0.098	84.8	0.848	40	0.615
Sr	26	0.866	1230	0.482	138	0.552	224	1.400	70	2.333
Sc	56	22.619	13.3	3.325			14.7	1.838	6.6	2.654
Zr	426	0.687	2000	0.952	183	0.174	827	0.380	470	0.758
Hf	12	0.941	18.9	0.573	7.8	0.243	14.1	0.746	3	0.240
Nb	58	0.382	66	0.579	34.84	0.142	22.5	0.117		
Ta	3.5	0.265			1.76	0.141	1.4	0.101	12	0.902
Th	2.8	0.179	13.8	0.238	0.207	0.025	4.2	0.151	6.8	0.439
U	1.1	0.242	4.2	0.286	0.336	0.084	0.4	0.053	1.2	0.273
Y	82	1.175	5.39	1.614	24.39	0.318	48.7	0.749		
La	130	1.336	124	1.278	80.2	0.517	56	0.467	160	1.649
Ce	355	2.367	218	1.425	286	0.715	215	0.672	420	2.800
Pr	53	3.623	19.6	1.782	21	1.034	29	1.128		
Nd	243	4.393	70	1.795	91.56	1.213	148.8	1.679		
Sm	47	4.887	11	2.683	24.48	1.958	14.2	1.868	16	1.670
Eu	11.6	3.627	2.62	1.191	55.16	2.008	4.2	2.857	6.9	2.156
Gd	46	4.256	13.3	2.111	30.6	3.558	23.2	2.402		
Tb	5.6	4.387							2.8	2.178
Dy	24	3.905	6.33	2.435	13	1.884	9.7	2.878		
Ho	5.0	4.450								
Er	10.9	3.276	1.86	0.979	9.45	2.392	5.14	2.545		
Tm	1.1	2.687								
Yb	7.468	2.197	4.11	1.054	13.72	1.414	8.2	2.500	3	0.882
Lu	1.144	2.288	1.3	0.929	1.84	2.165			0.15	0.300

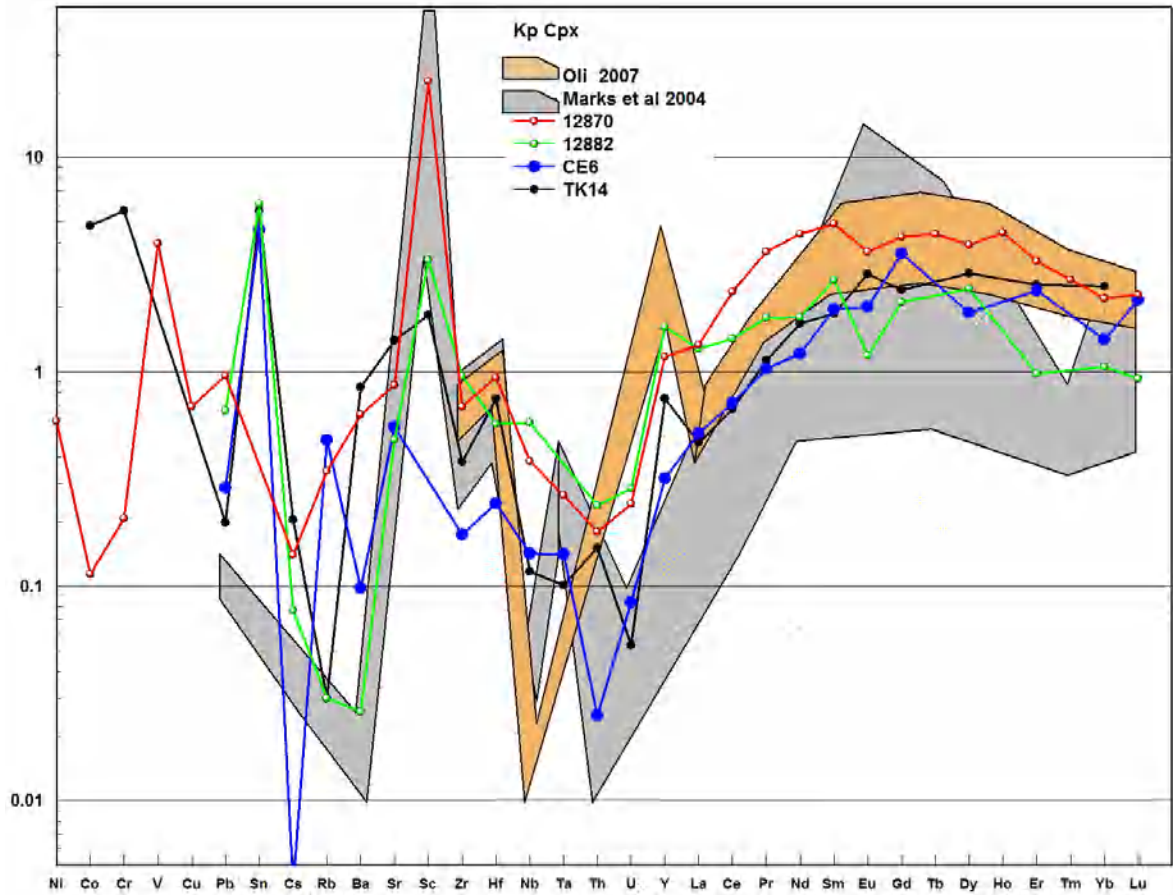


Рисунок 5.2 Коэффициенты распределения щелочных пироксенов в исследованных фонолитах (12870, CE6), трахите (TK14), орданшите (12882). Серая область интервал величин Кр щелочных пироксенов по данным [Marks et al., 2004]. Приведены также интервалы вариаций Кр салитов в фонолитах (желтая область) из работы [Olin, 2007].

Таблица 5.5 Усредненные составы (вес.%) вкрапленников клинопироксенов (n - число измерений) из фонолитов.

Обр.	12870	12882	CE6	TK14
	Al-салит	Na-салит	салит	салит
SiO ₂	52.6	52.2	45.32	50.39
TiO ₂	1.828	0.45	3.3	0.91
Al ₂ O ₃	6.97	0.45	7.28	3.35
FeO _t	10.76	12.02	8.86	10.30
MnO	1.114	0.65	0.21	0.70
MgO	6.536	10.65	11.84	11.77
CaO	17.412	20.2	22.67	22.34
Na ₂ O	2.247	2.25	0.88	1.06
K ₂ O	0.58	0.4		
n	2	2	2	5
Сумма	100.05	99.27	100.36	100.81

В результате, в этих вулканитах часто можно наблюдать зональные вкрапленники пироксена, ядро и края которых демонстрируют постепенную эволюцию составов данного минерала. Эволюция пироксенов в данных расплавах детально рассмотрена в вышеупомянутых работах, а также в [Duda & Schmincke, 1985; Dal Negro et al., 1986; Dobosi, 1987; Dobosi & Jenner, 1999; Stahle et al., 2002]. Причины значительных изменений в составе пироксена, прежде всего, связывают с большой вариацией состава расплавов заключительных этапов, с величиной коэффициента агпаитности расплава и с содержанием в расплаве летучих. Действительно, незначительные колебания температуры (очень близкие в разных разновидностях высоко дифференцированных вулканитов) не позволяют объяснить эволюцию состава пироксена только температурным фактором. Для оценки температур равновесия пироксен-расплав для исследованных образцов можно использовать геотермометр Соесо [Soesoo, 1997] (Рис. 5.3). Он широко использовался для оценки температур пироксенов в щелочных породах вулканического и плутонического типа рядом авторов [Neumann et al., 1999; Klausen, 2004; Denstad, 2007; Soesoo, 2006; Aydin et al., 2009; Sarjoughian et al., 2013].

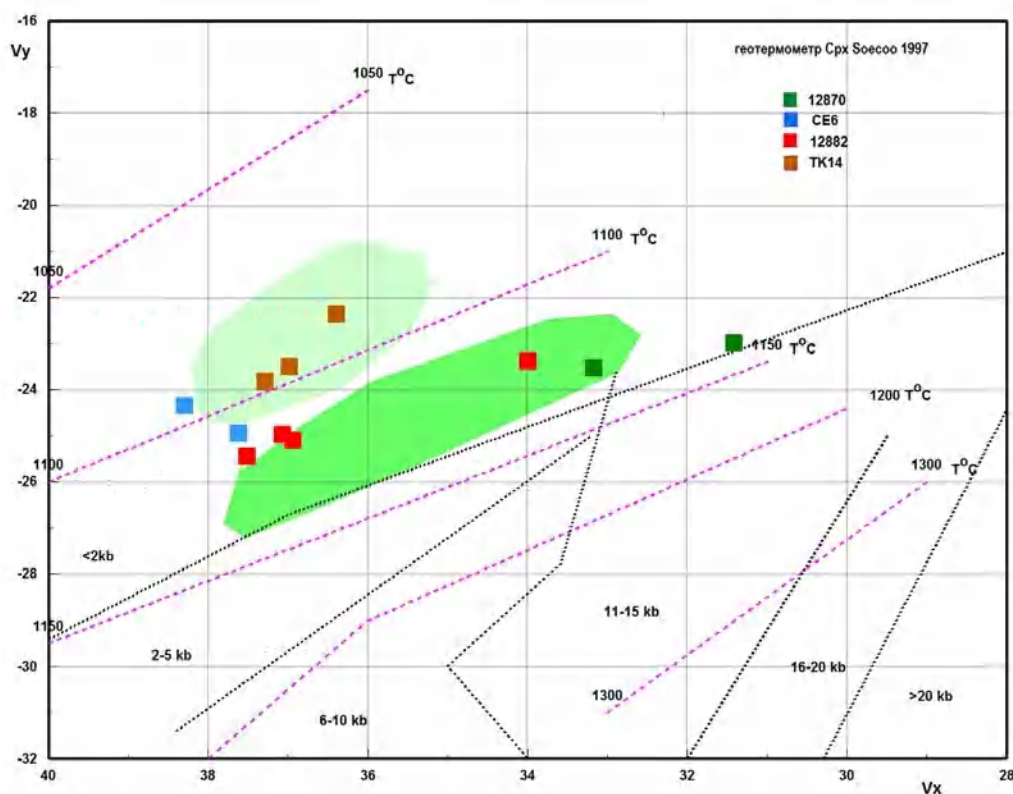


Рисунок 5.3 Оценка температур равновесия по геотермометру [Soesoo, 1997] в исследованных образцах. Зеленым показаны поля салитов (бледно зеленое поле) и натровых салитов (темно зеленое поле) в фонолитовых лавах по данным [Denstad, 2007].

На диаграмме хорошо выделяются поля щелочных пироксенов разного типа. В фонолитах и трахитах обычно выделяются 3 группы пироксенов разной щелочности:

- 1). высоко щелочные Na-салиты (Mg# 70.7-76.1 и Na₂O 0.69-1.23, Al₂O₃ и TiO₂ содержат 1.98-3.62 вес.% и 0.77-1.63 вес.%);
- 2). салиты (Na₂O, 1.59-2.47, ниже Mg#, 48.2-59.3, и Al₂O₃ и TiO₂ обладают широким интервалом значений, 1.33-2.75 и 0.42-1.14, соответственно.);
- 3). высокоглиноземистые титановые салиты, которые достаточно редко встречаются в фонолитах. Вкрапленники пироксена из образца 12870 относятся к последней группе.

На диаграмме (Рис. 5.3) они попадают в отдельное, наиболее высокотемпературное поле. В то же время с учетом точности оценки температур интервал кристаллизации пироксеновых вкрапленников достаточно узок - 50-60 градусов.

Наблюдаемые изменения в макро составе пироксена, вероятно, позволяют объяснить обнаруженный широкий интервал значений Кр в исследованных образцах. По данным Олина [Olin, 2007] для каждой из выделенных групп характерен свой наклон на кривой величин Кр редкоземельных элементов и узкие пределы вариаций величин Кр в пределах группы. В отличие от пироксенов (авгитов, диопсид-авгитов) из более магнезиальных вулканитов в щелочных пироксенах схема изоморфного вхождения редких элементов более сложная. Это в частности отражается в том, что диаграммы Онумы для них менее убедительно выражены, чем для обычных разновидностей. На это обстоятельство впервые указано в работах [Marks et al., 2004; Olin, 2007]. Для объяснения вхождения TR³⁺ в структуру щелочных пироксенов, помимо обычной схемы вхождения в октаэдрическую 8 координационную позицию (замещая Na или Ca), они предлагают схему изоморфизма HTR на место Fe и Mn в октаэдрической 6-координации (замещая Fe и Mn в M1 или M2). Близость радиус ионов Fe 0.78 X и Mn 0.83 X в 6-координационной позиции, и редких элементов Er-Lu 0.89-0.86, Zr-Hf 0.72-0.71, позволяет объяснить возрастание для щелочных пироксенов величин Кр данных элементов.

Количественная модель расчета Кр предложенная Вудом и Бланди [Blundy & Wood, 1994; Wood & Blundy, 1997; Blundy & Wood, 2003] для большого числа равновесий дает весьма удовлетворительные результаты. В ряде недавних работ Олин предложил модификацию метода для расчета Кр клинопироксенов и сфена [Olin, 2007; Olin & Wolff, 2010; Olin & Wolff, 2012].

$$[RT/(-4\pi Na)] * [\ln(K_i/K_0)] = E_m[r_0/2*(r_i - r_0)^2 + 1/3*(r_i - r_0)^3] \quad (5.2)$$

В уравнении 5.2: R – универсальная газовая постоянная, Na – число Авогадро, r_i, K_i - радиус ион и коэффициент распределения редкого элемента, r₀, K₀ - радиус ион и коэффициент распределения элемента хозяина, E_m - величина модуля Юнга для изоморфного вхождения в

решетку. Уравнение переписано Олином как линейное уравнение с множителем, определяющим величину энергии искажения решетки при изоморфизме.

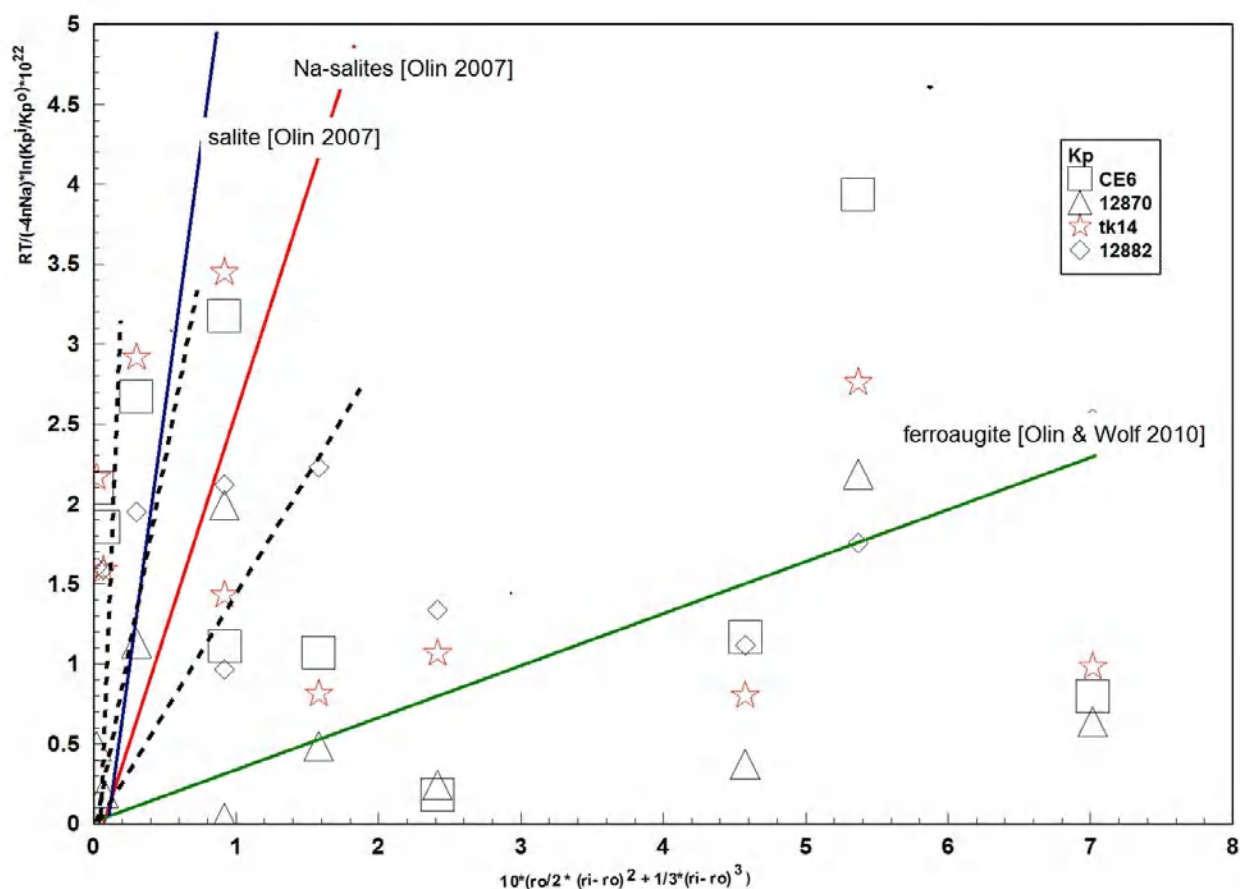


Рисунок 5.4. Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах. Сплошные линии расчет, выполненный в работе [Olin, 2007, Olin & Wolf, 2010] для салита (зеленая сплошная линия) и Na-салита (красная сплошная линия). Штриховые линии расчет энергии для Al-салита. Детали расчета смотри текст.

Расчет, выполненный Олином, дает высокий коэффициент корреляции - около 0.98. Для близких по составу пироксенов величина E_m остается постоянной, и полученные расчетные точки также неплохо ложатся на прямые, рассчитанные для салита (350 GPa) и Na-салита (220 GPa). Расчет для Al-салита по полученным данным дает близкую величину - около 320 GPa.

Модель реализуется только до Ho , более тяжелые элементы не укладываются на те-же прямые, что и замещения в 8-координационной позиции. Большие отклонения отмечены для Eu . Это связано, по-видимому, с его частично двухвалентным состоянием.

Появление изоморфизма такого типа в пироксенах приводит к инверсии величин K_p . Если в обычных пироксенах величина K_p LTR больше HTR, то в щелочных картина обратная. Как

следствие инверсии, величины Кр La, Ce, сильно падают, а для Er, Yb, Lu возрастают. Естественно это должно приводить к изменению трендов фракционирования редкоземельных элементов.

Сильные вариации Кр породобразующих минералов и прежде всего пироксена в дифференцированных вулканитах позволяют предполагать, что в зависимости от конкретных условий эволюции состава расплава, при кристаллизации фонолитовых магм могло реализоваться как концентрирование, так и рассеяние редких элементов. Даже до начала кристаллизации собственных редкометалльных акцессорных минералов, фракционирование пироксена могло обусловить значительные вариации отношений парных геохимических элементов, La/Yb, Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и др.

Ведущим параметром, при этом становится макро состав пироксена, который в свою очередь определяется составом расплава: содержанием летучих, щелочей, величиной коэффициента агпаитности и т.п.

5.3. Кр в агпаитовых расплавах, связанных со щелочными интрузиями

Перенос найденных закономерностей изменения Кр для щелочных вулканитов на процессы кристаллизации крупных щелочных интрузий позволяет ожидать активных вариаций величин Кр и в интрузивных магматических камерах. Процессы концентрирования редких элементов, образование руд Nb, Zr, TR, P₂O₅ зависят от величин Кр основных породобразующих минералов – пироксена, полевого шпата и нефелина, и поэтому оценка величин Кр в этих минералах становится важной проблемой. К сожалению, в интрузивных процессах, из-за сложности кумулятивных процессов, напрямую можно оценить только состав минералов, а состав равновесного расплава остается часто весьма неопределенным. Поэтому в различных численных моделях формирования интрузий применяются данные по Кр, взятые из расплавов среднего состава, или для расчета Кр применяются усредненные составы интрузий. При этом вариации Кр в ходе эволюции не учитываются. В этой связи исключительный интерес представляют собой субвулканические порфириформные породы – луявриты.

В крупных щелочных интрузиях – Ловозеро, Гардинер, Иллимаусак, Пилансберг и др. эти породы проявлены либо в краевых эндоконтактных зонах, либо в отдельных структурных комплексах. Многие авторы рассматривают эти породы как отдельные порции-выжимки расплавов, отделившиеся от основной магматической камеры на разных этапах ее эволюции [Engell, 1972; Sorensen, 1978; Bailey, 1994; Sorensen & Larsen, 2001; Rose-Hansen & Sorensen, 2001; Hansen & Sorensen, 2002; Marks & Markl, 2003; Pfaff et al., 2008]. Благодаря любезности Л.Н.

Когарко был получен для исследования образец порфириовидного эвдиалитового люаврита с горы Паргуайв Ловоозерского массива [Асавин и др., 1984].

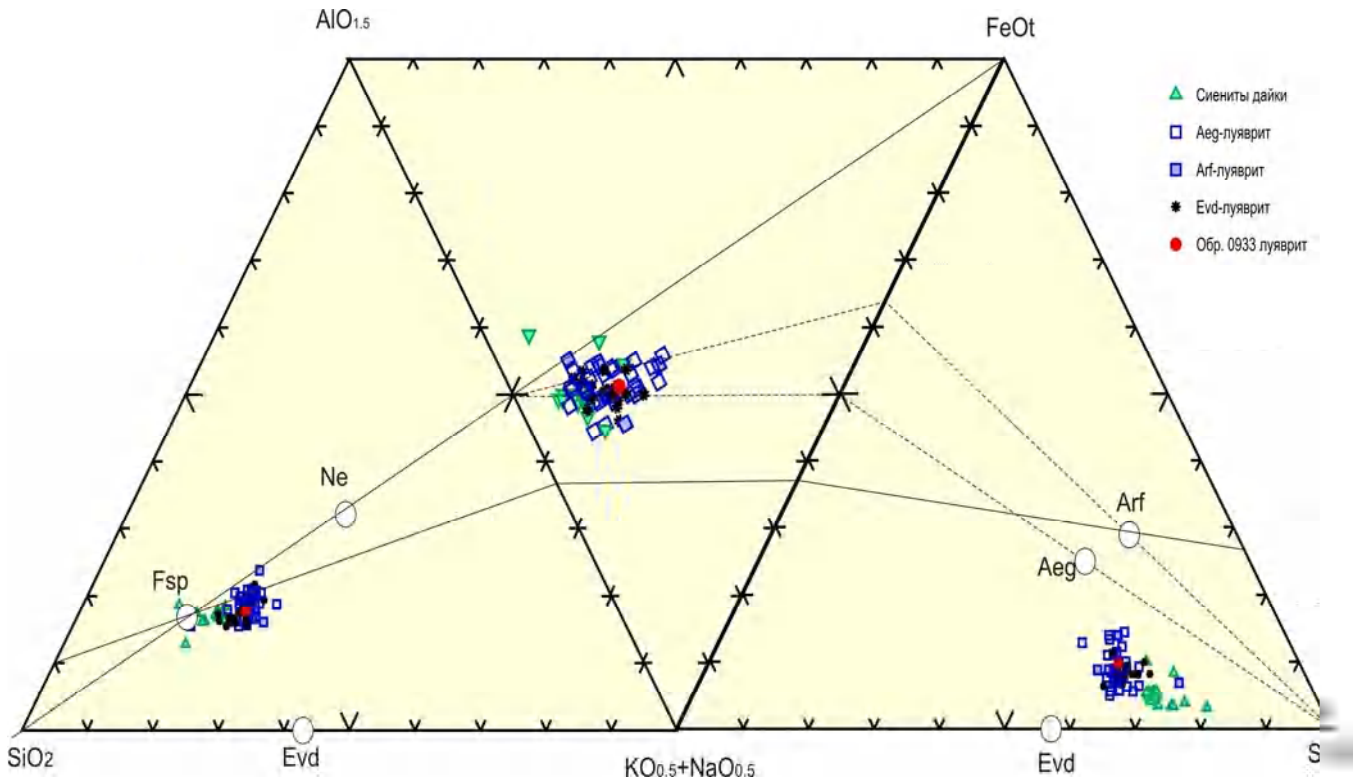


Рисунок 5.5. Макросостав исследованного образца (красная точка) и сопоставление с литературными данными по составу люавритов и близких пород [Герасимовский и др., 1966; Rose-Hansen & Sorensen, 2001] на тетраэдре SiO₂-Al₂O₃-FeO-(K₂O+Na₂O) [Bailey et al., 2006] (обсуждение в тексте).

Как видно из рисунка, хотя люавриты обладают очень разным минералогическим составом (эгириновые, арфедсонитовые, лейкократовые, мезократовые, эвдиалитовые, мурманитовые, и др.), они обладают очень сходным составом, формируя на рисунке компактную группу. По данным работы [Bailey et al., 2006] составы всех люавритов, несмотря на широкие вариации в содержаниях летучих компонентов и редких элементов, при пересчете на сухой остаток основные компоненты SiO₂-Al₂O₃-FeO-(K₂O+Na₂O) полностью укладываются в тетраэдр (Рис.5.5). В этой работе рассмотрено с точки зрения фаз минеральный состав люавритов.

Фигуративные точки основных породообразующих минералов и линии конод показывают, что минеральные ассоциации в большей части люавритов относятся к неинвариантным точкам с постоянным температурным режимом. В исследованном образце минеральная ассоциация представлена четырьмя основными фазами Аег-Агг-Не-Фсп плюс люавритовый расплав, что отвечает неинвариантной точке.

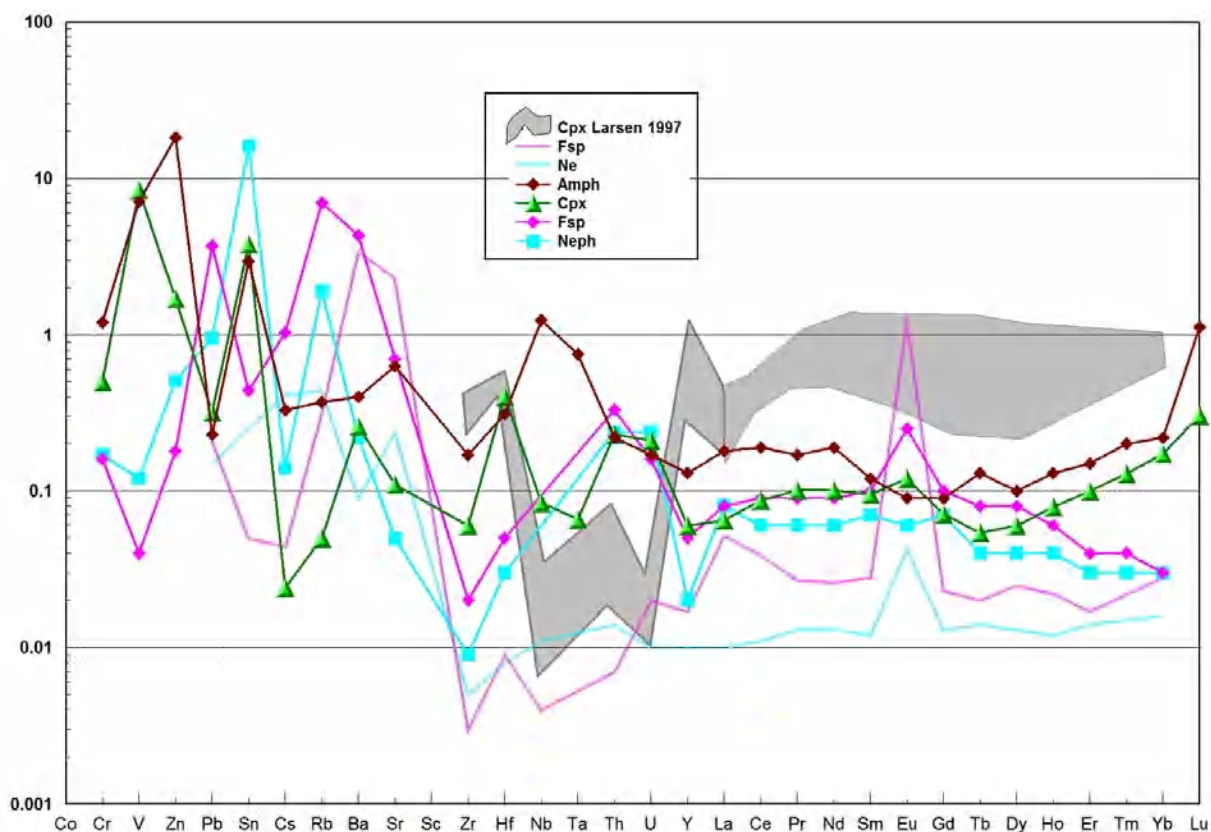


Рисунок 5.6. Кр минералов вкрапленников в эвдиалитовом луяврите. Серая область - Кр пироксены и линии без маркеров - [Larsen, 1979].

Вопрос о равновесности эгирина со щелочной роговой обманкой до сих пор не решен. В работе [Bailey et al., 2006] их взаимоотношения рассматриваются как реакционные, а в работах [Marks et al., 2004; Denstad, 2007; Зайцев & Сенин, 2008] как равновесные. Экспериментальные доказательства равновесности этих фаз в базанитовом расплаве приведены в работе [Adam & Green, 1994].

Не обладая достаточно представительным материалом для полного анализа данного вопроса, можно полагать, что в исследованном образце соблюдается Aeg-Arg равновесие. И с этой точки зрения будем рассматривать распределение редких элементов между ними.

Данные по распределению редких элементов представлены в Табл. 5.6 и на Рис. 5.6. Обращает на себя внимание резкое уменьшение Кр в агпаитовом расплаве. По сравнению с фонолитами сильно снижаются Кр пироксена, и в меньшей степени Кр нефелина и полевого шпата. Это очень интересное явление, предсказанное экспериментально еще в 1975г. в работе [Балашов & Кригман, 1975]. Эти авторы на примере трех силикатно-солевых ликвирующих систем, с разным уровнем

щелочности силикатной части, выявили резкое снижение Кр для агпаитовых расплавов. Полученный единичный анализ подтверждается данными приведенными в работе [Larsen, 1979].

Таблица 5.6. Расчет значений Кр для луюврита, обр. 0933 (om – основная масса, Aeg – эгирин, Ne – нефелин, Fsp – полевой шпат, Amph – арфедсонит).

Фаза	Концентрации (ppm)					Кр			
	om	Amph	Aeg	Fsp	Ne	Amph	Aeg	Fsp	Ne
As	0.8	0.48	0.392	0.18	0.26	0.600	0.490	0.230	0.330
V	34	243.04	287.54	1.37	4.11	7.100	8.400	0.040	0.120
Cr	2.7	3.26	1.36	0.44	0.46	1.200	0.500	0.160	0.170
Sn	4	11.80	15.20	1.76	64.00	2.950	3.800	0.440	16.000
Ga	66	46.32	29.78	117.78	92.63	0.700	0.450	1.780	1.400
Zn	124	2264.49	211.52	22.40	63.46	18.200	1.700	0.180	0.510
Cs	4	0.70	0.30	4.12	0.56	0.175	0.075	1.030	0.140
Rb	274	141.50	8.30	1915.50	519.92	0.517	0.030	7.000	1.900
Ba	596	638.50	24.80	2560.92	131.02	1.072	0.042	4.300	0.220
Sr	1105	350.00	121.51	773.24	55.23	0.317	0.110	0.700	0.050
La	261	36.40	16.90	20.87	20.87	0.140	0.065	0.080	0.080
Ce	568	97.30	49.50	51.13	34.09	0.171	0.087	0.090	0.060
Pr	69	11.65	6.90	6.17	4.11	0.170	0.101	0.090	0.060
Nd	255	48.38	25.80	22.92	15.28	0.190	0.101	0.090	0.060
Sm	59	7.07	5.60	5.89	4.12	0.120	0.095	0.100	0.070
Eu	18	1.66	2.22	4.62	1.11	0.090	0.120	0.250	0.060
Gd	65	6.10	4.60	6.47	4.53	0.094	0.071	0.100	0.070
Tb	11	1.52	0.60	0.89	0.44	0.137	0.054	0.080	0.040
Dy	73	10.28	4.40	5.82	2.91	0.141	0.060	0.080	0.040
Ho	15	3.96	1.20	0.91	0.60	0.262	0.079	0.060	0.040
Er	42	11.80	4.20	1.68	1.26	0.282	0.100	0.040	0.030
Tm	6.2	3.24	0.80	0.25	0.19	0.524	0.129	0.040	0.030
Yb	37	19.74	6.40	1.11	1.11	0.533	0.173	0.030	0.030
Lu	4.9	5.50	1.50			1.120	0.305		
Y	357	84.60	21.40	17.87	7.15	0.237	0.060	0.050	0.020
Pb	10	4.29	2.20	36.86	9.46	0.431	0.221	3.700	0.950
Th	30	5.64	2.90	9.96	7.24	0.187	0.096	0.330	0.240
U	5.7	0.40	0.50	0.91	1.36	0.071	0.088	0.160	0.240
Zr	9860	1676.18	588.50	197.20	88.74	0.170	0.060	0.020	0.009
Hf	213	66.17	85.90	10.67	6.40	0.310	0.402	0.050	0.030
Nb	514	635.00	43.00			1.236	0.084		
Ta	33	25.00	2.20			0.749	0.066		

Хотя они и больше полученных значений, но значительно ниже, чем величины Кр в пироксенах из ранее рассмотренных фонолитов. Однако если в породах из работы [Larsen, 1979]

коэффициент агпаитности составляет 1.1-1.3, то в исследованном образце он достигает 1.42, что видимо и объясняет еще большее снижение Кр пироксенов.

Существенное значение в снижении величин Кр может наблюдаться под влиянием повышенного содержания в расплаве летучих компонентов, особенно фтора. Луявритовые расплавы обогащены летучими компонентами, о чем свидетельствует присутствие в минеральной ассоциации щелочных роговых обманок, анальцима, натролита и других минералов. Те же авторы [Балашов & Кригман, 1975] показали, что фторсодержащий флюид обладает большим сродством к редкоземельным элементам и, следовательно, может сильно снижать величины Кр в равновесиях кристалл-расплав.

Расчет энергии смешения для пироксенов, выполненный по методике Олина описанной выше (формула 5.2.), показал, что Кр LTR пироксенов из работы [Larsen, 1979] характеризуются близким к салиту из фонолитов величиной энергий замещения TR. Для НТР очевидно реализуется схема замещения, катионов железа в шести координационной позиции на НТР, поскольку расчетные точки Кр этих элементов не попадают на тренд LTR. Наклон аппроксимирующей прямой на Рис.5.7 (красная линия) для пироксена из обр. 0933 располагается значительно выше прямой Олина для салитов, что свидетельствует о существенном изменении в механизме изоморфного замещения. Однако ограниченное количество данных, полученных в данной работе и имеющихся в литературе, пока не позволяет объяснить выявленную закономерность.

Наши данные в сочетании с литературными по агпаитовым расплавам позволяют говорить о большой разнице в Кр парных литофильных элементов: $Hf > Zr$, $Nb > Ta$, $Th > U$. Различия достаточно велики, и хотя Кр этих элементов значительно меньше единицы, фракционирование пироксена может изменить отношения парных элементов в расплаве.

Различие между Кр пироксена и амфибола невелики для большинства элементов, за исключением Nb, Ta, и редких щелочных элементов (Ba, Sr, Cs, Rb). Для амфибола характерны высокие величины Кр Nb и Ta, что отмечалось рядом исследователей ранее [Ionov & Hofmann, 1995; Tiepolo et al., 2001; Powell et al., 2004; Tiepolo et al., 2007].

На Рис.5.8. представлены рассчитанные величины коэффициентов сокристаллизации редких элементов в исследованном образце и литературные данные. Поскольку удалось изучить только один образец, выводы носят предварительный характер. Полученные данные ближе к более щелочным составам из работы [Marks et al., 2004], они отличаются повышенным содержанием редкоземельных элементов в амфиболах, из-за чего Кр $Cpx/Amph$ ниже. Можно отметить более широкий интервал значений этой величины в щелочных породах, характерны минимумы для Cs,

Rb, Ba, Sr, Nb, Ta. Интересен максимум для Eu, Sm, Gd, в исследованном образце, хотя для остальных TR величины Кр почти постоянны.

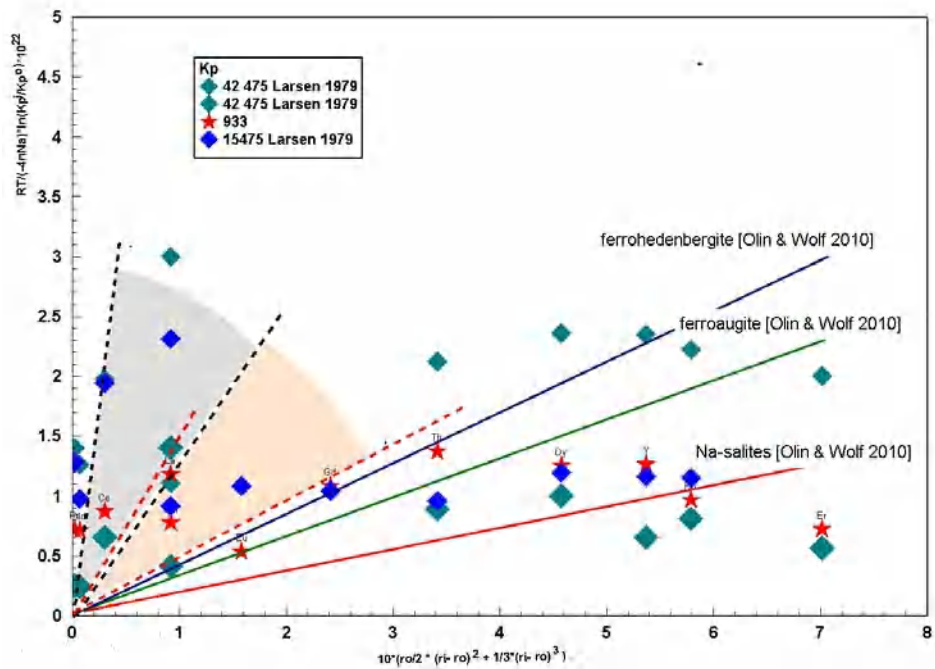


Рисунок 5.7. Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах лувврита. Серая область - Кр пироксена и зеленые ромбы - [Larsen, 1979]. Синие сплошные линии - расчет, выполненный в работе [Olin, 2007, Olin & Wolf, 2010] для салита и Na-салита и феррогеденбергита, (см. Рис.5.4.).

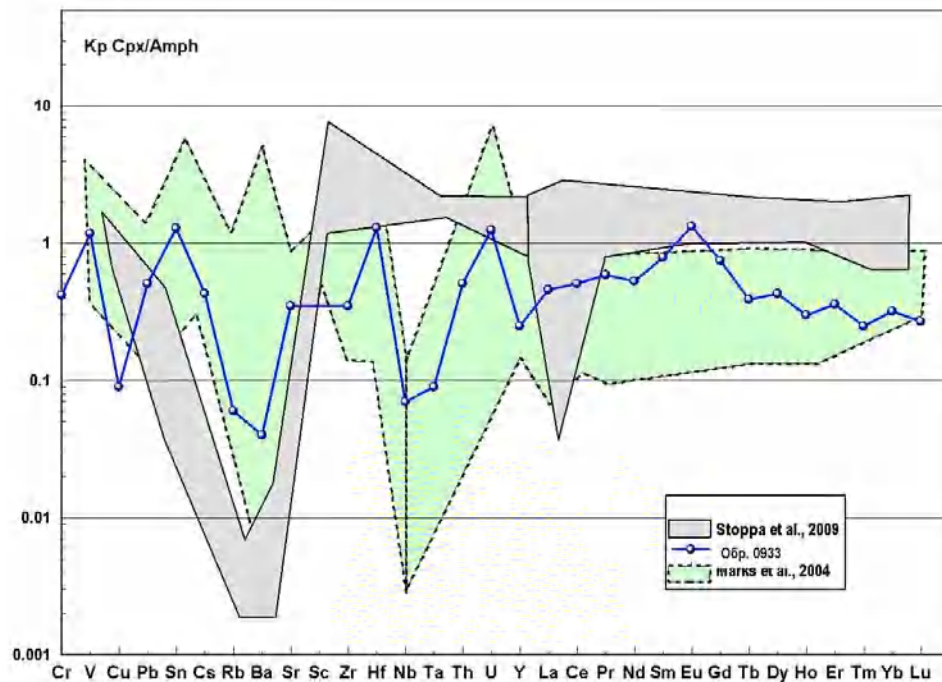


Рисунок 5.8. Кр пироксен-амфибол для исследованного образца (синия линия с точками) и литературные данные [Marks et al., 2004; Stoppa et al., 2009].

Фракционирование амфибола также является фактором, обуславливающим изменений отношений парных литофильных элементов [Green, 1995; Konig & Schulth, 2011; John et al., 2011; Huang, 2011].

5.4. Численные модели фракционирования первичных расплавов щелочно-базальтовых серий

Численные модели образования последовательных рядов вулканитов, формирующих вулканические постройки океанических островов, рассчитаны для Гавайских островов и острова Гоф [Zielinski & Frey, 1970], острова Реюньон [Zielinski, 1975], и ряда других проявлений внутриплитного магматизма [Thy et al., 1991; Hoernle & Schmincke, 1993; Fretzdorff et al., 1998; Ablay et al., 1998; Kar et al., 1998; Torres et al., 2010; Kawabata et al., 2011; Hildner et al., 2011; Legendre et al., 2005]. Моделирование поведения основных компонентов и редких элементов в процессе эволюции вулканических расплавов широко применялось и для исследования других вулканических серий: коматиитовая серия [Sun & Nesbitt, 1978], для щелочных базальтов [Kay & Gast, 1973; Mann, 1983; Furman, 1991].

На сегодня основной гипотезой формирования всего разнообразия вулканитов, представленных в виде повторяющегося петрографического ряда, является гипотеза кристаллизационной дифференциации. Предполагается, что в промежуточной магматической камере происходит постепенное остывания порций первичных расплавов в результате чего, при разделении кристаллов и расплава, за счет различной плотности, состав расплава меняется по фракционному или равновесному пути. При периодическом вскрытии магматической камеры под действием тектонических подвижек происходит излияние порций расплавов разной степени дифференциации. В целом эти последовательные излияния и формируют щелочно-базальтовые серии от примитивных высокомагнезиальных вулканитов до высоко-щелочных вулканитов с высоким содержанием кремнезема. В указанных работах помимо общего представления о генетической связи вулканитов приводятся численные расчеты, подтверждающие это предположение. Общий подход к подобным расчетам состоит в поиске таких долей породообразующих минералов вкрапленников и конечного расплава, отвечающего по составу конечному дифференциату, чтобы суммирование минералов вкрапленников и конечного расплава дало в результате состав исходной породы. Успех расчета доказывает то, что состав исходной породы можно рассматривать как состав примитивного расплава, из которого с помощью фракционирования можно получить расплав соответствующего дифференцированного вулканита. Надо подчеркнуть, что в большинстве работ расчеты проводятся только для двух ближайших членов дифференцированного ряда, а для остальных вулканитов генетические связи остаются под

вопросом. Кроме того существует еще ряд фактов, которые не полностью объясняются процессами кристаллизационной дифференциации.

К таким наблюдениям относится антидромная последовательность извержений, когда вулканы, с более высоким содержанием магния, изливаются после формирования высокодифференцированных толщ. Кроме того часто наблюдается одновременное или близкое излияние расплавов различного состава, например щелочно-базальтового и трахибазальтового. Для островодужных вулканитов это явление достаточно обычно. Одновременно в пределах вулканической постройки могут изливаться андезитовые и базальтовые лавы, или фонолитовые и риолитовые. Соотношение объемов вулканитов различного типа часто не соответствует модели фракционирования, согласно которой доля конечных дифференциатов должна быть во много раз меньше чем начальных, можно например, упомянуть известный «разрыв Дейли». В ряде случаев на островах наиболее дифференцированные вулканиты представлены породам различного типа: высокощелочными фонолитами, трахитами и субщелочными риолитами, кварцевыми трахитами, которые явно нельзя вывести из единого расплава. Таким образом, в настоящий момент, нельзя сказать, что механизмы формирования вулканических серий океанических островов до конца ясны.

Полученные данные по составу пород и минералов вкрапленников в сериях островов Святая Елена, Тристан да Кунья и Гран Канария позволяют установить, насколько составы членов дифференцированных серий соответствуют гипотезе кристаллизационной дифференциации. Ранее в работе [Барсуков и др., 1979] эти расчеты были проведены с использованием усредненных составов пород, во многих расчетах использовались минералы неравновесные с составом основной массы. Несмотря на общий вывод работы, что: «Щелочные серии вулканических пород островов Южной Атлантики формировались в результате процессов фракционной кристаллизационной дифференциации» в серии каждого острова присутствует неудачный расчет для одного из шагов фракционирования. Авторы предполагали, что это связано с использованием состава неравновесных минералов вкрапленников, поэтому была надежда, что при повторном расчете с использованием составов равновесных с расплавами минералов качество расчетов улучшится [Когарко и др., 1984; Когарко и др., 1985; Асавин и др., 1994]. Кроме того при расчетах использовали не усредненные, а реальные составы пород исходных и конечных дифференциатов. Расчет проводился методом наименьших квадратов. Решалась переопределенная система из 8 уравнений, (по числу основных окислов), с количеством неизвестных от 3 до 6 (в зависимости от числа минералов, участвующих в расчете, плюс состав конечного дифференциата). Согласованной системой имеющей решение признавалось та, где сумма среднеквадратичной невязки ($\sum R^2$) была

меньше 1. При этом относительные ошибки определения долей фаз обычно были в пределах 30-50 отн.%. Если невязка возрастала, то происходил быстрый рост ошибок определения, сумма рассчитанных фаз сильно отличалась от 100%. При ошибках определения доли фазы более 100 отн.% найденное решение не имело смысла. Кроме того признавались неправильными расчеты, в которых доли фаз имели отрицательные значения. Всего было проведено более 500 расчетов. К сожалению, большинство расчетов дало отрицательный результат. Не удалось найти решение, удовлетворяющее условию баланса масс между соседними дифференциатами. В таблицах 5.7-5.9 приводится часть из проведенных расчетов с минимальными невязками $\sum R^2$, наиболее близкие к условию баланса масс.

Серия о-ва Гран Канария представлена переходами: анкарамит - щелочной базальт - трахибазальт - фонолит, (кварцевый трахит). На рисунке 5.9 эта схема фракционирования представлена в виде прямоугольников. Графики выполнены в координатах: доля оливина в кумулусе (по вертикальной оси) по отношению к доли остаточного расплава (F, по горизонтальной оси). Ось X и Y реверсивные, то есть чем дальше точки от начала координат, тем большая степень дифференциации необходима на данном шаге. Как видно из таблицы 5.1, не удалось найти решение удовлетворяющее балансу масс. Не удалось изучить образец кварцевого трахита, рассмотренного в работе [Барсуков и др., 1979], но расчеты, которые проведены в данной работе, используя изученные составы, также показали невозможность получения подобного расплава из трахибазальта и щелочного базальта. Вопрос об использовании в расчетах керсутита остается открытым, поскольку в предыдущих главах доказана равновесность клинопироксена с расплавами трахибазальтового состава, а равновесность с расплавом и время кристаллизации керсутита остается пока неопределенной.

Серия о-ва Святая Елена представлена переходами: анкарамит - щелочной базальт - трахибазальт - трахиандезит - фонолит.

Серия о-ва Тристан да Кунья представлена переходами: анкармиты - щелочной базальт - трахибазальт - трахит. Удалось рассчитать переходы анкарамит – трахибазальт; трахибазальт - трахиандезит; трахибазальт - трахит; трахиандезит - трахит; Переход анкарамит - щелочной базальт для большинства пар оказались неудачными. Однако отдельные переходы ТК34-ТК7; ТК41-ТК38 удалось рассчитать.

Основным выводом, сделанным из проведенных расчетов, является вывод о самостоятельности и независимости расплавов анкармитов и щелочного оливинового базальта. Большими невязками в расчетах доказывается, что невозможно получить за счет фракционирования минералов один расплав из другого.

Таблица 5.7 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Гран Канария (F – доля остаточного расплава, ΣR^2 сумма квадратической невязки в расчете).

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						ΣR^2
	исходный.	конечный	F	OI	Cpx	Mgt	Pl	к.п.ш.	
Анкармит – щелочной базальт	12873	12873 om	78.8	12.49	2.77		4.0		0.55
	12873	12873 om	83.11	11.01	4.12				1.34
	12873om	12877	59.76	12.44	19.53	0.24	7.86		2.95
	12873	12877	50.66	25.66	14.53	-3.28	9.17		6.33
	12873	12893	46.1	26.37	16.61	-2.76	9.62		7.4
	12873om	12894	56.18	12.98	22.4	0.53	6.8		4.26
	12880	12894	60.4	25.6	12.11		1.18		1.82
	12880	12894	65.16	26.18	8.54	-1.64	0.58		1.68
	12875	12894	66.58	24.91	8.1				2.69
	12875	12893	61.12	29.44	7.16	-2.63	3.17		2.74
	12880	12893	99.83	8.69	-10.1	1.22			8.91
	12880	12877	105.3	7.44	-12.5	0.22			0.98
	12880	12877	107	7.11	-12.8	0.15	-0.85		0.95
	12885	12893	64.38	17.51	9.67	0	8.31		6.58
	12885	12877	68.03	15.47	5.25	0.39	6.63		8.94
12885om	12877	76.66	5.41	13.34	0.46	1.02		5.03	
12889	12877	75.65	13.36	7.6	-1.08	4.02		4.99	
Анкармит трахибазальт	12873	12879	26.6	29.59	24.15	-1.96	15.25		10.88
	12873	12891	28.21	24.96	27.35	1.68	12.94		8.2
	12873om	12879	36.05	16.07	29.41	1.46	12.8		7.94
	12873om	12891	33.67	16.68	32.18	2.06	12.37		8.08
	12880	12879	74.27	11.98	1.58	2.31	3.2		6.04
	12880	12891	69.35	13.24	7.28	3.55	2.32		6.64
	12885om	12891	42.75	11.03	29.21	3.26	7.37		12.69
	12889	12879	48.39	17.57	19.26	0.45	8.81		10.83
12889	12891	43.28	18.71	23.51	1.23	9.26		12.61	
Щелочн. базальт - Трахибазальт	12893	12879	79.95	0.85	11.37	2.34			1.95
	12893	12891	51.34	-4.03	52.36	2.32	-4.01		2.96
	12893	12879 om	66.07	6.04	16.04	1.22	4.91		4.31
	12893	12879	73.92	3.9	10.91	1.21	4.46		2.45
	12877	12891	65.44	5.64	18.62	3.11	2.63		4.26
	12877	12879	69.8	4.49	13.34	1.95	3.6		4.05
	12877	12879	58.99	-3.87	46.09	1.5	-5.98		1.82
	12894	12879	65.34	-1.19	31.32	1.32	0.72		0.97
	12894	12879	72.54	4.1	9.66	1.58	6.57		2.45
	12894	12879	64.71	-1.19	31.32	1.32	0.72		0.97
	12894	12891	67.49	5.38	15.3	2.79	5.84		3.33
	12894	12891 om	52.88	8.82	17.48	-1.58	15.19		9.57
12894	12879 om	64.82	6.2	14.7	1.59	7.03		4.27	
Трахибазальт Трахиандезит	12891	12891 om	80.1	3.33	4.2	-6.82	12.7		3.9
	12891	12891 om	73.4	-2.14	26.66	-7.1	5.33		0.89
	12879	12879 om	58.6	-0.95	26.76	3.21	7.26		0.79
	12879	12879 om	58.83		24.34	3.29	8.28		0.83
	12879	12879 om	83.49	-2.12	20.61	2.56	-3.63		0.38
	12879	12879 om	93.5	0.51	7.99	1.01	-2.82		0.12
	12879	12879 om	90.98	2.6	6.36	0.11	-0.16		0.52
	12879	12879 om	84.08		15.26	2.72	-1.38		0.59
12879	12879 om	97.42	1.74	2.73	1.31	2.92		0.03	
Трахибазальт - Фонолит	12879 om	12887	41.73	5.78	23.08	0.73	27.93		3.99
	12879 om	12882	17.52		42.96	3.72	17.2	16.69	7.28
	12879 om	12887	48.03	5.02	19.71	2.05	28.11	-5.95	5.79
	12893	12887	19.6		65.59	2.91	9.75	1.17	7.27
	12893	12887	24	-6.6	81.16	2.11	1.98	-2.98	5.37
12879	12887	36.86	7.54	23.83	4	26.63		6.96	

Таблица 5.8 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Святая Елена.

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						ΣR^2
	исходный.	конечный	F	OI	Срх	Mgt	Pl	к.п.ш.	
Анкармит – щелочной Базальт	CE7	CE7om	68.17	18.28	15.82	-3.61	-4.09		0.88
	CE1	CE1om	66.18	20.58	9.16	-1.5	3.02		0.46
	CE1	CE1om	65.8	20.11	7.58		4.7		1.29
	CE1	CE17	68.44	18.4	7.2		6.38		1.59
	CE3	CE10	79.26	17.49	4.78		-1.78		1.96
	CE3	CE13	72.91	15.62	0.96		8.08		2.57
	CE3	CE13	82.07	14.44	0.49	-2.72	1.81		0.13
	CE7	CE2	61.07	24.54	7.35		4.98		10.82
	CE7om	CE17	101.53	2.71	-5.82		6.35		1.34
	CE7om	CE19	-3.88	14.82	51.65		46.41		19.94
	CE9	CE13	18.42	33.88	28.21		20.31		13.16
	CE9	CE17	48.86	28.17	22.55	-4.3	4.28		0.72
CE9	CE17	44.43	27.86	19.58		10.03		8.16	
Анкармит трахибазальт	CE1	CE15b	28.13	29.2	24.78	-2.78	17.4		3.64
	CE1	CE15e	30.74	26.94	25.46	-2.48	15.4		3.92
	CE3	CE15b	42.57	23.37	14.52	-0.6	16.42		3.33
	CE3	CE14	44.35	13.83	37.12		4.12		0.67
	CE3	CE14	44.85	13.34	39.63	-0.88	2.17		0.42
	CE7	CE14	63.36	26.43	29.21	-9.22	-4.85		2.1
	CE7	CE15a	30.87	30.27	27.85	0.95	46.61		1.49
	CE7	CE15b	30.87	30.27	27.85	-5.45	11.1		1.49
	CE7	CE15e	33.42	27.87	28.66	-5.11	9.08		2.14
	CE7om	CE18a	56.85	9.31	28.48		9.79		5.16
	CE9	CE14	22.06	21.28	71.67	-5.52	-6.8		14
	CE9	CE15b	18.55	35.76	34.16	-4.91	14.17		3.06
Щелочн. базальт - Трахибазальт	CE2	CE15b	41.88	8.37	26.98	22.56			2.12
	CE2	CE18a	59.86	-3.33	47.04	0.32			6.40
	CE2	CE2om	88.11	2.58	7.24		5.54		0.24
	CE10	CE10om	90.72	-0.36	2.16	-0.12	7.2		2.72
	CE10	CE14	62.78	5.01	12.03	18.89			7.13
	CE10om	CE18a	71.8	-4.17	37.63	-0.01	-4.75		0.33
	CE17	CE15a	39.83	14.78	21.85	20.5			5.3
	CE19	CE18a	39.35	-3.03	58.42	7.94			3.0
	CE13	CE15b	55.13	11.03	18.77	13.81			6.8
	CE13	CE15e	53.28		42.56	2.53	3.87		3.42
CE19	CE15d	21.66	-2.5	70.17	13.92			6.44	
Трахибазальт Т Трахиандезит Т	CE15a	CE15d	87.79		12.47		0.93		1.81
	CE15a	CE15d	89.04	-1.68	17.32	-0.98	-2.9		1.42
	CE15a	CE15e	103.13		-9.88	1.69	2.92		17.4
	CE15a	CE15g	89.4		12.57	-0.32	-0.47		1.99
	CE15a	CE15g	89.4		12.57	-0.32	-0.47		1.99
	CE16	CE15e	97.8		-3.86	0.19	3.43		7.26
	CE16	CE15e	99.23	-6.19	9.09	-0.26	-3.93		5.58
	CE15b	CE15d	87.79		12.47		0.93		1.81
Трахибазальт Т - ФОНОЛИТ	CE15b	CE5om	15.48	27.2	11.46	8.16	42.17		4.53
	CE15b	CE6	30.16		22.07	11.73	13.54	23.98	3.2
	CE16	CE6	51.23		29.26	8.25	14.16		9.72
	CE18a	CE11	42.18		35.18	5.2	17.7		2.74
	CE14	CE6	-21.51		31.34	11.25	13.56	64.03	5.16
	CE15a	CE11	107.02		20.58	5.78	10.55	-42.06	0.71
CE15b	CE11	108.48	1.16	18.11	5.72	11.49	-42.74	0.63	

Трахиандези т - Фонолит	CE15b	CE12	113.6	-0.57	19.2	2.52	1.49	-34.01	0.34
	CE15d	CE11	65.97		9.14	11.1	13.85		2.6
	CE15e	CE11	-95.63		36.83	16.75	14.09	128.32	6.78
	CE15e	CE6	-65.92		35.84	13.09	11.53	103.74	6.35
	CE15g	CE11	-7.72		16.03	49.14	61.21	55.96	0.53
	CE15g	CE6	-23.71		11.35	15.87	15.89	77.4	3.28

Таблица 5.9 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Тристан да Кунья

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						ΣR^2
	исходный.	конечный	F	OI	Срх	Mgt	Pl	к.п.ш.	
Анкармит – Анкармитобазальт	TK46	TK46om	61.34	17.67	21.1		-2.17		1.75
	TK3	TK3om	65.94	10.66	6.94	2.3	12.69		2.24
	TK34	TK34om	58.52	13.68	16.42	2.87	8.97		1.53
	TK34	TK40	58.89	4.15	26.38	6.66	4.34		0.28
	TK46	TK40	41.51	17.51	31.49	4.32	2.77		1.42
	TK46	TK40	53.07	9.05	33.98	-3.24	6.21		0.45
	TK46	TK11	75.73	12.72	18.94	-1.97	-7.14		0.63
	TK46	TK41	60.09	16.55	18.4	1.01	3.46		0.78
	TK3	TK11	111.61	-0.74	-2.96	-2.18	-6.09		0.76
	TK3	TK41	71.86	3.83	14.36	2.71	9.52		1.80
	TK40	TK40om	88.48	9.35	-1.37		3.86		0.73
	TK40	TK40om	86.08	9.33	-2.07	2	6.15		0.15
	TK11	TK11om	66.1	9.09	7.32	4.96	13.71		1.58
	TK41	TK41om	85.04	2.84	12.85	2.06	-2.02		3.1
Анкармит – щелочной базальт	TK3	TK45	53.84	1.71	42.11	3.75	0.33		2.65
	TK3	TK38	55.33	8	16.93	7.87	13.65		1.42
	TK11	TK38	48.54	7.63	18.13	9.17	18.01		1.27
	TK11	TK7	60.91	8.88	2.81	5.31	21.08		5.77
	TK11	TK8	54.07	7.28	14.69	7.74	18.32		1.84
	TK34	TK45	40.81	2.97	59.6	2.51	-3.16		6.46
	TK34	TK7	50.27	3.27	44.9	1.42	1.58		0.3
	TK34	TK8	47.49	14.61	19.82	4.03	15.42		3.64
	TK34	TK13	-5.37	12.24	51.05	8.84	41.13		2.5
	TK40	TK38	81.28	9.37	-0.82	1.76	10.87		3.53
	TK40	TK8	88.53	9.18	-7.95	0.23	13.26		8.18
	TK40om	TK8	103.28	-0.22	-7.17	-1.96	8.31		12.72
	TK41	TK38	64.79	3.03	21.84	6.42	3.81		0.22
	TK41om	TK38	58.26	-4.27	45.97	1.09	-0.19		7.04
	TK41	TK13	62.65	-3.87	44.87	0.08	-4.96		1.76
	TK41	TK35	75.43	-0.54	27.55	1.57	-2.65		3.19
	TK41	TK45	78.75	-0.42	21.33	4.61	-6.4		0.58
	TK41	TK45	69.91	1.71	21.33	5.46			1.23
	TK46	TK38	44.74	14	32.76	6.97	1.95		0.35
	TK46	TK8	40.15	9.9	58	1.36	-6.63		13.56
TK46om	TK8	68.36	-2.05	31.01	1.23	4.38		7.81	
TK46	TK45	47.33	13.19	32.3	6.42			0.9	
Анкармит трахибазальт	TK11	TK2	49.42	7.63	18.63	9.04	16.6		1.41
	TK11	TK9	37.1	8.73	23.21	11.41	19.5		2.45
	TK40	TK33	75.29	10	2.41	3.31	9.91		0.94
	TK40	TK42	80	9.46		2.88	8.09		0.13
	TK40	TK42	80.5	9.73	-0.9	2.84	8.25		0.11
	TK41	TK33	57.43	3.61	25.61	7.89	4.12		1.95
	TK41	TK33	43.36	-1.45	59.43	3.48	-3.98		7.48
	TK41	TK9	48.69	4.6	28.86	9.45	6.24		3.88
	TK40	TK2	84.24	9.68	-1.24	1.33	8.29		2.4
TK40	TK9	65.5	11	6.43	5.27	11.61		0.9	
	TK13	TK33	68.5	2.03	22.18	7.65	2.21		4.15
	TK13	TK9	60.04	2.87	25.74	9.41	3.49		3.16
	TK13	TK13om	120.83	11.27	-33.53	0.89	1.68		3.22

Таблица 5.9 Окончание.

Щелочн. базальт - Трахибазальт	TK13	TK2	80.88	4.49	13.55	4.18	1.17		15.14
	TK13	TK4	73.99	5.5	18.49	3.82	1.75		13.15
	TK35	TK35om	81.43	-0.87	22.76	1.35	-5.03		5.79
	TK35	TK4	64.02	0.31	35.99	1.18	-2.08		4.21
	TK38	TK2	102.2	0.07	0.84	-0.31	-3.01		0.24
	TK38	TK2	98.36	1.04	0.45	0.04			0.43
	TK38	TK33	89.36	0.82	5.57	2.22	0.16		2.11
	TK38	TK42	89.7	-0.71	10.27	1.15	-2.43		4.68
	TK38	TK9	76.26	2.31	10.5	4.61	3.17		5.45
	TK38	TK12	72.79	-2.49	25.75	0.9	0.02		5.42
	TK7	TK2	74.1	1.59	23.15	6.03	-1.29		5.82
	TK7	TK33	67.02	1.75	26.18	7.72	-0.31		3.29
	TK7	TK9	59.13	2.5	29.6	9.42	0.7		1.64
	TK8	TK1	31.86	-2.95	58.32	5.8	3.83		9.25
	TK8	TK2	84.58	-0.73	18.96	1.26	-4.83		2.02
	TK8	TK9	55.52	-1.35	42.43	5.59	-2.42		8.39
	TK8	TK8om	60.45	-3.26	45.1	1.02	-5.7		8.00
TK8	TK1	31.86	-2.95	58.32	5.8	3.83		9.25	
Трахибазальт Трахиандезит	TK10	TK1	59.81	3.34	6.37	7.54	19.31		7.61
	TK10	TK49	88.62		7.37	2.65	1.21		6.65
	TK12	TK1	54.61	5.81	12.75	6.84	18.09		5.47
	TK12	TK49	83.72		15	4.07	-1.43		6.55
	TK12	TK50	66.78	1.72	17.1	6.62	8.68		4.9
	TK2	TK49	68.88	0.99	15.62	6	5.87		4.4
	TK2	TK50	54.79	2.79	16.93	8.09	14.05		2.9
	TK2	TK1	45.83	3.83	14.84	9.78	20.45		7.26
	TK22	TK1	48.36	7.11	13.41	8.08	19.72		1.02
	TK22	TK49	75.51	1.12	15.61	5.88	1.93		1.35
	TK22	TK50	59.8	3.15	17.06	8.17	11.09		0.47
	TK23	TK49	91.03	2.22	1.78	2.6	1.76		4.75
	TK23	TK50	74.46	4.09	4.44	5.24	11.23		1.89
	TK33	TK49	79.8	1.06	11.84	3.83	3.03		1.57
	TK33	TK49	79.45		12.68	4.03	2.67		1.68
	TK33	TK50	65.08	2.67	14.29	6.15	11.42		0.78
	TK4	TK49	99.73	-3.09	13.98	4.68	-3.94	-13.98	0.021
	TK4	TK49	74.29		13.64	6.3	4.32		0.64
	TK4	TK49	73.74	-1.66	14.95	6.62	3.76		0.36
	TK42	TK1	48.36	3.36	14.84	8.43	19.84		2.74
TK42	TK49	75.4	0.63	15.58	4.22	4.08		0.67	
TK42	TK50	61.1	2.1	18.09	6.43	12.21		1.82	
TK9	TK49	90.57		6.78	1.51	1.65		0.27	
TK9	TK49	72.96		11.13	4.49	10.73		0.77	
TK9	TK50	72.49	1	10.25	0.8	11.4		1.54	
Трахибазальт - Трахит	TK12	TK14om	46.02	3.1	20.47	9.93	22.55		10.08
	TK12	TK15	48.78	2.16	22.01	9.8	17.09		9.77
	TK12	TK19	60.22	1.92	19.31	7.66	11.49		5.07
	TK22	TK14om	41.81	4.19	20.07	11.18	21.23		1.58
	TK22	TK15	46.74	3.11	22.61	10.95	16.53		0.89
	TK22	TK19	54.01	3.31	19.04	9.1	13.55		0.29
	TK4	TK14om	41.68	1.13	20.17	11.74	22.07		2.82
	TK4	TK15	86.8	-1.25	24.69	11.06	12.11	-37.16	1.34
TK4	TK19	49.36	0.34	19.03	9.9	15.28	3.3	0.97	
TK4	TK19	54.08		19.38	9.7	14.13		1.01	
Трахиандезит - Трахит	TK49	TK14om	55.06	4.17	5.91	6.99	25.82		2.57
	TK49	TK15	58.5	2.93	8.01	6.83	21.29		1.64
	TK49	TK19	70.9	3.06	4.57	4.26	15.87		1.41
	TK50	TK14om	69.43	1.89	5.04	4.99	17.35		7.21
	TK50	TK15	74.28	1.09	6.95	4.67	12.03		4.9
	TK50	TK19	90.38		3.62	1.58	3.95		0.08
TK50	TK19	94.37	0.18	3.42	1.35	3.31	-2.98	0.05	

Надо отметить, что из известных опубликованных работ по моделированию кристаллизационной дифференциации при формировании вулканических серий расчет высокомагнезиальных ($>7-8\%$ MgO) пород выполнен только в ограниченном числе публикаций [Zielinski & Frey, 1970, Clague et al., 1980, Flower, 1973, Le Roex et al., 1990, Kawabata & Hanyu, 2005].

Все расчеты имеют большие невязки, доля магнетита невелика и обычно отрицательна. Исключением является переход CE3-CE14 анкармит - трахибазальт. Удачных расчетов, доказывающих связь пикритовых и анкармитовых расплавов со щелочными базальтами, в этих работах не приведено. В этой связи авторы рассматривают анкармитовые расплавы как самостоятельные продукты частичного плавления мантии, отличающиеся от базанитовых и щелочно-базальтовых магм по степени и условиям выплавления из мантийного субстрата. На Рис.5.12 видно, что интервал содержаний нормативного нефелина в однотипных расплавах может меняться весьма существенно, что нельзя объяснить процессами кристаллизационной дифференциации.

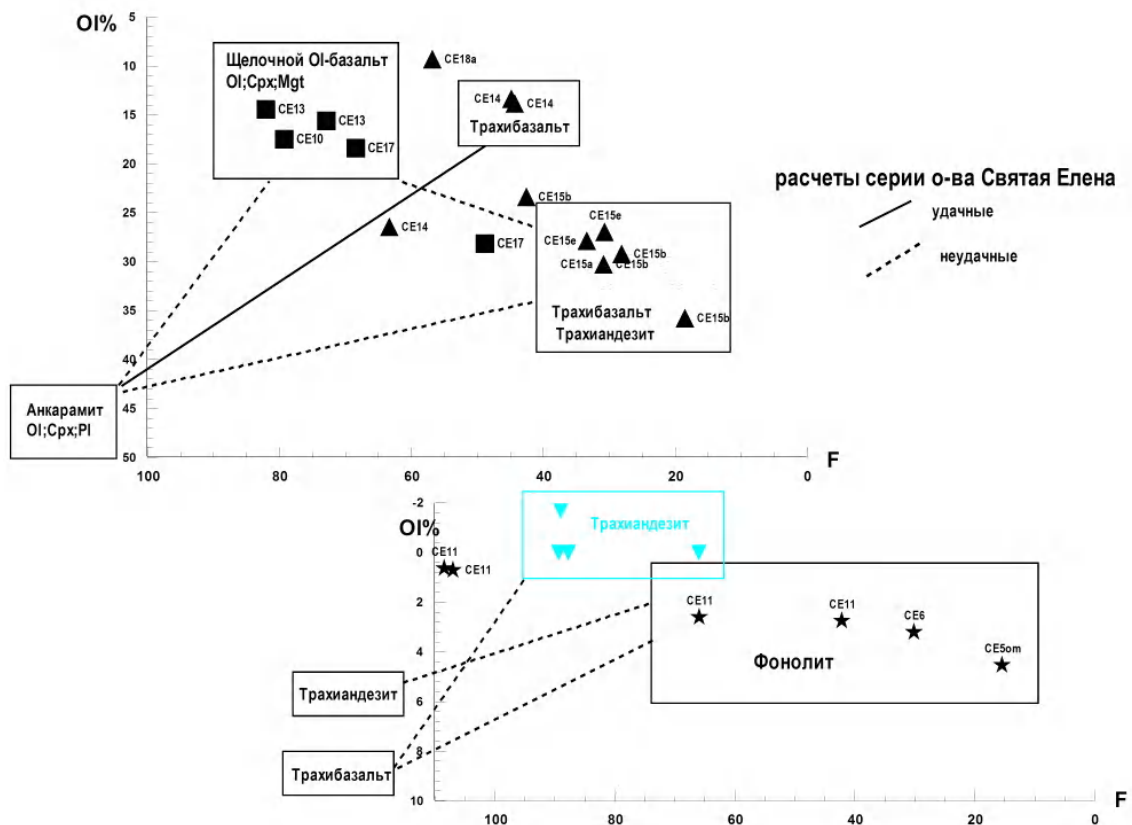


Рисунок 5.9. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Святая Елена (F - доля остаточного расплава в расчете, O1% - доля оливина в расчете. Оси для обоих параметров инвертированы для наглядности).

Имеющиеся у нас анализы показывают, что в сериях о-вов Гран Канария и Святая Елена в щелочных базальтах доля нормативного нефелина падает при одновременном снижении содержания магния. Это обстоятельство и близость составов по макрокомпонентам и приводит к неудаче при попытке вывести составы щелочных базальтов из анкарармитов (см. расчеты в табл. 5.7-5.8). Более дифференцированные разности трахибазальтов и трахиандезитов (гаваитов) также в основном не удастся связать с анкарармитовыми расплавами. Только в серии о-ва Святая Елена удалось провести удачный расчет на этом шаге фракционирования.

В тоже время литературные данные говорят, что дифференциация базанитовых высокомагнезиальных расплавов способна сформировать высоко щелочные дифференцированные расплавы: гавайиты, муджиериты и фонолиты [Ellis, 1976; Price & Chappell, 1975; Fitton & Hughes, 1977; Garcia et al., 1986; Le Roex et al., 1990; Wilkinson & Hensel, 1991; Kyle et al., 1992; Maaloe et al., 1992; Panter et al., 1997; Legendre et al., 2005].

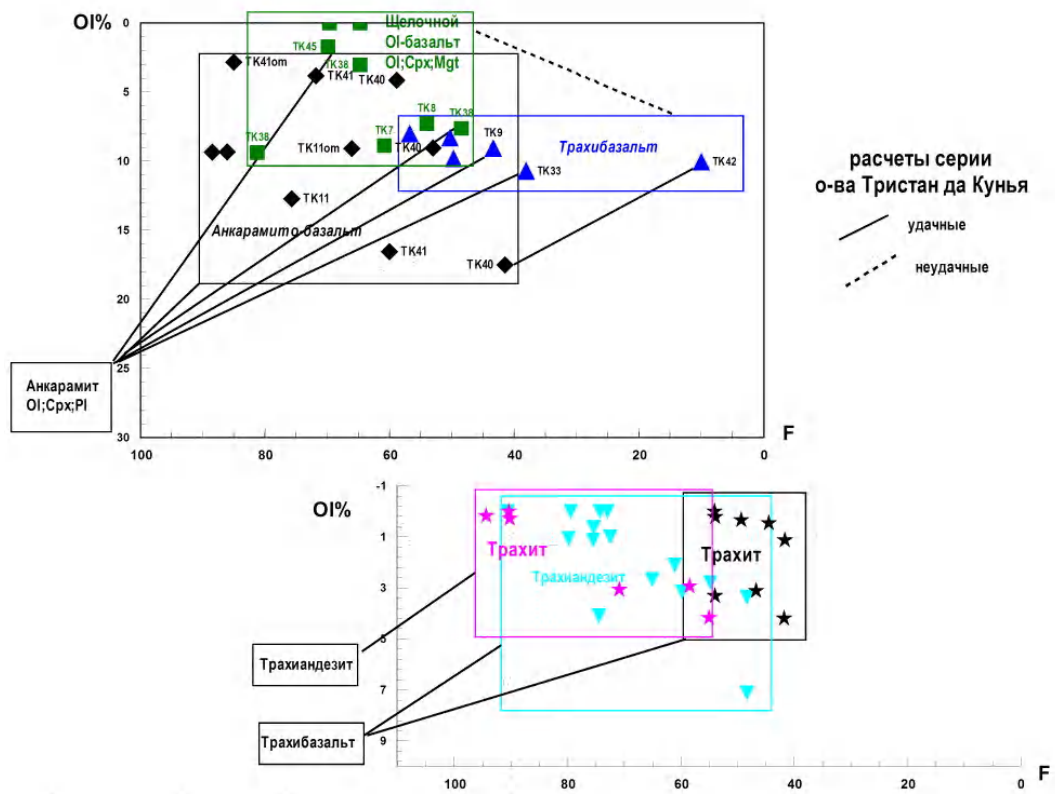


Рисунок 5.10. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Тристан да Кунья. (значения осей аналогичны Рис.5.9)

Большинство моделей рассматривает фракционирование базанитового расплава как высокобарный процесс с участием флюидной фазы и появлением на ликвидусе амфибола.

Однако для формирования фонолитового расплава даже и эти модели не всегда решают задачу. В ряде моделей для формирования фонолитов привлекаются процессы гибридизма и смешения расплавов [Wedepohl et al., 1994; Ulrich et al., 2000; Irving & Green, 2008; Lucassen et al., 2013]. Исследование конечных дифференциатов – фонолитов, трахифонолитов выявило что, несмотря на эвтектический характер расплавов, существует несколько способов их образования, которые отражаются на редкометальном и изотопном составе конкретных пород. Из щелочного оливинового базальта не удалось получить промежуточные дифференциаты: трахибазальт и трахиандезит. На этом этапе фракционирования формируются весьма близкие по составу породы, что доказывается при расчетах большими значениями F

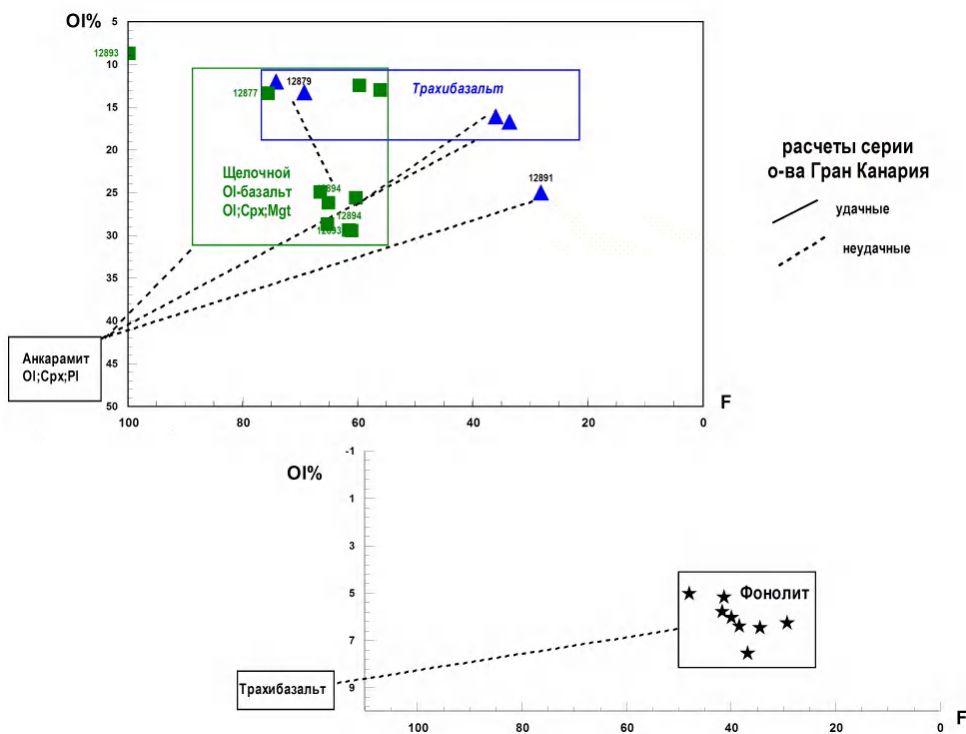


Рисунок 5.11. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Гран Канария. (значения осей аналогичны Рис.5.9.)

Образование трахибазальтов и трахиандезитов связано, по-видимому, с эволюцией анкармитовых расплавов, а не щелочных базальтов. Об этом свидетельствуют удачные расчеты в серии о-ва Тристан да Кунья и Святая Елена. Щелочной оливин-базальтовый расплав является тупиковой веткой, близкой к псевдо эвтектике ОI-Срх-Pl-Mgt.

Связать фонолитовые расплавы с щелочно-базальтовым расплавом в модельных расчетах не удалось большинству исследователей. Эффект увеличения содержания нормативного нефелина в расплаве за счет плагиоклазового эффекта или пироксенового слишком незначителен, например, в

работе [Ellis, 1976] показано, что увеличение на 1% содержания нормативного нефелина требует 20% отсадки клинопироксена.

Хотя здесь и не удалось связать трахитовые расплавы с фракционированием щелочно-базальтового расплава, возможность формирования более кислых, трахитовых расплавов остается реальной. Хотя на этом этапе, скорее всего, будут сформированы промежуточные разности с более низким содержанием магния. По существу в рассмотренных работах, численно моделирующих фракционирование в щелочно-базальтовом расплаве, доказательств формирования из него трахитовых расплавов не приводится.

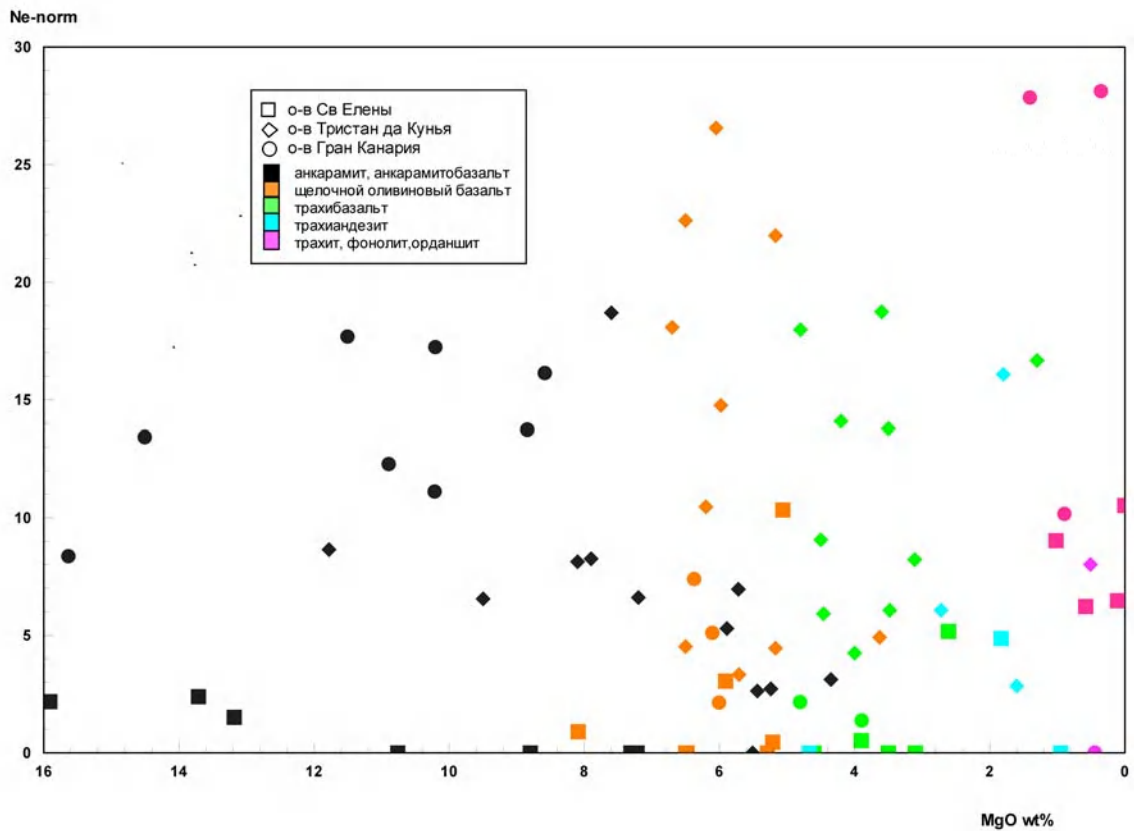


Рисунок 5.12. Вариации нормативного нефелина в вулканитах островных серий.

Высоко кремнезёмистые трахитовые расплавы удалось получить из трахибазальтов и трахиандезитов для серии о-ва Тристан да Кунья. В то время как высоко щелочные фонолитовые и орданшитовые расплавы не удастся вывести из промежуточных членов вулканической серии.

Подводя итоги данного раздела, можно еще раз повторить полученные выводы:

1. Проведенное численное моделирование процессов кристаллизационной дифференциации щелочно-базальтовых вулканических серий океанических островов показало, что вулканиты нельзя объединить единым процессом из одного первичного расплава. Существовало, по крайне

мере, три независимых типа первичных магм – анкармит-пикритовый, щелочно-оливин-базальтовый и базанитовый.

2. Промежуточные члены серий – трахибазальты и трахиандезиты могут быть сформированы за счет дифференциации анкармит-пикритовых первичных расплавов.

3. Конечные высокощелочные расплавы – фонолиты, трахифонолиты, орданшиты не связаны с высокомагнезиальными субщелочными магмами, а могли сформироваться только из базанитовых расплавов с высоким содержанием нормативного нефелина.

Сделанные выводы приводят к модели множественных, мульти-расплавных источников магматизма. При формировании вулканической структуры океанических островов одновременно существовали разные, активные, независимые источники расплавов, вероятно расположенные на разных глубинах и генерирующие первичные магмы различной щелочности.

5.5. Модели фракционирования редких элементов в островных сериях

Расчет поведения редких элементов при формировании последовательных вулканических дифференциатов широко используется (в том числе и автором [Когарко и др., 1984; Когарко и др., 1985; Волюнец и др., 1990, Асавин и др., 1994]) при построении численных моделей формирования вулканических серий. Основным уравнением для расчета поведения редкого элемента является уравнение Рэлея:

$$C_i = C_0 * F^{(K_{\text{комб}} - 1)} \quad (5.3)$$

Где: C_i и C_0 - концентрации редкого элемента в дифференциате и исходном расплаве соответственно; F – степень фракционирования; $K_{\text{комб}}$ - комбинированный коэффициент редкого элемента, рассчитываемый, как сумма произведений долей минералов в кумулате на величину их K_r . Поскольку удалось измерить K_r основных минералов почти для каждого члена дифференцированного ряда, то выполненные расчеты смогут учитывать вариации K_r на каждом этапе эволюции. Для расчета использовались модели серии острова Тристан да Кунья. Для этой серии получены удовлетворительные результатов по макрокомпонентам на большинстве этапов фракционирования. При расчетах ограничивались 11 элементами: Sr, Ba, V, Cu, Cr, Ni, Co, Sc, Zr, Hf, Nb, Ta. Эти элементы относятся к разным геохимическим группам и поэтому дают принципиальное представление о поведении всех остальных редких элементов при фракционировании расплавов. Рассчитывали отношение концентрации, измеренной в конечном дифференциате, к расчетной концентрации на каждом этапе фракционирования. Чем ближе полученное отношение к единице, тем лучше соответствие расчетной модели и реального

распределения. При значениях отношения >1 расчетные Кр недостаточно велики. В этом случае, при небольших отклонениях, разница может быть объяснена фракционным типом дифференциации. При небольших отклонениях в отрицательную сторону (отношение <1), можно предполагать слишком высокие Кр в модели. Возможно, участие во фракционировании акцессорной фазы с высокими Кр данного элемента. Значительные расхождения свидетельствуют либо о неадекватности расчетной модели, либо о несоответствии поведения данного элемента процессу кристаллизационной дифференциации.

На рисунке 5.13. представлен расчет, выполненный для перехода анкарамит –анкарамит-базальт и анкарамит-базальт – щелочной оливиновый базальт.

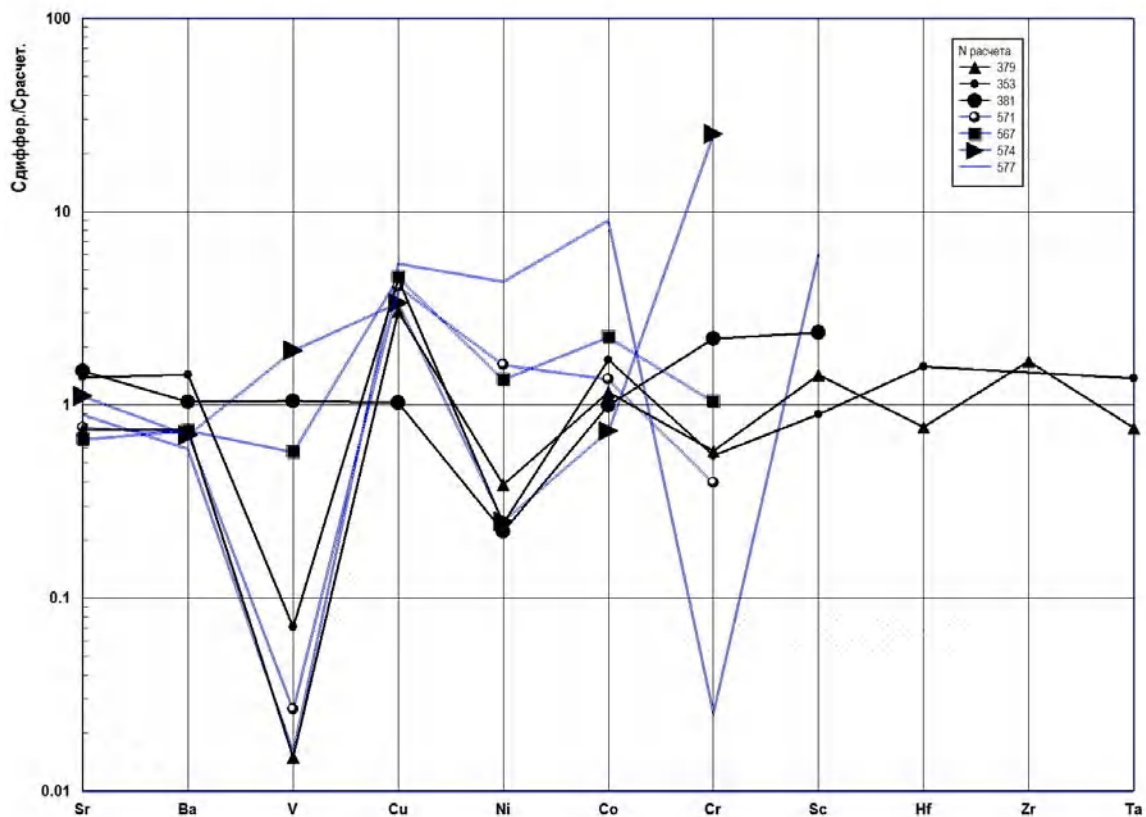


Рисунок 5.13. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии - переход анкарамит –анкарамит-базальт. Синие линии – анкарамит-базальт – щелочной оливиновый базальт.

Наибольшие отклонения в расчетах наблюдается для V, Ni, Cr. По остальным компонентам для перехода анкарамит-анкарамит-базальт отклонения от реального содержания расчетных величин меняются от 2 до 0.6. Это означает, что в пределах выявленной вариативности, под влиянием температурной зависимости, для величин Кр на ранних стадиях развития пикритовых магм возможны значительные вариации содержаний редких элементов в их дифференциатах.

Именно этим можно объяснить стабильные отклонения от 1 при расчетах фракционирования Ni и Sr. Причина сильных отклонений для Cu не понятны. Вряд ли их можно связать с появлением сульфидной фазы (см. Главу 2). Данных по Cr мало, и вопрос нуждается в дальнейшем исследовании. Важно подчеркнуть, что для большинства элементов расчет перехода - анкарамитобазальт – щелочной оливиновый базальт, выявил большие несоответствия (см. синие линии на Рис.5.13.). Это подтверждает малую реалистичность выведения расплава щелочного оливинового базальта из анкарамитового расплава, несмотря на успех расчетов модели по макрокомпонентам.

Вопрос о причинах значительных отклонений в расчетах содержаний V от реальности, также пока не может быть решен, из-за недостаточности данных по величинам Cr этого элемента. Ряд работ по распределению ванадия [Toplis & Corgne, 2002; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2006; Karner et al., 2007; Karner et al., 2007a; Mallmann & O'Neill, 2009] в оливине и пироксене указывает на значительную зависимость величин Cr этого элемента от окислительно-восстановительных условий в расплаве, а, следовательно, и на возможность значительных локальных вариаций величин Cr при фракционировании.

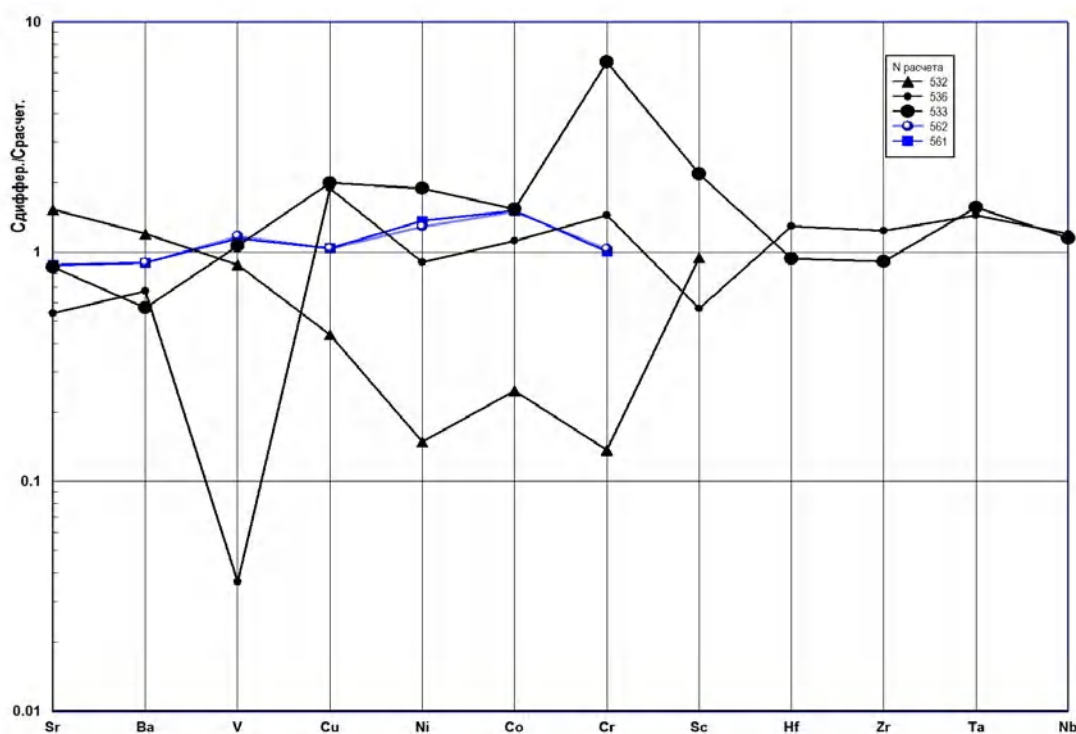


Рисунок 5.14. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии –переход анкарамит-базальт - трахибазальт. Синие линии – анкарамит-базальт – трахиандезит.

Возможно, именно эту причину следует рассматривать как объяснение несоответствия расчетов с наблюдаемыми содержаниями.

Расчет фракционирования редких элементов на переходе анкарамитбазальт –трахиандезит является наиболее удачным из проведенных расчетов (Рис.5.6. синие линии).

Неплохие совпадения были получены и при расчете перехода анкарамитбазальт – трахибазальт, за исключением отклонений для V в расчете ТК40-ТК9 (№536) и Sr, Ni, Co, Cr в расчете ТК40-ТК42 (№532). Модели с получением трахитового расплава из трахиандезитового (черные линии на Рис. 5.7.) или из трахибазальтового (синие линии Рис. 5.15.) также показали проблемы с расчетом V и Cr. В целом модели образования трахитов из трахиандезитов дали очень хорошую сходимость расчетов с природными данными. Для моделей с трахибазальтами результаты намного хуже. Расчет №498, вообще, доказывает нереальность модели, построенной по макрокомпонентам.

Подводя итог проведенным расчетам, можно привести сводную таблицу расчетных отношений парных редких элементов (Табл.5.10). В таблице серым цветом выделены расчеты, которые рассматриваются как мало реалистичные, с большим отклонением от природных значений. Интересно отметить, что расчеты показывают значительное изменение величин парных реперных отношений.

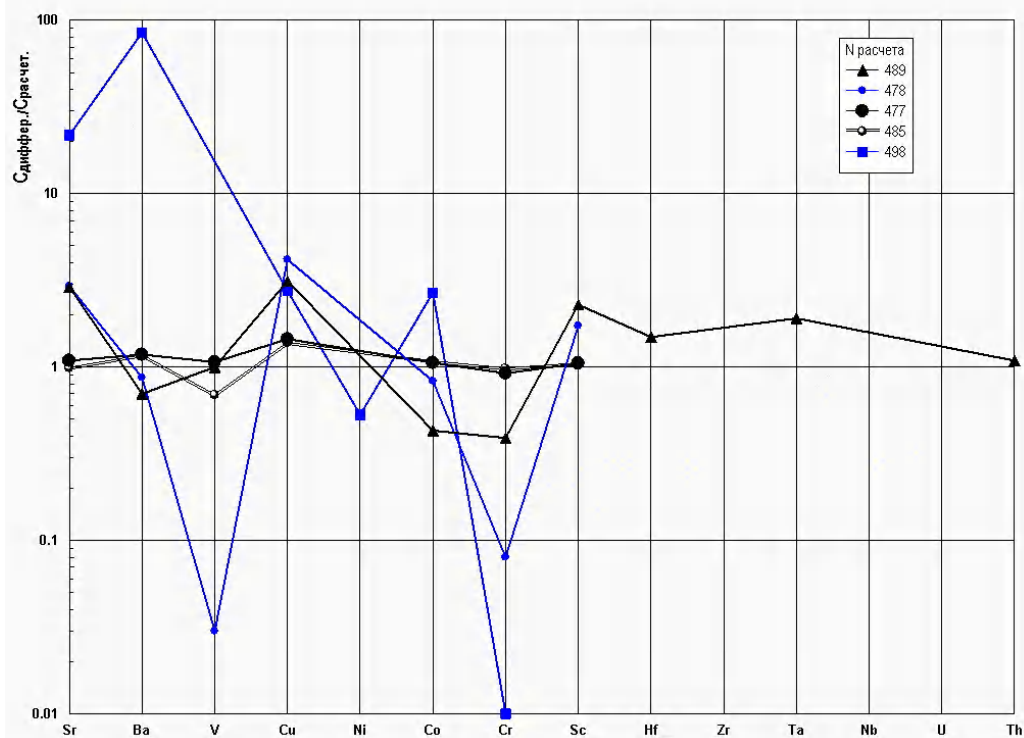


Рисунок 5.15. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии – переход трахиандезит - трахит. Синие линии – трахибазальт – трахит.

Таблица 5.10. Расчетные отношения редких элементов в дифференцированных расплавах (серым фоном выделены расчеты, несовпадающие с природными содержаниями).

Порода	Обр.	№ расч.	Sr/Ba	Zr/Hf	Nb/Ta	Th/U	Ni/Co
Анкарамито-базальт	TK40	353	2.01				0.36
Анкарамито-базальт	TK40	379	2.06	124		6.39	0.83
Анкарамито-базальт	TK41	381	1.72				0.37
Щелочной ОI базальт	TK38	574	1.80				0.54
Щелочной ОI базальт	TK45	577	1.96				1.03
Щелочной ОI базальт	TK38	571	1.20				1.88
Щелочной ОI базальт	TK38	567	1.02				0.95
Трахибазальт	CE14	596	1.37	74.	15.79	5.41	1.84
Трахибазальт	TK42	532	1.52				1.00
Трахибазальт	TK9	536	1.23	59.	10.68		1.80
Трахибазальт	TK33	533	1.73	58	10.72		1.23
Трахибазальт	TK2	562	1.13				1.43
Трахибазальт	TK2	561	1.13				1.51
Трахиандезит	TK49	504	1.40				1.14
Трахиандезит	TK49	516	1.55	66			2.19
Трахиандезит	TK49	519	1.38	65	12.71		1.40
Трахит	TK15	498	0.73				0.27
Трахит	TK19	478	1.17				0.79
Трахит	TK19	485	0.29				0.00
Трахит	TK19	489	1.44	109	9.02	5.70	1.03
Трахит	TK19	477	0.32				0.00

Растут значения Zr/Hf, Th/U относительно мантийного и снижаются Nb/Ta, Ni/Co отношения. Таким образом, даже незначительные различия в величинах Kr парных редких элементов, могут привести к наблюдаемой в пределах вулканической серии дисперсии величин реперных отношений редких элементов. Причем значительные отклонения от мантийных значений могут наблюдаться на каждом из этапов фракционирования магматической системы. Сильные вариации Kr Ni и Co в оливине на начальных высокотемпературных этапах могут привести к значительным изменениям Ni/Co отношения - 0.36-1.88.

5.6 Заключение

Исследование вариаций Kr в процессах эволюции щелочных магм было бы неполным, если бы оно ограничилось только расплавами близкими к первичным мантийным выплавкам. Поэтому в последней главе данной работы были рассмотрены расплавы, относящиеся к последним стадиям развития магматической системы – фонолитам, трахитам и луювритам. Несмотря на большое количество данных, опубликованных по теме: «распределение редких элементов в равновесиях расплав – минерал», остается еще много неясных вопросов. Небольшое количество измерений Kr,

выполненных для пироксенов, и анализ литературных данных позволило сделать некоторые заключения о закономерностях изменения Кр в расплавах данного типа.

Основным фактором, которые воздействует на величину Кр пироксенов, на заключительных этапах развития щелочных магматических систем является существенное возрастание щелочности расплава. При этом при относительно небольшом изменении температур (около 50 градусов), щелочность расплава может измениться очень сильно. Возникают агпаитовые расплавы. За счет накопления флюидных компонентов меняется фазовый состав системы. Кристаллизуются флюидсодержащие минералы - амфибол, содалит. Появляется возможность эволюции расплава в разных направлениях, в зависимости от изменения положения фазовых полей в пространстве фазовой диаграммы состояния магматической системы. На островных сериях наблюдается два тренда. Первый отвечает сильному возрастанию содержания кремнезема в расплаве, и относительно небольшому накоплению щелочей, это соответствует формированию риолитов, дацитов и кварцевых трахитов. Второй тренд характеризуется значительным накоплением щелочей, формированием агпаитовых расплавов. В первом варианте значения Кр минералов в расплавах сильно возрастают, что приводит к значительному рассеянию редких элементов на магматической стадии. Во втором случае, напротив, Кр большинства ведущих минералов падают, возникает эффект «взрывного» накопления редких литофильных и редкоземельных элементов в остаточных расплавах. Причем дальнейшая эволюция с формированием агпаитовых порций расплава продолжает усиливать эффект уменьшения Кр. Именно этот эффект приводит в конечном итоге к концентрированию редких элементов в щелочных расплавах и к формированию рудных месторождений связанных со щелочными интрузиями. Экспериментально этот эффект доказан, на примере редкоземельных элементов, Ю.А. Балашовым и Л.Д. Кригманом в ликвирующих системах [Балашов & Кригман, 1975]. Независимо он рассмотрен в многочисленных более поздних работах в отношении других редких элементов [Ray et al., 1983; Nielsen, 1985; Kohn et al., 1990; O'Neill & Eggins, 2002; Mysen, 2004].

Возрастание щелочности расплава приводит к существенному изменению состава пироксена. В нем возрастает доля щелочных минералов, значительно меняется кристаллохимическая структура, в пироксенах из агпаитовых расплавах появляется возможность изоморфизма тяжелых редкоземельных элементов с железом. Это удалось доказать ряду авторов на основе расчета величин Кр по модели Вуда-Бланди [Olin, 2007; Olin & Wolff, 2010; Olin & Wolff, 2012]. Расчеты по аналогичной модели Кр пироксенов из фонолитов и люаврита подтверждают эти выводы. Расчеты энергии изоморфного вхождения редкоземельных элементов показывают, что структуры щелочных пироксенов более благоприятны для изоморфизма HTR, чем LTR. Вследствие этого Кр

HTR намного больше Kp LTR. В щелочных пироксенах также значительно отличаются Kp и для других парных редких элементов Zr и Hf, Nb и Ta, Th и U. Все это может привести к существенному изменению соответствующих реперных отношений редких литофильных элементов.

Для количественной оценки влияния выявленных факторов вариаций Kp на фракционирование редких элементов были проведены расчеты процессов фракционирования первичных расплавов островных вулканических серий. Построенные по макрокомпонентам модели различных этапов фракционирования выявили несостоятельность гипотезы формирования всех членов дифференцированного ряда из единого анкарамитового расплава. Расчеты доказывают самостоятельность по крайней мере нескольких типов расплавов: щелочного оливин-базальтового расплава, анкарамитового и фонолитового. Трахибазальтовые и трахиандезитовые расплавы напрямую связываются с фракционированием анкарамито-базальтовых расплавов. Наилучшие результаты в расчетах получены для серии о-ва Тристан да Кунья. Наибольшее число расчетов для этой серии дало положительные результаты. Расчеты фракционирования для 11 редких элементов проведены в серии о-ва Тристан да Кунья. Это позволило на количественном уровне проследить за влиянием вариаций Kp на концентрирование и рассеяние редких элементов. Для большинства стадий фракционирования с рассчитанными по макрокомпонентам моделями удалось получить достаточно точное совпадение расчетных и измеренных концентраций. Не удалось добиться совпадения в расчетах V, Ni, Cu, Cr. Для ванадия разница составляет порядок величин и, по-видимому, объясняется сильной зависимостью Kp от окислительных условий в расплаве. Отклонения в расчетах Ni интерпретируются как следствие больших вариаций Kp оливина в ультраосновных расплавах начальных этапов эволюции. Широкий температурный интервал кристаллизации оливина в ультраосновных расплавах – пикритах, приводит к значительным вариациям Kp оливина для Ni и в меньшей степени для других элементов (см. глава 1). Причины расхождения расчетных концентраций хрома и меди от наблюдаемых содержаний объяснить сложнее. Скорее всего, на данном уровне изученности, для этих элементов не удалось получить достаточно надежных данных о величине их Kp.

В целом можно рассматривать полученные отклонение расчетных содержаний от реальных в интервале 0.7-2, как результат широких вариаций Kp в расплавах средних этапов фракционирования. По существу расчеты объясняют причины возникновения широкого интервала концентраций в вулканиках близкой петрохимической спецификации. Изменение величин Kp позволяют получить наблюдаемые в природе значительные изменения содержаний редких элементов в пределах каждого из этапов фракционирования. Установленная разница в величинах

Кр парных литофильных элементов также позволяет объяснить изменение их реперных отношений. Расчеты показали, что эти изменения достаточно велики и позволяют объяснить наблюдаемые (см. глава 1) гистограммы отношений парных элементов в островных океанических сериях.

По материалу данной главы можно выдвинуть пятое защищаемое положение данной работы:

На последних этапах эволюции щелочных расплавов возрастание их щелочности и слабое изменение температур равновесия обуславливает значительное уменьшение Кр минерал-расплав и увеличение разницы между коэффициентами распределения для пар Zr-Nf, Th-U, Nb-Ta и Zr-Nb. Установленная закономерность объясняет резкое накопление этих элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции агпаитовых щелочных расплавов.

6. Заключение

Мы рассмотрели вариации величин Кр в природных меймечитовых, пикритовых, фойдитовых (мелилитовых нефеленитов), щелочных оливин базальтовых, трахибазальтовых, фонолитовых и трахитовых расплавах. Получили новые данные по величинам Кр и сопоставили их со значениями, опубликованными в литературе.

Анализ вариаций величин Кр в пределах каждого из этапов эволюции магматических расплавов, когда состав расплава по макрокомпонентам еще значительно не изменился, показал, что эти колебания могут быть очень велики. Эти колебания позволяют объяснить широкий спектр содержаний редких элементов в однотипных породах, колебания отношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Ni/Co, La/Yb и др.

Для каждого из рассмотренных типов расплавов существует свой главный фактор, который определяет вариации Кр.

Например, в щелочных оливин базальтовых расплавах влияние на Кр изменений температуры и состава расплава взаимно компенсируются, что приводит к слабым изменениям величин Кр, а в меймечитовых и пикритовых расплавах сильное изменение температур обуславливает значительные вариации Кр.

Особенно интересным оказалось установленное нами резкое снижение величин Кр редкоземельных и литофильных элементов под влиянием возрастающей щелочности расплава в агпайтовых магмах. Если бы этот фактор не привел к снижению Кр, то в низкотемпературных дифференциатах такого типа величины Кр выросли и тогда редкие элементы рассеялись бы в кристаллизующихся минералах. В расплавах не смогли бы кристаллизоваться собственные редкоэлементные фазы и соответственно не смогли бы сформироваться рудные тела. Однако общее снижение Кр, под влиянием щелочности, привело к дальнейшему накоплению в расплаве редких элементов, появилась возможность формирования рудных концентраций.

Нам представляется, что данная работа убедительно показала, что следует учитывать вариации Кр не только от одного шага дифференциации к другому, но и в пределах каждого этапа эволюции.

В первой части мы выявили в первичных расплавах внутриплитного магматизма Атлантического океана значительные колебания реперных отношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Ni/Co, La/Yb и других. Выполненная работа позволила оценить значения Кр в четырех типах первичных расплавов океанических островов, что позволило объяснить причины этого явления вариациями величин Кр.

Защищаемые положения

1. На основе оригинального банка данных по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана выявлена глобальная пространственная гетерогенность петрохимических и редкометальных характеристик, выраженная в разном уровне щёлочности и содержаниях редких элементов центральных, северных и южных проявлений магматизма океанических островов, и значительные вариации величин отношений Zr/Hf , Th/U , Nb/Ta , Zr/Nb в составе первичных расплавов вулканических серий.
2. Установлены равновесные субликвидусные ассоциации оливин–расплав и шпинель–расплав в меймечитах и пикритах с необычайно широким интервалом температур (1700–1200°C) и значительными вариациями коэффициентов распределения для большинства изученных элементов. Фракционирование этих фаз приводит к изменению отношений Th/U , Zr/Nb и LTR/HTR в равновесных расплавах, но не влияет на Zr/Hf отношение.
3. В экспериментально изученных фойдитовых расплавах на основе авторских методик анализа впервые определены коэффициенты распределения Zr и Hf для клинопироксена, флогопита, магнетита и мелилита, и TR для мелилита. Из-за значительной разницы в величинах Kr этих элементов, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает. Более высокие величины Kr редкоземельных элементов в мелилите по сравнению с клинопироксеном приводят к изменению темпов их накопления в ходе эволюции мелилититовых расплавов.
4. В щелочно-базальтовых расплавах суммарный эффект разнонаправленных факторов - уменьшение температур и увеличение щёлочности в процессе дифференциации приводит к слабым изменениям или постоянству величин коэффициентов распределения. Фракционирование субликвидусных фаз в щелочно-базальтовых расплавах не может изменить величины отношений Zr/Hf , Th/U , Nb/Ta и Zr/Nb .
5. На последних этапах эволюции щелочных расплавов возрастание их щёлочности и слабое изменение температур равновесия обуславливает значительное уменьшение Kr минерал-расплав и увеличение разницы между коэффициентами распределения для пар $Zr-Hf$, $Th-U$, $Nb-Ta$ и $Zr-Nb$. Установленная закономерность объясняет резкое накопление этих элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции агпайтовых щелочных расплавов.

Список используемых сокращений и условных обозначений.

Kp	Коэффициент распределения редкого элемента минерал-расплав
K ^{комб}	Комбинированный коэффициент распределения редкого элемента минерал-расплав
Kd	Коэффициент сокристаллизации Fe-Mg
КЭС	квантометрическим эмиссионно спектральным методом
ИМС	метод искровой масс-спектрометрии или SMS – Spark Mass Spectrometry
ЛМС	метод лазерной масс-спектрометрии или LA-ICP-MS – Laser Mass Spectrometry
ИННА	нейтронно-активационный анализ (INNA)
РФА	Рентгено флуоресцентный метод анализа
ppm	Содержание редкого элемента в 10 ⁻⁴ вес.%
TR	Лантаноиды, Группа редкоземельных элементов.
LTR	Цериевая подгруппа. Легкие редкоземельные элементы - La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu
HTR	Иттриевая подгруппа. Тяжелые редкоземельные элементы - Gd, Er, Tm, Yb, Lu
ом	основная масса из порфиридовидного вулканита принимаемая за расплав с которым в равновесии находились минералы-вкрапленники
val	Общий состав пород
Ol	Оливин
Cpx	Клинопироксен
Mgt	Магнетит
Pl	Плагиоклаз
Mell	Мелилит
Ne	Нефелин
Spl	Шпинель
Flg	Флогопит

Список литературы

1. Андреева Е.Д., Богатиков О.А., Борсук А.М., Гоньшакова В.И., Дмитриев Ю.И., Красивская И.С., Лазько Е.Е., Симон А.К., Суханов М.К., Фрих-Хар Д.И., Цветков А.А., Чесноков С.В., Шарков Е.В. (1985) Магматические горные породы. Том 3. Основные породы. // Наука, Москва, 488 стр.,
2. Антипин В.С., Коваленко В.И., Костюкова ЕС, Сомина Л.А. (1979) Коэффициенты распределения свинца и цинка в кислых породах (на примере онгонитов) и их геохимическое значение. // Изв АН СССР. Сер геол., № 3. С.43-57
3. Антипин В.С., Коваленко В.М.И., Рябчиков И.Д. (1984) Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах // М.: Наука 253 стр.
4. Арзамасцев А.А., Федотов Ж.А. Арзамасцева Л.В., (2009) Дайковый магматизм северо-восточной части Балтийского щита // СПб Наука, 2009 383 стр.
5. Асавин А. М. (1994) Распределение Zr Hf Nb Ta Th U в равновесиях минерал—расплав (обзор) // Геохимия. №10 С.1398-1421
6. Асавин, А.М., Л.Н. Когарко, О.И. Крючкова, Д.А.Тюрин, Г.М. Колесов. (1984) Коэффициенты распределения редких элементов в агапитовом расплаве // Тез. докл. X семинара "Геохимия магматических пород". М.: Изд. ГЕОХИ СССР, С.7-8.
7. Асавин, А.М., Л.Н. Когарко, В.А. Карпушина, Г.М. Колесов, О.И. Крючкова, Д.А. Тюрин. (1994) Распределение редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и вариации их отношений в процессах фракционирования щелочно-базальтовых серий океанических островов южной Атлантики. // Геохимия №8-9, С.1161-1179.
8. Балашов Ю. А. и Кригман Л. Д. (1975) Влияние щелочности и летучих компонентов на разделение редкоземельных элементов в магматических системах // Геохимия №12 С.1885-1890
9. Бармина Г.С., Ярошевский А.А., Шевалеевский И.Д. (1974) Распределение Si, Mg, Fe, Mn, Ca и Sr между кристаллами оливина и перидотитовым расплавом (по экспериментальным данным) // Геохимия №5. С.773-789
10. Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Поляков А.И, Игнатенко К. И., Зиновеев А. И. (1979) Дифференциация базальтоидных расплавов и формирование серий вулканических островов Южной Атлантики // Геохимия №11, С. 1587-1599.
11. Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Романчев Б.П. (1981) Физико-химические параметры дифференциации щелочно-базальтовых магм островов Южной Атлантики // Геохимия №12, С.1816-1843
12. Будников И.В., Гриненко В.С., Клец А.Г. и др. (2003) Модель формирования верхнепалеозойских отложений востока Сибирской платформы и ее складчатого обрамления // Отечеств. геология. № 6. С.86–92.
13. Бутакова Е. Л. Егоров Л. С. (1962) Маймеча-Котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. // В кн.: Петрография Восточной Сибири. Сибирская платформа и ее северное обрамление. М. Изд-во АН СССР Т. 1. С.417-587.
14. Бушляков И.Н. (1981) Коэффициенты распределения фтора и хлора между минералами в гранитоидах // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., ГЕОХИ РАН С.15-16.
15. Валетов А. В., Ю.Г. Космаенко, Ю. К. Краковецкий (1998) Групповая геологическая съемка масштаба 1:200000 в северной части Сибирской платформы на Гулинской площади в пределах листов R—47—XI, XII. // Отчет Полярной партии ПГП "НорильскГеология" за 1990—1996 гг. г.Талнах, 340стр.
16. Варламов, Д.А. А.В.Чичагов (2000) Российский минералогический Интернет-портал // <http://www.iem.ac.ru>
17. Васильев Ю. Р., Золотухин В. В. (1975) Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. // Новосибирск: Наука 270 с.
18. Васильев Ю. Р., Прусская С. Н. (1997) Новые данные о крупнообъемных проявлениях Пермо-триасовых интрузивных траппов в чехле Сибирской платформы // ДАН V.354 (2), 216-219
19. Васильев, Ю.Р. (2006) Меймечит-пикритовый вулканизм Севера Сибирской платформы // Тезисы ко «II Всероссийскому симпозиуму по вулканологии и палеовулканологии «Вулканизм и Геодинамика», Россия, Бурятия, г.Улан-Удэ стр.2-5

20. Векслер И.В. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Сенин В.Г (1989) Кристаллизация лопарита из луювритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях // Геохимия. 1989. № 2. С.181-191.
21. Веселовский, Р. В. (2006) Палеомагнетизм мезопротерозойских и пермо-триасовых пород Сибирской платформы: палеотектонические и геомагнитные следствия // Автореферат к. г.-м. н, Москва, 27
22. Веселовский, Р.В., Галле, И., Павлов, В.Э. (2003) Палеомагнетизм траппов долин рек Подкаменная Тунгуска и Котуй: к вопросу о реальности послепалеозойских относительных перемещений Сибирской и Восточной Европейской платформ // 21стр.
23. Веселовский, Р.В., Петров, П.Ю., Карпенко, С.Ф., Костицын, Ю.А., Павлов, В.Э. (2006) Новые палеомагнитные и изотопные данные по позднепротерозойскому магматическому комплексу северного склона Анабарского поднятия // ДАН т.410, №6, С.775-779.
24. Веселовский, Р. В., Павлов, В. Э., Петров, П. Ю. (2009) Новые палеомагнитные данные по Анабарскому поднятию и Учуро-майскому району и их значение для палеогеографии и геологической корреляции рифея Сибирской платформы // 46стр.
25. Геншафт, Ю.С. (2001) Трапповый магматизм и ультраосновные щелочные комплексы (на примере Сибирских траппов и Меймеча-Котуйской щелочной провинции) // Вестник ОГГГН РАН, 3 (18), 14
26. Герасимовский В.И., Поляков А.И., (1974) Геохимия вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки // в кн.: Восточно-африканская рифтовая система М., Наука Т.3 с.5-194
27. Герасимовский В. И., В. П. Волков, Л. Н. Когарко, А. И. Поляков, Т. В. Сапрыкина, Ю. А. Балашов (1966) Геохимия Ловозёрского щелочного массива // М.: Наука 395 с.
28. Добрецов Н.Л. (1997) Пермо-триасовый магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Докл. РАН 354 (2), 220-223
29. Дудникова В.Б., Урусов В.С. (1992) Механизм увеличения коэффициента распределения микропримесей при кристаллизации расплавов (эффект улавливания), гетеровалентные системы (Обзор) // Геохимия №4. С.483-495
30. Дудникова В.Б., Урусов В.С. (1992) Взаимное влияние микропримесей при кристаллизации форстерита из расплава // Геохимия №5. С.744-747
31. Егоров Л.С. (1969) Мелилитовые породы Маймеча-Котуйской провинции // Труды НИИИГА т.169, 247с
32. Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). // Л.: Недра 260с.
33. Егоров В.Н. (1995) Расчленение и корреляция вулканогенных образований триаса Маймеча-Котуйской провинции // Недра Таймыра. Сборник научных трудов, П/р Н.С.Малича. «ТАЙМЫРГЕОЛКОМ» ВСЕГЕИ Норильск Вып.1, стр.141-154
34. Жук-Почекутов К.А., Гладких В.С., Леонтьев Л.Н. (1975) Ассоциация щелочных базальтоидов Маймеча-Котуйской вулcano-плутонической формации. // в кн.: "Петрология и геохимические особенности комплексов ультраосновных и щелочных пород" М. Наука С.50-90
35. Зайцев В.А., Сенин В.Г. (2008) Состав темноцветных минералов из порфировидных луювритов г. Пагуайв (Ловозерский массив). // XXV Всероссийский семинар с участием стран СНГ Геохимия магматических пород 23-26 мая 2008 г. Школа Щелочной магматизм Земли. Санкт-Петербург С.36
36. Золотов Ю. А., Шахова Н. В., Крючкова О. И., Тройская С. И., Спиваков Б. Я., Рамендик Г. И., Гущин В. Н. (1978) Экстракционно-масс-спектрометрический метод определения микроэлементов // Журнал Аналитической Химии V.33, Вып. 7, С.
37. Золотухин В.В., А.М. Виленский О.А. Дюжиков (1986) Базальты Сибирской платформы (особенности геологии, состава и генезиса пермотриасовых эффузивов) // Труды Института Геологии и Геофизики Академии Наук СССР Сибирское Отделение «НАУКА» НОВОСИБИРСК ред. акад. В.С.Соболев, чл.-кор. АН СССР Н.В.Соболев Вып.612 225 стр.
38. Зоненшайн Л.П. (ред.) (1995) Тектоническая карта мира (глобус). М-б 1:10 000 000. // Гл. ГосКомНедра, ВНИИЗарубежгеология

39. Кварацхели Ю. К., Демин Ю. В., Пчелкин В. А. и др (1983) Определение циркония в присутствии гафния пикромином E по методу первой производной // Журн. аналит. химии. Т. 38. № 8. С.1434-1438
40. (1997) Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. Рекомендации Подкомиссии по систематике изверженных пород международного союза геологических наук, пер. с англ. Ефремовой С.В. // Москва, Недра 248 стр.
41. Князева Д. Н., Никитина И. Б., Корсакова Н. В., Волченкова В. Л. (1982) Анализ минерала циркона // Завод. лаб. Т. 48. № 9. С.16.
42. Коваленко В.,И, Антипин В.С (1980) Коэффициенты распределения элементов в онгонитах. // Доклады АН СССР V.255, № 1, С.182-186.
43. Коваленко В.И., Коваленко Н.И. (1976) Онгониты субвулканические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. // М.: Наука, 124 стр.
44. Коваленко В.И., Антипин В.С., Ярошенко С.К. (1977) Коэффициенты распределения бария и стронция в онгонитах и редкометалльных литий-фтористых гранитах. // Геохимия, № 5, С.757-771
45. Коваленко В.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. (1977) Коэффициенты распределения бериллия в онгонитах и некоторые вопросы его поведения в редкометалльных литий-фтористых гранитах. // Геохимия № 8, С.1159-1172.
46. Коваленко В.И., Антипин В.С., Коваленко Н.И. и др. (1978) Коэффициенты распределения лития, рубидия, цезия в онгонитах. // Изв. АН СССР. Сер. геол №5, С.45-59.
47. Коваленко В.И., Антипин В.С., Рябчиков И.Д. (1981) Вариации коэффициентов распределения рубидия в магматических породах. // Геохимия, № 7, С.1017-1026.
48. Коваленко В. И., Хервиг Р. Л., Наумов В.Б., Соловова И.П., Шеридан (1989) Применение ионного микронзонда при анализе редких элементов и воды в пантеллеритах о-ва Пантеллерия (Италия). // Геохимия N9 стр.1307-1319
49. Когарко, Л.Н., Грин, Д.Х. (1998) Фазовые равновесия в ходе плавления мелилитового нефелинита при давлении до 60 кбар // ДАН V.359 (4),522-524
50. Когарко Л.Н. (1986) Неоднородность верхней мантии и состав первичных магм океанических островов. // Геология и геофизика, №7, С.74-80
51. Когарко Л. Н., Л. Д. Кригман, Е. Н. Петрова, И. П. Соловова (1977) Фазовые равновесия в системе «фторапатит — нефелин — диопсид» в связи с генезисом апатитовых месторождений Хибин. // Геохимия N1 ,С.42-54
52. Когарко Л.Н., Петрова Е.Н., Кригман Л.Д (1980) Фракционирование стронция при кристаллизации мелилита в системе нефелин-диопсид-апатит // ДАН т.253 №1 С.240-242
53. Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Романов Б П , Трофимов В А. (1980) Фракционирование элементов-примесей минералами щелочных базальтов. // Докл. АН СССР 254, N5, С.1224-1227.
54. Когарко Л.Н., Асавин А.М., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. (1988) Коэффициенты распределения и фракционирование редких элементов в ультраосновных расплавах. // Докл. АН СССР. т.298, №2, С.445-449.
55. Колесов Г.М, Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001) Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // Журнал аналитической химии. Т.56. № 11. с.1169-1172.
56. Котульский Владимир Клементьевич (1948) Современное состояние вопроса о генезисе медно-никелевых сульфидных месторождений // Советская геология сб. 29.
57. Кравченко СМ., Беляков А.Ю. (1981) Коэффициенты распределения стронция и редких земель и модели формирования ийолит-уртитовой интрузии Хибинского массива // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.8-9.
58. Кравчук И.Ф., Чернышева И.В., Урусов В.С. (1980) Распределение ряда элементов между вкрапленниками плагиоклаза и основной массой как индикатор условий кристаллизации базальтов Южного прорыва Толбачика. // Геохимия №7, С.966-973.
59. Кравчук И.Ф., Чернышева И.В., Урусов В.С. (1982) Избыточные функции смешения Mg-Mn-оливина,Са-Ва- и Са-Sr-полевых шпатов. // Геохимия №1, С.29-32.
60. Кригман, Л.Д., Когарко, Л.И., Векслер, И.В. (1995) Равновесия мелилит-расплав и роль мелилита в эволюции ультра щелочных магм // Геохимия V.1, 3-13

61. Крылов И.Н., Лобач-Жученко С.Б. (1981) Стронций в гранитоидах Центральной Карелии // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл, М., С.18-19.
62. Кузнецова С.Я., Кригман Л.Д. (1978) Растворимость серы в силикатных расплавах - моделях природных магм. // Геохимия №2, С.238-248
63. Кузнецова. Светлана Яковлевна (1986) Геохимия серы в дифференцированных щелочных массивах. // М. Наука, 166 стр.
64. Кузьмичев, А.Б., Голдырев, А.Е. (2007) Проявление Пермотриасового траппового магматизма на острове Бельковский (Новосибирские острова) // Геология и геофизика, т. 48, № 2, с. 216-228
65. Кухаренко А.А. Ванштейн Э.Е., Шевалеевский И.Д. (1960) О соотношении циркония и гафния в породообразующих пироксенах и в циркониевых минералах палеозойского комплекса ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова // Геохимия № 7. С.610- 6173.
66. Лактионова Н. В., Агеева Л. В., Симонова Л. В. (1971) Квантометрический метод определения Ni, Cr, Co, v, Cu в геологических материалах // Ж. аналит. Химии т. 26, № 3, С.554-557
67. Ляхович В.В (1972) Распределение редких элементов между порфиоровыми вкрапленниками и стекловатой основной массой витроандезита // Геохимия № 10. С.1168-1176.
68. Лазко Е.Е., Шарков Е.В. (Ред.) (1988) Магматические горные породы (Ультраосновные породы) под ред. Е.Е. Лазко Е.В. Шарков // М Наука 504 стр.
69. Богатиков (Ред.) (1983) Магматические горные породы (Классификация номенклатура петрография) под ред. Богатиков // М Наука 504 стр.
70. Манучари Салман А., Алиев Б.З., Нуриев К.З. (2007) Физическая картина атомизации, ионизации и рекомбинации ионов в лазерной масс-спектрометрии твердых тел // FJZJKA CILD XIII №4, стр.148-150
71. Медведев Александр Яковлевич (2004) Пермотриасовый вулканизм Северо-Азиатского кратона (Западно-Сибирская плита и Тунгусская синеклиза): геохимия, петрология и геодинамика // Диссертация др.г-мн. Иркутск 306 стр.
72. Миронов Н.Л. (2009) Происхождение и эволюция магм Ключевского вулкана, Камчатка по данным изучения расплавных включений в оливине. // Диссертация на степень канд.г.м.н. Москва 273
73. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. (1981) Исследование коэффициентов распределения Ni, Sn, Au в базальтовых системах с помощью радиоизотопов // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.11-12.
74. (2009) Петрографический кодекс (магматические метаморфические метасоматические импактные образования. // Санкт-Петербург ВСЕГЕИ изд 3-е 196 стр.
75. Плечов П.Ю., Данюшевский Л.В. (2006) PETROLOG III. Моделирование равновесной и фракционной кристаллизации // Вестник Отделения наук о Земле РАН №1(24) pp1-2 <http://www.scgis.ru/>
76. Рамендик Г. И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А. (1989) Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журнал Аналитической Химии т.44 С.996-1007
77. Романенко И. М (1986) Расчет предела обнаружения в рентгеноспектральном анализе и его связь с соотношением аналитического сигнала к фоновому // Журн. аналит. химии. Т. 41. № 7. С.1177-1182.
78. Рябчиков И.Д. (1965) Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов // М.: Наука, 20 с.
79. Рябчиков И. Д. (1971) О летучестях серы и кислорода в магматических и постмагматических процессах // Геология Рудных Месторождений № 4 С 18-30
80. Arndt N. T. (2006) Физико-химические условия магмаобразования в основании Сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеча-Котуйской провинции // Петрология т.17, №3, р.311-323
81. Самаркин Г.И., Самаркина Е.Я. (1981) Коэффициенты распределения редких щелочных элементов в гранитах индикаторы условий кристаллизации гранитоидных серий (на примере Урала) // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.20-21.

82. Сенин В.Г. Асавин А.М., Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. (1989) Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа // Журн. аналит. химии. № 9. С.1671.
83. Соболев А.В. Слуцкий А.Б. (1984) Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм // Геология и геофизика. № 12. С.97-110.
84. Соболев А.В. Каменецкий В.С. Кононкова Н.Н. (1991) Новые данные по петрологии сибирских меймечитов // Геохимия. № 8. С.1084-1095.
85. Соболев А.В., Соболев С.В., Кузьмин Д.В., Малич К.Н., Петрунин А.Г. (2009) Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с траппами и кимберлитами // Геология и геофизика, т. 50, № 12, С.1293–1334
86. Урусов В.С., Дудникова В.Б. (1993) Механизм увеличения коэффициента распределения микропримесей в процессах кристаллизации (эффект улавливания). Изовалентные системы // Геохимия N4 С.499-514
87. Урусов В.С, Еремин Н.Н. (2005) Кристаллохимия (краткий курс) Часть 1 // Изд Московского университета 87 стр.
88. Урусов В.С., Дудникова В.Б., Смирнова Е.П. и др. (1989) Распределение самария между монокристаллом и расплавом форстерита. // Геохимия N8 стр.1192-1199
89. Хисина Н.Р. (1987) Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов // М Наука 206 стр.
90. Ходырев О.Ю., Слуцкий А.Б. (1993) Синтез оливинов ряда форстерит -фаялит гидротермальным способом при высоких давлениях II // Геохимия. №2.- С 281-284.
91. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. (1972) Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии М. Атомиздат // М. Атомиздат 224 с
92. Шейнманн Ю.М. (1947) О новой петрографической провинции на севере Сибирской платформы // Изв.АН СССР. Сер. геол. № 1. С.123-134.
93. Шейнманн Ю.М. (1955) Некоторые геологические особенности ультраосновных и ультращелочных магматических образований на платформах // Зап.Всес.минерал. об-ва. Вторая серия. Ч.84 № 2. С.143-158.
94. Эпштейн Е.М. (1994) Геолого петрологическая модель и генетические особенности рудоносных карбонатитовых комплексов // М. Недра 216 стр.
95. Ablay, G.J., Carroll, M.R., Palmer, M.R., Mart, J., Sparks, R.S.J. (1998) Basanite-phonolite lineages of the Teide-Pico Viejo volcanic complex, Teneriffe, Canary Islands // Journal of Petrology. V.39, N.5, P.905-936.
96. Adam, J. and Green, T.H. (1994) The effects of pressure and temperature on the partitioning of Ti, Sr and REE between amphibole, clinopyroxene and basanitic melts. // Chemical Geology 117 (1-4), P.219-233.
97. Adam, J., Green, T. (2001) Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites // European Journal of Mineralogy V.13 (5), P.815-827.
98. Adam, J., Green, T. (2003) The influence of pressure, mineral composition and water on trace element partitioning between clinopyroxene, amphibole and basanitic melts // European Journal of Mineralogy V.15 (5), P.831-841.
99. Adam, J. and Green, T. (2006) Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behavior. // Contributions to Mineralogy and Petrology 152: 1-17.
100. Adam, J., Green, T.H., Sie, S.H. (1993) Proton microprobe determined partitioning of Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb and Ta between experimentally produced amphiboles and silicate melts with variable F content. // Chemical Geology 109 (1-4), P.29-49.
101. Aigner-Torres, M., Blundy, J., Ulmer, P. and Pettko, T. (2007) Laser Ablation ICPMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts: an experimental approach. // Contributions to Mineralogy and Petrology 153 (6), P.647-667.
102. Alibert C., A. Michard and F. Albarède (1983) The transition from alkali basalts to kimberlites: Isotope and trace element evidence from melilitites // Contributions to Mineralogy and Petrology V.82, N.2-3, P.176-186
103. Allegre Claude J. A (2002) The evolution of mantle mixing // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 360, 2411-2431

104. Allegre, C.J., Hamelin, B., Provost, A. & Dupré, B. (1987) Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities // *Earth and Planetary Science Letters* V.81,P.4, P.319-337.
105. Allen, M.B., Anderson, L., Searle, R.C., Buslov, M. (2006) Oblique rift geometry of the West Siberian Basin: Tectonic setting for the Siberian flood basalts // *Journal of the Geological Society* 163 (6), 901-904
106. Anderson, D.L. (2006) Speculations on the nature and cause of mantle heterogeneity // *Tectonophysics* V.416 (1-2), P.7-22.
107. Arima M. and Edgar A. D. (1983) High Pressure Experimental Studies on a Katungite and their Bearing on the Genesis of some Potassium-Rich Magmas of the West Branch of the African Rift // *Journal of Petrology*. V.24. Part 2., P.166-187.
108. Ariskin, A.A., Barmina, G.S. (1999) 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* 134 (2-3), P.251-263.
109. Ariskin, A.A., Borisov, A.A., Barmina, G.S. (1993) Simulating the equilibration of iron-silicate melts in basaltic systems // *Geochemistry International* 30 (4), P.13-22.
110. Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Meshalkin, S.S., Nikolaev, G.S., Almeev, R.R. (1996) INFOREX-3.0: a database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications // *Computers and GeoSciences* V.22 (10), P.11073-1082.
111. Arndt N. Chauve C. Czamanske G. Fedorenko V. (1998) The mantle sources the plumbing systems: tholeiitic & alkaline magmatism of the Maymecha River basin Siberian flood V. canic province. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.133 pp.297–313.
112. Arndt N., Lehnert K., Y. Vasil'ev (1995) Meimechites: highly magnesian lithosphere-contaminated alkaline magmas from deep subcontinental mantle // *Lithos* V.34, P.41-59.
113. Arndt N., Chauve C., Czamanske G., Fedorenko V. (1998) The mantle sources, the plumbing systems: tholeiitic and alkaline magmatism of the Maymecha River basin, Siberian flood V. canic province. // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 133, P.297–313.
114. Arndt Nicholas T., C. Michael Leshner, Michel G. Houllé, Eric Lewin, Yannick (2007) Intrusion and Crystallization of a Spinifex-Textured Komatiite Sill in Dundonald Township, Ontario // *Lacaze* 50pp
115. Arzamastsev, A.A., Bea, F., Arzamastseva, L.V., Montero, P. (2005) Trace elements in minerals of the Khibiny Massif as indicators of mineral formation evolution: Results of LA-ICP-MS study // *Geochemistry International* V.43 (1), P.80-95.
116. Arzamastsev, A.A., Arzamastseva, L.V., Bea, F., Montero, P. (2009) Trace elements in minerals as indicators of the evolution of alkaline ultrabasic dike series: LA-ICP-MS data for the magmatic provinces of northeastern Fennoscandia and Germany // *Petrologiya* V.17, N.1, P.51–78.
117. Asavin A.M., Meshalkin S.S., Cechonia T.I., Nikolenko N.N., Ariskin A.A. (1993) The interactive system BARAK for the stored and management of the data from equilibriums in magmatic systems // *Int. Geochemistry* N 6 p 905-911
118. Asimow, P.D., Stolper, E.M., (1999) Steady-state Mantle–Melt Interactions in One Dimension: I. Equilibrium Transport and Melt Focusing // *Journal of Petrology* 40 (3), P.475–494.
119. Auzende, A.-L., Badro, J., Ryerson, F.J., Weber, P.K., Fallon, S.J., Addad, A., Siebert, J., Fiquet, G. (2008) Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry // *Earth and Planetary Science Letters* V.269 (1-2), P.164-174.
120. Aydin, F., Karsli, O., Sadiklar, M.B. (2009) Compositional variations, zoning types and petrogenetic implications of low-pressure clinopyroxenes in the neogene alkaline volcanic rocks of northeastern Turkey // *Turkish Journal of Earth Sciences*, V.18 (2), 163-186
121. Aydin Faruk , Richard M. Thompson , Orhan Karsli , Hinako Uchida , Jason B. Burt , Robert T. Downs (2009) C2/c pyroxene phenocrysts from three potassic series in the Neogene alkaline volcanics, NE Turkey: their crystal chemistry with petrogenetic significance as an indicator of P–T conditions // *Contrib Mineral Petrol* V.158 (1) , P.131-147
122. Bacon, C.R., Hildreth, W. and Druitt, T.H. (1988) Partition coefficients determined from phenocryst and glass analyses of the climactic ejecta of Mount Mazama, Oregon. // In: USGS Open File Report. U.S. Department of the Interior Geological Survey. Menlo Park. 87-589: 1-2.

123. Bailey J. C. (1994) Cryptorhythmic and macrorhythmic layering in aegirine lujavrite, Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland // *Contribution to the Mineralogy of Ilimaussaq* P.95.
124. Bailey K., Lloyd F., Kearns S., Stoppa F., Eby N., Woolley A. (2005) Melilitite at Fort Portal, Uganda: Another dimension to the carbonate volcanism. // *Lithos* 85 (1-4 SPEC. ISS.), P.15-25.
125. Bailey J.C., Sorensen H., Andersen T., Kogarko L.N., Rose-Hansen J. (2006) On the origin of microrhythmic layering in arfvedsonite lujavrite from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. // *Lithos* 91 (1-4), P.301-318.
126. Baker, D. and Dalpe, C. (2000) Experimental investigation of large-ion-lithophile-element- and high-field-strength-element- and rare-earth-element-partitioning between calcic amphibole and basaltic melt: the effects of pressure and oxygen fugacity. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.140: 233-250.
127. Baker, D.R. and Eggler, D.H. (1987) 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. // *Am. Mineral.* 72:12-28.
128. Baker, M.B. and Wyllie, P.J. (1992) High-Pressure Apatite Solubility in Carbonate-Rich Liquids - Implications for Mantle Metasomatism. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(9): 3409-3422.
129. Baker, B.H., Goles, G.G., Leeman, W.P., Lindstrom, M.M. (1977) Geochemistry and petrogenesis of a basalt-benmoreite-trachyte suite from the southern part of the Gregory Rift, Kenya // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.64 (3), P.303-332.
130. Bartels, K.S., Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1991) High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108 (3), P.253-270.
131. Bartels, J., Lembke, U., Pascova, R., Schmelzer, J., Gutzow, I. (1991) Evolution of cluster size distribution in nucleation and growth processes // *Journal of Non-Crystalline Solids* 136 (3), P.181-197.
132. Barth, M.G., Foley, S.F., Horn, I. (2002) Partial melting in Archean subduction zones: Constraints from experimentally determined trace element partition coefficients between eclogitic minerals and tonalitic melts under upper mantle conditions // *Precambrian Research* 113 (3-4), P.323-340.
133. Basu, A.R., Poreda, R.J., Renne, P.R., Teichmann, F., Vasiliev, Y.R., Sobolev, N.V., Turrin, B.D. (1995) High-³He plume origin and temporal-spatial evolution of the Siberian flood basalts // *Science* V.269 (5225), P.822-825
134. Baxter A.N. (1976) Geochemistry and petrogenesis of primitive alkali basalt from Mauritius, Indian ocean // *Bull. Geol. Soc. Am.* V.87., P.1028-1034
135. Beard A. D., H. Downes, E. Hegner, S. M. Sablukov and V. R. Vetrin, et al. (1998) Mineralogy and geochemistry of Devonian ultramafic minor intrusions of the southern Kola Peninsula, Russia: implications for the petrogenesis of kimberlites and melilitites // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.130, N.3-4, P.288-303
136. Beattie, P. (1993) Uranium-thorium disequilibria and partitioning on melting of garnet peridotite. // *Nature* V.363: 63-65.
137. Beattie, P. (1993) The generation of uranium series disequilibria by partial melting of spinel peridotite" constraints from partitioning studies // *Earth and Planetary Science Letters* 117: 379-391.
138. Beattie, P. (1994) Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning. // *Chemical Geology* V.117: 57-71.
139. Beckett, J.R. and Stolper, E. (2000) The partitioning of Na between melilitite and liquid: Part I. The role of crystal chemistry and liquid composition. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(14): 2509-2517.
140. Bédard, J.H. (2001) Parental magmas of the main plutonic suite anorthosites and mafic cumulates: A trace element modelling approach // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141 (6), P.747-771.
141. Bédard, J.H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts // *Lithos* 83 (3-4 SPEC. ISS.), P.394-419.
142. Bédard, J.H. (2006) Trace element partitioning in plagioclase feldspar // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (14), P.3717-3742.

143. Bédard, J.H. (2007) Trace element partitioning coefficients between silicate melts and orthopyroxene: Parameterizations of D variations // *Chemical Geology* 244 (1-2), P.263-303.
144. Bellieni, G., Brotzu, P., Comin-chiaromonti, P., Ernesto, M., Melfi, A., Pacca, I.G., Piccirillo, E.M. (1984) Flood basalt to rhyolite suites in the Southern Paraná plateau (Brazil): Palaeomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications // *Journal of Petrology* 25 (3), P.579-618.
145. Berlin R., Henderson C.M.B. (1969) The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trahites and phonolites. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.33, N 2, P.247-255.
146. Bindeman, I. and Davis, A. (2000) Trace element partitioning between plagioclase and melt: Investigation of dopant influence on partition behavior. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (16), P.2863-2878.
147. Bindeman, I.N., Davis, A.M. and Drake, M.J. (1998) Ion microprobe study of plagioclase-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.62(7): 1175-1193.
148. Bish, D.L. (1981) Cation ordering in synthetic and natural Ni-Mg olivine. // *American Mineralogist* 66 (7-8), P.770-776.
149. Jon D. Blundy, Bernard J. Wood, And Alastair Davies (1996) Thermodynamics of rare earth element partitioning between clinopyroxene and melt in the system CaO-MgO-Al₂SiO₂ // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.60. No. 2, P.359- 364,
150. Blundy, J. and Dalton, J. (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139: 356-371.
151. Blundy, J. and Wood, B. (1994) Prediction of Crystal-Melt Partition-Coefficients from Elastic-Moduli. // *Nature* 372(6505): 452-454.
152. Blundy, J. and Wood, B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. // *Earth and Planetary Science Letters* 210: 383-397.
153. Boctor, N.Z., Boyd, F.R. (1981) Oxide minerals in a layered kimberlite-carbonate sill from Benfontein, South Africa // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76 (3), P.253-259.
154. Bottazzi, P., Ottolini, L., Vannucci, R. (1992) SIMS analyses of rare earth elements in natural minerals and glasses: An investigation of structural matrix effects on ion yields // *Scanning* 14 (3), P.160-168.
155. Brandle J.L., Cerguera (1975) Nota sobre la distribución de elementos menores en las magmas basálticos de las series antiguas de las islas Canarias // *Estud. Geol* V.31 N3-4 P.375-383
156. Brandle J. L., Santin S. F. (1979) On the non-existence of a tholeiitic series in the Canary islands // *Chemical Geology* V.26., P.91-103
157. Brenan, J.M. and Watson, E.B. (1991) Partitioning of trace elements between carbonate melt and clinopyroxene and olivine at mantle P-T conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (8), P.2203-2214.
158. Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., Phinney, D.L. (1995) Experimental determination of trace-element partitioning between pargasite and a synthetic hydrous andesitic melt // *Earth and Planetary Science Letters* 135 (1-4), P.1-11.
159. Brenan, J.M., Neroda, E., Lundstrom, C.C., Shaw, H.F., Ryerson, F.J. and Phinney, D.L. (1998) Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.62, Issue , P.2129-2141
160. Brenan, J., McDonough, W. and Dalpe, C. (2003) Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt. // *Earth and Planetary Science Letters* 212 (1-2), P.135-150.
161. James M. Brenan, William F. McDonough, Richard Ash (2005) An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt // *Earth and Planetary Science Letters* 237 (3-4), P.855-872.
162. Brunet, F. and Chazot, G. (2001) Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel xenolith from Yemen. // *Chemical Geology* 176: 51-72.
163. Buseck P. R., Goldstein J. (1969) Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites // *Bulletin of the Geological Society of America* 80 (11), P.2141-2158
164. BVSP (1981) Experimental petrology of basalts and their source rocks. , In: *Basaltic Volcanism on the Terrestrial " Planets* // New York ' Pergamon Press, 494-630.

165. Canil, D., Fedortchouk, Y. (2000) Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and oceanic mantle lithosphere // *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, V.105 (B11), P.26003-26016.
166. Canil, D. (1999) Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(3-4): 557-572.
167. Capobianco, C.J. and Drake, M.J. (1990) Partitioning of Ruthenium, Rhodium, and Palladium between Spinel and Silicate Melt and Implications for Platinum Group Element Fractionation Trends. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(3): 869-874.
168. Capobianco, C.J., Hervig, R.L., Drake, M.J. (1994) Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melt // *Chemical Geology* V.113 (1-2), P.23-43.
169. Carlson Richard W. Czamanske Gerald Fedorenko Valeri Ilupin Iosif (2006) A comparison of Siberian meimechites & kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas & flood basalts // *Geochem. Geophys. Geosyst.* V.7 Q11014
170. Carlson, R.W., Czamanske, G., Fedorenko, V., Ilupin, I. (2006) A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7 (11), P.1525-2027.
171. Chayes Felix (1990) Notes on the prehistory and early history of digitized data bases and related information systems in igneous petrology // *Episodes* V.13, No.1 23pp
172. Chazot, G., Menzies, M.A. and Harte, B. (1996) Determination of partition coefficients between apatite, clinopyroxene, amphibole, and melt in natural spinel lherzolites from Yemen: Implications for wet melting of the lithospheric mantle. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.60(3): 423-437.
173. Chernysheva E. A. and Kharin G. S. (2012) Melilitites in the Alkaline Volcanic Succession of the Gorringer Bank, Southwestern Portugal // *Geochimistry International* V.50, No. 1, P.54–62.
174. Clague David A. and Frey Frederick A. (1982) Petrology and Trace Element Geochemistry of the Honolulu Volcanics, Oahu: Implications for the oceanic mantle below Hawaii // *Journal of Petrology* V.23, Part 3, P. 447-504.
175. Clague D.A., Frey F.A. (1980) Trace element geochemistry of tholeiitic basalts from site 433C, Suiko s.m. // *DSDP* V.55 p559-569
176. Codd E. F.. (1970) A Relational Model of Data for Large Shared Data Banks. // *Communications of the ACM*, <http://www.acm.org/classics/nov95/> V.13, No. 6, P.377–387.
177. Codd E. F. (1985) Is your DBMS really relational? // *Computerworld* October 14, P.56-73.
178. Codd E. F. (1990) *The Relational Model for Database Management Version 2*. Reading, // Mass.: Addison-Wesley 237pp
179. Codd E. F., S. B. Codd, C. T. Salley. (1993) Providing OLAP (On-Line Analytical Processing) to User-Analysts // *An IT Mandate*. E. F. Codd & Associates, Technical Report 56 pp
180. Colson, R.O. and Gust, D. (1989) Effects of Pressure on Partitioning of Trace-Elements between Low-Ca Pyroxene and Melt. // *American Mineralogist* 74(1-2): 31-36.
181. Colson, R.O., McKay, G.A., Taylor, L.A. (1988) Temperature and composition dependence of trace element partitioning olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (2), P.539-553.
182. Coombs, D.S., and Wilkinson, J.F.G. (1969) Lineages and Fractionation Trends in Undersaturated Volcanic Rocks from the East Otago Volcanic Province (New Zealand) and Related Rocks. // *J. Petrol.* V.10: part 3: 440-501.
183. Corgne, A., Wood, B.J. (2002) CaSiO₃ and CaTiO₃ perovskite-melt partitioning of trace elements: Implications for gross mantle differentiation // *Geophysical Research Letters* V.29 (19), P.39-1.
184. Corgne, A., Wood, B.J. (2004) Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143 (1-2), P.407-419.
185. Corgne, A. and Wood, B. (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149 (1), P.85-97.
186. Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., Frost, D.J. (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.69, No. 2, P.485–496
187. Craven Keri M. (2003) The origin of alkalic basalts from Haleakala Volcano, East Maui, Hawaii // Thesis degree of Master of Science University of Cincinnati 70pp

188. Cullers, R.L., Medaris Jr., G. (1977) Rare earth elements in carbonatite and cogenetic alkaline rocks: Examples from Seabrook Lake and Callander Bay, Ontario // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 65 (2), P.143-153.
189. Cullers R.I. Medaris L.G. Haskin L.A. (1973) Experimental studies of the distribution of rare earth as trace elements among silicate minerals and liquids and water. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V37 N6 p1499-1512
190. Dal Negro, A., Cundari, A., Piccirillo, E.M., Molin, G.M., Uliana, D. (1986) Distinctive crystal chemistry and site configuration of the clinopyroxene from alkali basaltic rocks - The Nyambeni clinopyroxene suite, Kenya // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 92 (1), P.35-43.
191. Dale, I.M. and Henderson, P. (1972) The Partition of Transition Elements in Phenocryst-Bearing Basalts and the Implications about Melt Structure. // In: Report of the session - International Geological Congress
192. Dalou, C., Koga, K.T., Hammouda, T., Poitrasson, F. (2009) Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: Implications for the source of carbonatites // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.73 (1), P.239-255.
193. Dalpe, C. and Baker, D.R. (1994) Partition coefficients for rare-earth elements between calcic amphibole and Ti-rich basanitic glass at 1.5 Gpa, 1100 degrees C. // *Mineralogical Magazine* 58: 207-208.
194. Dalpe C., Baker Don R. (2000) Experimental investigation of large-ion-lithophile-element-, high-field-strength-element- and rare-earth-element-partitioning between calcic amphibole and basaltic melt: the effects of pressure and oxygen fugacity // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140: P.233-250
195. Danyushevsky L.V. Sobolev A.V. (1996) Ferric-ferrous ratio and oxygen fugacity calculations for primitive mantle-derived melts: Calibration of an empirical technique // *Mineralogy and Petrology*. 57 (3-4), P.229-241.
196. Danyushevsky, L.V. (2001) The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // *Journal of Volcanology and Geothermal Research* V.110,P.3-4, P.265-280.
197. Dasgupta Rajdeep , Hirschmann Marc M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth and Planetary Science Letters*. 298. P.1-13.
198. Date C. J. (2006) Godel, Russell, Codd: A Recursive Golden Crowd, // (перевод на русский язык С.Д. Кузнецова: К. Дж. Дейт. Гедель, Рассел, Кодд: Рекурсивная золотая чехарда) www.thethirdmanifesto.com
199. Davies G. F. (2011) Dynamical geochemistry of the mantle // *Solid Earth Discuss* V.3, 249-333,
200. Davies G. F. (2011) Dynamical geochemistry of the mantle // *Solid Earth* 2, 159-189,
201. Dawson, J. and Hinton, R. (2003) Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite, and apatite in carbonate, Phalaborwa, South Africa. // *Mineralogical Magazine* V.67, (5), P.921-930
202. De Pieri R., Quareni S. (1978) Partition coefficients of alkali and alkaline-earth elements between alkali feldspar phenocrysts and their lava matrix. // *Mineralogical Magazine* V.42, N 321, P.63.
203. Delaney, J.S., Smith, J.V., Dawson, J.B., Nixon, P.H. (1979) Manganese thermometer for mantle peridotites // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 71 (2), P.157-169.
204. Denstad Thomas (2007) Magmatic differentiation and mixing processes among mafic to evolved lavas and syenites in the Diego Hernandez Formation, Tenerife, Canary Islands: Evidence from the geochemistry of clinopyroxenes and amphiboles // Thesis in Cand. Scient. Geosciences University of Oslo 150pp
205. Di Battistini, G., Montanini, A., Vernia, L., Bargossi, G.M., Castorina, F. (1998) Petrology and geochemistry of ultrapotassic rocks from the Montefiascone Volcanic Complex (central Italy): magmatic evolution and petrogenesis // *Lithos* 43 (3), P.169-195.
206. Di Battistini G., Montanini A., Vernia L., Venturelli G., Tonarini S. (2001) Petrology of melilite-bearing rocks from the Montefiascone Volcanic Complex (Roman Magmatic Province): New insights into the ultrapotassic volcanism of Central Italy. // *Lithos* 59 (1-2), P.1-24.
207. Dobosi, G., Jenner, G.A. (1999) Petrologic implications of trace element variation in clinopyroxene megacrysts from the Nograd volcanic province, north Hungary: A study by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Lithos* 46 (4), P.731-749.
208. Dobosi G. (1987) Chemistry of clinopyroxenes from the Lower Cretaceous alkaline volcanic rocks of the Mecsek Mountains South Hungary // *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* V.156 N3 p.281-301

209. Donovan, J.J., Hanchar, J.M., Picolli, P.M., Schrier, M.D., Boatner, L.A., Jarosewich, E. (2003) A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis // *Canadian Mineralogist* V.41 (1), P.221-232.
210. D'Orazio, M., Armienti, P., Cerretini, S. (1998) Phenocryst/matrix trace-element partition coefficients for hawaiite-trachyte lavas from the Ellittico volcanic sequence (Mt. Etna, Sicily, Italy) // *Mineralogy and Petrology* 64 (1-4), P.65-88.
211. Dostal, J., Capedri, S. (1975) Partition coefficients of uranium for some rock-forming minerals // *Chemical Geology* 15 (4), P.285-294.
212. Dostal, J., Dupuy, C., Carron, J.P., Dekerneizon, M.L. and Maury, R.C. (1983) Partition coefficients of trace elements - Application to volcanic rocks of St-Vincent, West-Indies. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.47, N.3, P.525-533.
213. Downes, H., Beard, A., Hinton, R. (2004) Natural experimental charges: An ion-microprobe study of trace element distribution coefficients in glass-rich hornblende and clinopyroxene xenoliths // *Lithos* 75 (1-2), P.1-17.
214. Drake M.J., Weill D.F. (1972) New rare earth element standards for electron microprobe analysis. // *Chem Geol* 10:179-181
215. Drake, M.J. and Weill, D.F. (1975) Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and Other Rees between Plagioclase Feldspar and Magmatic Liquid - Experimental Study. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(5): 689-712.
216. Drake, M.J. (1972) The distribution of major and trace elements between plagioclase feldspar and magmatic silicate liquid: an experimental study. // University of Oregon, Eugene 256pp
217. Draper, D.S., van Westrenen, W. (2007) Quantifying garnet-melt trace element partitioning using lattice-strain theory: Assessment of statistically significant controls and a new predictive model // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154 (6), P.731-746.
218. Draper, D.S., Xirouchakis, D., Agee, C.A. (2003) Trace element partitioning between garnet and chondritic melt from 5 to 9 GPa: Implications for the onset of the majorite transition in the martian mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 139 (1-2), P.149-169.
219. Draper, D. S.; Elkins-Tanton, L. T.; Jewell, J. D.; Thorpe, A.; Agee, C. B. (2004) High Volatile Content and Shallow Melting at the end of the Siberian Flood Basalts: Experimental Results // American Geophysical Union, Fall Meeting, abstract V.53 C-05, crp.?
220. Drexler, J.W., Bornhorst, T.J., Noble, D.C. (1983) Trace-element sanidine/glass distribution coefficients for peralkaline silicic rocks and their implications to peralkaline petrogenesis // *Lithos* V.16 (4), P.265-271.
221. Duda Antic and Schmincke Hans-Ulrich (1985) Polybaric differentiation of alkali basaltic magmas: evidence from green-core clinopyroxenes (Eifel, FRG) // *Contrib Mineral Petrol* V.91, I. 4, pp 340-353
222. Dudas, M.J., Schmitt, R.A. and Harward, M.E. (1971) Trace element partitioning between volcanic plagioclase and dacitic pyroclastic matrix. // *Earth and Planetary Science Letters* 11-5: 440-446.
223. Dunn, T. and Mccallum, I.S. (1982) The Partitioning of Zr and Nb between Diopside and Melts in the System Diopside-Albite-Anorthite. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(4): 623-629.
224. Dunn, T. (1987) Partitioning of Hf, Lu, Ti, and Mn between Olivine, Clinopyroxene and Basaltic Liquid. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96(4): 476-484.
225. Dunworth, E.A., Bell, K. (1998) Melilitolites: A new scheme of classification // *Canadian Mineralogist* 36 (3), P.895-903.
226. Dunworth Elizabeth Ann and Bell Keith (2001) The Turij Massif, Kola Peninsula, Russia: Isotopic and Geochemical Evidence for Multi-source Evolution // *Journal of Petrology* V.42 N.2 P.377-405
227. Dunworth, E.A., Wilson, M. (1998) Olivine melilitites of the SW German Tertiary volcanic province: Mineralogy and petrogenesis // *Journal of Petrology*. 39 (10), P.1805-1836.
228. Echeverria Lina M. and Aitken Bruce G. (1986) Pyroclastic rocks: another manifestation of ultramafic volcanism on Gorgona Island, Colombia // *Contrib Mineral Petrol* V.92:428 436
229. Eggler David H. and Mysen Bjorn O. (1976) The Role of CO₂ in the Genesis of Olivine Melilitite: Discussion // *Contrib. Mineral. Petrol.* 55, 231-236
230. Elkins, L., Gaetani, G. and Sims, K. (2008) Partitioning of U and Th during garnet pyroxenite partial melting: Constraints on the source of alkaline ocean island basalts. // *Earth and Planetary Science Letters* 265 (1-2), P.270-286.

231. Elkins-Tanton Linda T. (2005) Continental magmatism caused by lithospheric delamination // Geological Society of America Special P.388-395
232. Elkins-Tanton Linda T., David S, Draper, Carl B. Agee, Jessica Jewell, Andrew Thorpe, Hess P. C. (2007) The last lavas erupted during the main phase of the Siberian flood Volcanic province: results from experimental petrology // Contributions to Mineralogy and Petrology. V.153, P. 191–209
233. Ellis D.J. (1976) High Pressure Cognate Inclusions in the Newer Volcanics of Victoria // Contrib. Mineral. Petrol V.58, P.149-180
234. Ellison, A.J., Hess, P.C. (1986) Solution behavior of +4 cations in high silica melts: petrologic and geochemical implications // Contributions to Mineralogy and Petrology 94 (3), P.343-351.
235. Engell, J. (1972) A closed system crystal-fractionation model for the agpaitic Ilimaussaq intrusion, South Greenland with special reference to the lujavrites. // Bull. geol. Soc. Denmark, Copenhagen, V.22, P.334-362.
236. Evans, T.M., C. O'Neill, H.St., Tuff, J. (2008) The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS // Geochimica et Cosmochimica Acta V.72 (23), P.5708-5721.
237. Joseph M. Evensen and D London (2002) Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite // Geochimica et Cosmochimica Acta V.66, No. 12, P.2239–2265,
238. Evensen, J. and London, D. (2003) Experimental partitioning of Be, Cs, and other trace elements between cordierite and felsic melt, and the chemical signature of S-type granite. // Contributions to Mineralogy and Petrology 144 (6), P.739-757.
239. Ewart, A. and Griffin, W.L. (1994) Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks // Chemical Geology 117(1-4): 251-284.
240. Ewart A. (1976) A petrological study of the younger Tongau andesites and dacites and the olivine tholeiites of Nina Fo'ou island S.W. Pacific. // Contributions to Mineralogy and Petrology V58 N1 p1-21
241. Ewart, A., Bryan, W.B. and Gill, J.B. (1973) Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S. W. Pacific. // J. of Petrology 14(3): 429-465.
242. Exley R.A., Smith J.V. (1982) The role of apatite in mantle enrichment processes and in the Petrogenesis of some alkali basalt suites // Geochimica et Cosmochimica Acta V.46, P.1375-1384
243. Fedele Lorenzo, Alberto Zanetti , Vincenzo Morra , Michele Lustrino , L. Melluso , R. Vannucci (2009) Clinopyroxene/liquid trace element partitioning in natural trachyte–trachyphonolite systems: insights from Campi Flegrei (Southern Italy) // Contrib Mineral Petrol 158:337–356
244. Federico, M., Gianfagna, A., Aurisicchio, C. (1998) Clinopyroxene chemistry of the high-Potassium suite from the Alban Hills, Italy // Mineralogy and Petrology V.39 (1) , P.1-19
245. Fedorenko&Czamanske (1997) Results of New Field & Geochemical Studies of the Volcanic & Intrusive Rocks of the Maymecha-Kotuy Area Siberian Flood-Basalt Province Russia // International Geology Review V.39 P.479-531.
246. Feineman, M., Ryerson, F., Depaulo, D. and Plank, T. (2007) Zoisite-aqueous fluid trace element partitioning with implications for subduction zone fluid composition. // Chemical Geology 239: 250-265.
247. Fialin, M., Rémy, H., Richard, C., Wagner, C. (1999) Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives // American Mineralogist 84 (1-2), P.70-77.
248. Fitton, J.G., and D.J. Hughes. (1977) Petrochemistry of the Volcanic Rocks of the Island of Principe, Gulf of Guinea. // Contrib. Mineral. Petrol. V.64, P.257-272.
249. Flehoc, C., Rotach-Toulhoat, N., Villemant, B. (1987) Repartition de l'uranium dans les roches volcaniques par fission neutronique induite. // Bulletin de Minéralogie, 110 , 335-344
250. Foley, S. and Jenner, G. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas - the Gausberg olivine leucitite. // Lithos 75 (1-2), P.19-38.
251. Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L. (1987) The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. // Earth Sci. Rev. V.24, P.81–134.
252. Foley, S.F., Jackson, S.E., Fryer, B.J., Greenough, J.D. and Jenner, G.A. (1996) Trace element partition coefficients for clinopyroxene and phlogopite in an alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM-ICP-MS. // Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (4), P.629-638.

253. Foley, S.F., Barth, M.G. and Jenner, G.A. (2000) Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (5), P.933-938.
254. Foley S.F., Andronikov A.V., Melzer S. (2002) Petrology of ultramafic lamprophyres from the Beaver Lake area of Eastern Antarctica and their relation to the breakup of Gondwanaland // *Mineralogy and Petrology*. 74 (2-4), P.361-384.
255. Forsythe, L.M., Nielsen, R.L. and Fisk, M.R. (1994) High-Field-Strength Element Partitioning between Pyroxene and Basaltic to Dacitic Magmas. // *Chemical Geology* 117 (1-4): 107-125.
256. L. Francalanci, A. Peccerillo and G. Poli (1987) Partition coefficients for minerals in potassium-alkaline rocks: Data from Roman province (Central Italy) // *geochemical Journal* V.21, pp.1-10
257. Don Francis, William Minarik (2008) Aluminum-dependent trace element partitioning in clinopyroxene // *Contrib Mineral Petrol* 156:439-451
258. Frei, D., Liebscher, A., Wittenberg, A., Shaw, C.S.J. (2003) Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote-group minerals and melts: An experimental and theoretical study // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146 (2), P.192-204.
259. Frei, D., Liebscher, A., Franz, G., Wunder, B., Klemme, S., Blundy, J. (2009) Trace element partitioning between orthopyroxene and anhydrous silicate melt on the lherzolite solidus from 1.1 to 3.2 GPa and 1,230 to 1,535°C in the model system Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157 (4), P.473-490.
260. Fretzdorff, S., Stoffers, P., Devey, C.W., Munsch, M. (1998) Structure and morphology of submarine volcanism in the hotspot region around Reunion island, western Indian Ocean // *Marine Geology* V.148 (1-2), P.39-53.
261. Fujii, T., and Scarfe, C.M., (1985) Compositions of liquids coexisting with spinel lherzolite at 10 kbar and the genesis of MORBs. // *Contr. Miner. Petrol.* 90:18-28.
262. Fujimaki, H. (1986) Partition-Coefficients of Hf, Zr, and Ree between Zircon, Apatite, and Liquid. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 94(1): 42-45.
263. Fujimaki, H. Tatsumoto, M., and Aoki, K. (1984) Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. // *Journal of Geophysical Research* 89(B1) P.662-672.
264. Fujinawa A. and Green T. H. (1997) Partitioning behaviour of Hf and Zr between amphibole, clinopyroxene, garnet and silicate melts at high pressure. // *Eur. J. Mineral.* 9 (2), P.379-391.
265. Furman, T., Frey, F.A. and Park, K.H. (1991) Chemical Constraints on the Petrogenesis of Mildly Alkaline Lavas from Vestmannaeyjar, Iceland - the Eldfell (1973) and Surtsey (1963-1967) Eruptions. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 109 (1): 19-37.
266. Gaetani, G.A. and Grove, T.L. (1995) Partitioning of rare earth elements between clinopyroxene and silicate melt Crystal-chemical controls // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (10), P.1951-1962
267. Gaetani, G.A. and Grove, T.L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: Constraints on core formation in the Earth and Mars // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.61 (9), P.1829-1846.
268. Gaetani, G. (2004) The influence of melt structure on trace element partitioning near the peridotite solidus. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147 (5), P.511-527.
269. Gaetani, G., Kent, A., Grove, T., Hutchenson, I. and Stolper, E. (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.145 (4), P.391-405.
270. Gallahan, W.E. and Nielsen, R.L. (1992) The Partitioning of Sc, Y, and the Rare-Earth Elements between High-Ca Pyroxene and Natural Mafic to Intermediate Lavas at 1-Atmosphere // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (6): 2387-2404.
271. Garcia, M. O., F. A. Frey, and D. G. Grooms. (1986) Petrology of volcanic rocks from Kaula Island, Hawaii Implications for the origin of Hawaiian phonolites // *Contrib Mineral Petrol* V.94, P.461-471
272. Garg A.N. (1981) The role of crystal chemical effects in zirconium-hafnium fractionation in oceanic basalts from Ascension island. // *Chem. Geol.* V34 N3/4 235-241
273. Gasparik, T. and Drake, M.J. (1995) Partitioning of elements among two silicate perovskites, superphase B, and volatile-bearing melt at 23 Gpa and 1500-1600C. // *Earth and Planetary Science Letters* 134: 307-318.

274. Geßmann, C.K., Rubie, D.C. (1998) The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth's core // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.62 (5), P.867-882.
275. GEE LAUREN L. AND SACK RICHARD O. (1988) Experimental Petrology of Melilite Nephelinites // *Journal of Petrology* V.29, Pin 6, P. 1233-1255.
276. GEOROCK () // GEOROCK <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc>
277. Gessmann, C.K., Rubie, D.C., McCammon, C.A. (1999) Oxygen fugacity dependence of Ni, Co, Mn, Cr, V, and Si partitioning between liquid metal and magnesiowustite at 9-18 GPa and 2200°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.63 (11-12), P.1853-1863.
278. Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E. (1981) A FORTRAN IV computer program for evaluating temperatures and oxygen fugacities from the compositions of coexisting iron-titanium oxides // *Computers and Geosciences* V.7 (1), P.123-129.
279. Ghiorso, M.S., Sack, O. (1991) Fe-Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108 (4), P.485-510.
280. Ghiorso, M.S. (1985) Chemical mass transfer in magmatic processes - I. Thermodynamic relations and numerical algorithms // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 90 (2-3), P.107-120.
281. Ghiorso, M.S. (2004) An equation of state for silicate melts. III. Analysis of stoichiometric liquids at elevated pressure: Shock compression data, molecular dynamics simulations and mineral fusion curves // *American Journal of Science* 304 (8-9), P.752-810.
282. Giannetti, B., Luhr, J.F. (1990) Phlogopite-clinopyroxenite nodules from high-K magmas, Roccamonfina Volcano, Italy: evidence for a low-pressure metasomatic origin // *Earth and Planetary Science Letters* 101 (2-4), P.404-424.
283. Gill J.B. (1978) Role of trace element partition coefficients in models of andesite genesis. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.42, N 6A, P.709-724.
284. Ginibre, C., Wörner, G., Kronz, A. (2004) Structure and dynamics of the Laacher See magma chamber (Eifel, Germany) from major and trace element zoning in sanidine: A cathodoluminescence and electron microprobe study // *Journal of Petrology* V.45 (11), P.2197-2223.
285. Giret A. (1983) Le Plutonisme oceanique intraplaque: exemple des oles Kergulen. // CNFRA. N54. P.290.
286. Giris, A.V., Bulatov, V.K., Lahaye, Y., Brey, G.P. (2006) Partitioning of trace elements between carbonate-silicate melts and mantle minerals: Experiment and petrological consequences // *Petrology*, 14 V.5, P.492-514.
287. Graham, D.W., Zindler, A., Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Batiza, R., Staudigel, H. (1988) He, Pb, Sr and Nd isotope constraints on magma genesis and mantle heterogeneity beneath young Pacific seamounts // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 (4), P.446-463.
288. Gramenitskii, E.N., Shchekina, T.I. (2005) Behavior of rare earth elements and yttrium during the final differentiation stages of fluorine-bearing magmas // *Geochemistry International* V.43 (1), P.45-59.
289. Grant K. J. and Wood B.J. (2007) Olivine-melt partitioning and Henry's Law revisited. // Abstract 11th Exp. Conference. 1 p.
290. Green, T.H., Adam, J. (2003) Trace element partition coefficients for mica and variety of mantle derived melts and fluids. // Abstr. P.1
291. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1983) Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas. // *Nature* V.305 (5933), P.414-416.
292. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1985) Experimental determination of REE partition coefficients between amphibole and basaltic to andesitic liquids at high pressure. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (6), P.1465-1468.
293. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1985) Rare earth element partitioning between clinopyroxene and silicate liquid at moderate to high pressure. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91 (1), P.24-36.
294. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1987) An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.51 N1 p.55-62
295. Green D.H., Ringwood A.E. (1967) The genesis of basaltic magmas // *Contrib. Mineral. Petrol.* V.15. P.103-190.

296. Green, T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis - Sedona 16 years later // *Chemical Geology* V.117 (1-4), P.1-36.
297. Green, T.H. (1995) Experimental versus natural two-mineral partition coefficients: a 'high-tech' controversy // *International Geology Review* 37 (10), P.851-865.
298. Green, T.H., Sie, S.H., Ryan, C.G. and Cousens, D.R. (1989) Proton microprobe - determined partitioning of Nb, Ta, Zr, Sr and Y between garnet, clinopyroxene and basaltic magma at high pressure and temperature // *Chemical Geology* V. 74, I. 3-4, P.201-216
299. Green, T.H., Adam, J., Siel, S.H. (1992) Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism // *Mineralogy and Petrology* 46 (3), P.179-184.
300. Green, T.H., Adam, J., Site, S.H. (1993) Proton microprobe determined trace element partition coefficients between pargasite, augite and silicate or carbonatitic melts. // *EOS* 74: 340.
301. Green, T., Blundy, J., Adam, J. and Yaxley, G. (2000) SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.5 Gpa and 1080-1200C. // *Lithos* 53 (3-4), P.165-187.
302. Grutzeck M.W , Kridolbaug S.J., Weill D.R. (1973) REE partitioning between diopside and silicate liquid. // *EOS* V.54, P.1222
303. Grutzeck M., Kridelbaugh S., Weill D.F. (1974) The distribution of Sr and REE between diopside and silicate liquid. // *Geophysical Research Letters* V1 N6 p273-275
304. Guo, J., Green, T.H. (1989) Barium partitioning between alkali feldspar and silicate liquid at high temperature and pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102 (3), P.328-335.
305. Guo, J., Green, T.H. (1990) Experimental study of barium partitioning between phlogopite and silicate liquid at upper-mantle pressure and temperature // *Lithos* V.24, I. 2, P.83-95.
306. Hack, P.J., Nielsen, R.L. and Johnston, A.D. (1994) Experimentally determined rare-earth element and Y partitioning behavior between clinopyroxene and basaltic liquids at pressures up to 20 kbar. // *Chemical Geology* V.117 P.89-105.
307. Häkli, T.A., Wright, T.L. (1967) The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31 (5), P.877-884.
308. Halliday, A.N., Lee, D.-C., Tommasini, S., Davies, G.R., Paslick, C.R., Godfrey Fitton, J., James, D.E. (1995) Incompatible trace elements in OIB and MORB and source enrichment in the sub-oceanic mantle // *Earth and Planetary Science Letters* 133 (3-4), P.379-395.
309. Hanchar, J.M., van Westrenen, W. (2007) Rare earth element behavior in zircon-melt systems // *Elements* V.3 (1) , P.37-42.
310. Hansen John Rose and Sorensen Henning (2002) Geology of the Lujavrites from the Ilimaussaq alkaline complex South Greenland, with information from seven bore holes. // *Contribution to the Mineralogy of Ilimaussaq* P.109, 40.
311. B.Hanson and J.H. Jones (1998) The systematics of Cr³⁺ and Cr²⁺ partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel // *American Mineralogist*, V.83, P.669-684,
312. Hanson, G. N. (1977) Geochemical evolution of the suboceanic mantle // *Journal of the Geological Society* V.134, P.235-253.
313. Harlow, G.E., Davies, R. (2004) Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions // *Lithos* V.77 (1-4 SPEC. ISS.), P.647-653.
314. Harrison W.J ., Wood B.J. (1980) An experimental investigation of the partitioning of TR between garnet and liquid with reference to the role of effect equilibria. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 72 (2), P.145-155.
315. Harrison W.J. (1981) Partitioning of REE between mineral and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite. // *American Mineralogist* V66 N3-4 p242-259
316. Hart, S.R. and Brooks, C. (1974) Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.38, N 12, P.1799-1806.
317. Hart, S.R. and Davis, K.E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt. // *Earth and Planetary Science Letters* 40: 203-219.
318. Hart, S.R. and Dunn, T. (1993) Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113: 1-8.
319. Hart, S.R. (1984) A large scale isotopic anomaly in the Southern Hemisphere mantle. // *Nature* V.309, 753-757.

320. Hauri, E.H., Wagner, T.P. and Grove, T.L. (1994) Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.149-166.
321. Hawkesworth C.J., Pearson D.G., Turner S.P. (1999) Chemical and temporal variations in the Earth's lithosphere. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 357, P.647-669
322. Hawthorne, F.C., Cooper, M., Bottazzi, P., Ottolini, L., Ercit, T.S., Grew, E.S. (1995) Micro-analysis of minerals for boron by SREF, SIMS and EMPA: a comparative study // *Canadian Mineralogist* V.33 (2), P.389-397.
323. Heber, V., Brooker, R., Kelley, S. and Wood, B. (2007) Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, xenon) for olivine and clinopyroxene. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (4), P.1041-1061.
324. Hegner, E., Walter, H.J., Satir, M. (1996) Pb-Sr-Nd isotopic compositions and trace element geochemistry of megacrysts and melilitites from the Tertiary Urach volcanic field: Source composition of small volume melts under SW Germany // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.122 (3), P.322-335
325. Heinonen Jussi, S. Luttinen, Arto V (2010) Mineral chemical evidence for extremely magnesian subalkaline melts associated with the Karoo large igneous province // *Mineralogy and Petrology*, V.99, N 3-4, 201-217
326. Hellebrand, E., Snow, J.E., Mostefaoui, S., Hoppe, P. (2005) Trace element distribution between orthopyroxene and clinopyroxene in peridotites from the Gakkel Ridge: A SIMS and NanoSIMS study // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150 (5), P.486-504.
327. Helly, J., Staudigel, H., Koppers, A. (2003) Scalable models of data sharing in Earth sciences // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4 (1), art.P.1010
328. Henderson, P. (1979) Rare earth element partition between sphene, apatite and other coexisting minerals of the Kangerdlugssuaq intrusion, E. Greenland // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.72 (1), P.81-85.
329. Henderson, C.M.B., Redfern, S.A.T., Smith, R.I., Knight, K.S., Charnock, J.M. (2001) Composition and temperature dependence of cation ordering in Ni-Mg olivine solid solutions: A time-of-flight neutron powder diffraction and EXAFS study // *American Mineralogist* 86 (10), P.1170-1187.
330. Herzberg, C., O'Hara, M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age // *Journal of Petrology*. 43 (10), P.1857-1883.
331. Hewitt, I.J., Fowler, A.C. (2008) Partial melting in an upwelling mantle column // *Proc. of the R. Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, V.464 (2007), P.2467-2491.
332. Higuchi, H. and Nagasawa, H. (1969) Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks. // *Earth and Planetary Science Letters* V.7, N 3, P.281-287.
333. Hildner, E., A. Klugel, F.Hauff. (2011) Magma storage and ascent during the 1995 eruption of Fogo, Cape Verde Archipelago. // *Contrib. Mineral. Petrol.* V.162, P.751-772.
334. Hill, E., Wood, B. and Blundy, J. (2000) The effect of Ca-Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt. // *Lithos* 53 (3-4), P.203-215.
335. Hilyard, M., Nielsen, R.L., Beard, J.S., Patino-Douce, A. and Blencoe, J. (2000) Experimental determination of the partitioning behavior of rare Earth and high field strength elements between paragonitic amphibole and natural silicate melts. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 1,103-1,120.
336. Hirose, K., Shimizu, N., van Westrenen, W., Fei, Y. (2004) Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 146 (1-2), P.249-260.
337. Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper E. M. (1998) The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.62 N.5, P.883-902.
338. Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M. (1999) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. II. Isobaric variations in melts near the solidus and owing to variable source composition // *Journal of Petrology* V.40 (2), P.297-313.
339. Hoernle K., Schmincke H.-U. (1993) The petrology of the tholeiites through melilite nephelinites on Gran Canaria, Canary Islands: crystal fractionation, accumulation, and depths of melting. // *Journal of Petrology*. V.34, N.3, P.573-597.
340. Hoernle K, Schmincke H-U (1993) The role of partial melting in the 15-Me geochemical evolution of Gran Canaria: a Nob model for the Canary hotspot. // *J Petrol* 34: 599-626

341. Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. // *Nature*. 385 (6613), P.218-229.
342. Horn, I., Foley, S.F., Jackson, S.E. and Jenner, G.A. (1994) Experimentally determined partitioning of high field strength- and selected transition elements between spinel and basaltic melt. // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.193-218.
343. Horng, W.-S., Hess, P.C. (2000) Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138 (2), P.176-185.
344. Huang F., C.C. Lundstrom, W.F. McDonough (2006) Effect of melt structure on trace-element partitioning between clinopyroxene and silicic, alkaline, aluminous melts // *American Mineralogist*, 91 (8-9), P.1385-1400.
345. Huang Hui, Yaoling Niu, Zhao Zhidan, Hei Huixin, Zhu Dicheng (2011) On the Enigma of Nb-Ta and Zr-Hf Fractionation—A Critical Review // *Journal of Earth Science* V.22, No. 1, P.52–66
346. Huppert, H.E., Sparks, R.S.J. (1984) Double-diffusive convection due to crystallization in magmas. // *Annual review of Earth and planetary sciences*. V.12, P.11-38.
347. Icenhower, J.P. and London, D. (1996) Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. // *American Mineralogist* 81 (5-6), P.719-734.
348. Ichiyama Y., Ishiwatari A. (2005) HFSE-rich picritic rocks from the Mino accretionary complex, southwestern Japan // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 149 (4), P.373-387.
349. Ionov D.A. , A-W. Hofmann (1995) Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: Implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations // *Earth and Planetary Science Letters* 131 (3-4), P.341-356
350. Irvine, T.N. and Kushiro, I. (1976) Partitioning of Ni and Mg between olivine and silicate liquids. // *Yearbook of the Carnegie Institute of Washington* 75: 668-675.
351. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1976) Effect of Composition on Partitioning of Rare-Earth Elements, Hf, Sc and Co between Garnet and Liquid - Experimental and Natural Evidence. // *EOS, Transactions of the American Geophysical Union* 57(4): 339-339.
352. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1977) Experimental partitioning of trace elements between garnet and hydrous acidic melt. // *Marine Geology* 59-61. P.59-61.
353. Irving, A.J., Frey, F.A. (1978) Distribution of Trace-Elements between Garnet Megacrysts and Host Volcanic Liquids of Kimberlitic to Rhyolitic Composition. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (NA6) P.771-787.
354. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1984) Trace element abundances in megacrysts and their host basalts: Constraints on partition coefficients and megacryst genesis // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (6), P.1201-1221.
355. Irving A.J., Green D.H. (2008) Phase relationships of hydrous alkalic magmas at high pressures: Production of nepheline hawaiitic to mugearitic liquids by amphibole-dominated fractional crystallization within the lithospheric mantle // *Journal of Petrology*. V.49 N. 4 P.741-756
356. Irving, A.J. (1978) A review of Experimental Studies of Crystal-Liquid Trace-Element Partitioning. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.42, N 6A, P.743-770.
357. Ishimaru, S., Arai, S. (2008) Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.156, N.1, P.119-131
358. Ivanikov, V.V., Rukhlov, A.S., Bell, K. (1998) Magmatic evolution of the melilitite-carbonatite-nephelinite dyke series of the Turiy Peninsula (Kandalaksha Bay, White Sea, Russia). // *Journal of Petrology*. V.39 N11-12, P.2043–2059
359. Ivanov, A.V. (2007) Evaluation of different models for the origin of the Siberian Traps // *Special Paper of the Geological Society of America*, (430), 669-691
360. Ivanov, A.V., Rasskazov, S.V., Feoktistov, G.D., He, H., Boven, A. (2005) ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of Usol'skii sill in the south-eastern Siberian Traps Large Igneous Province: Evidence for long-lived magmatism // *Terra Nova*, 17 (3), 203-208
361. Janney P.E., Le Roex A.P., Carlson R.W., Viljoen K.S. (2002) A chemical and multi-isotope study of the Western Cape olivine melilitite province, South Africa: Implications for the sources of kimberlites and the origin of the HIMU signature in Africa. // *Journal of Petrology*. 43 (12), P.2339-2370.
362. Jeffries T.E., W.T. Perkins, N.J.G. Pearce (1995) Measurements of trace elements in basalts and their phenocrysts by laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry (LPMA-ICP-MS) // *Chemical Geology* 121 (1-4), P.131-144

363. Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J., Longerich, H.P. (1993) Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (23-24), P.5099-5103
364. Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J. and Longerich, H.P. (1994) Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (23-24): 5099-5103
365. Jensen B.B. (1973) Patterns of trace elements partitioning. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.37, N 10, P.2227-2242.
366. Jochum K.P., McDonough W.F., Palme H., Spette B. (1989) Compositional constraints on the continental lithospheric mantle from trace elements in spinel peridotite xenoliths. // *Nature* V.340 N6234 p548-550
367. John Timm, Reiner Klemm, Stephan Klemme, Jorg A. Pfander, J. Elis Hoffmann, Jun Gao (2011) Nb-Ta fractionation by partial melting at the titanite-rutile transition // *Contrib Mineral Petrol* 161:35-45
368. Johnson, K.T.M. and Kinzler, R.J. (1989) Partitioning of REE, Ti, Zr, Hf, and Nb between clinopyroxene and basaltic liquid: an ion microprobe study. // *EOS* 70: 1,388.
369. Johnson, K.T.M. (1994) Experimental cpx/ and garnet/melt partitioning of REE and other trace elements at high pressures; petrogenetic implications.. // *Mineralogical Magazine* V.58: 454-455.
370. Kevin T.M. Johnson (1998) Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures // *Contrib Mineral Petrol* 133: 60-68
371. Johnston, A.D., Schwab, B.E. (2004) Constraints on clinopyroxene/melt partitioning of REE, Rb, Sr, Ti, Cr, Zr, and Nb during mantle melting: First insights from direct peridotite melting experiments at 1.0 GPa // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.68 (23), P.4949-4962.
372. Jones A.P. Peckett A. (1980) Zirconium-bearing aegirines from Montzfeldt, South Greenland // *Mineralogy and Petrology* V.75, P.251-255
373. John H. Jones (1984) Temperature- and pressure-independent correlations of olivine-liquid partition coefficients and their application to trace element partitioning // *Contrib Mineral Petrol* 88:126-132
374. Jones A. P. (1984) Mafic silicates from the nepheline syenites of the Motzfeldt centre, South Greenland // *Mineral. Magaz* V.48. N.346, 1-12
375. Jones, J.H. (1995) Experimental Trace Element Partitioning // *Rock Physics and Phase Relations A Handbook of Physical Constants* AGU Reference P.73-105
376. Jurewicz, A.J.G., Watson, E.B. (1988) Cations in olivine, Part 1: Calcium partitioning and calcium-magnesium distribution between olivines and coexisting melts, with petrologic applications // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 (2), P.176-185.
377. Kamenetsky, V.S., De Vivo, B., Naumov, V.B., Kamenetsky, M.B., Menagh, T.P., Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., Davidson, P. (2003) Magmatic inclusions in the search for natural silicate-salt melt immiscibility: Methodology and examples // *Developments in Volcanology* 5 (C), P.65-82.
378. Kamo S., Czamanske G., Amelin Yu., Fedorenko V., Davis D., Trofimov V. (2003) Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma // *Earth and Planetary Science Letters* 214. P.75-91.
379. Kar, A., Weaver, B., Davidson, J., Colucci, M. (1998) Origin of differentiated volcanic and plutonic rocks from Ascension Island, South Atlantic Ocean // *Journal of Petrology*. V.39, N.5, P.1009-1024.
380. Karner, J., Papike, J.J., Shearer, C.K. (2006) Comparative planetary mineralogy: Pyroxene major- and minor-element chemistry and partitioning of vanadium between pyroxene and melt in planetary basalts // *American Mineralogist* 91 (10), P.1574-1582.
381. Karner, J.M., Papike, J.J., Shearer, C.K., McKay, G., Le, L., Burger, P. (2007) Valence state partitioning of Cr and V between pyroxene-melt: Estimates of oxygen fugacity for martian basalt QUE 94201 // *American Mineralogist*, 92 (7), P.1238-1241.
382. Karner, J.M., Papike, J.J., Sutton, S.R., Shearer, C.K., McKay, G., Le, L., Burger, P. (2007) Valence state partitioning of Cr between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt

- composition and direct determination of Cr valence states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition // *American Mineralogist*, 92 (11-12), P.2002-2005.
383. Karner, J.M., Papike, J.J., Sutton, S.R., Shearer, C.K., Burger, P., McKay, G., Le, L. (2008) Valence state partitioning of V between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt composition, and direct determination of V valence states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition // *Meteoritics and Planetary Science* 43 (8), P.1275-1285.
 384. Karner J.M., J.J. Papike , S.R. Sutton, C.K. Shearer, P. Burger, G. McKay , L. Le. (2008) Valence state partitioning of vanadium between pyroxene-melt: effects of pyroxene and melt composition and direct determination of V valence by XANES. // *Lunar and Planetary Science XXXIX* P.1110
 385. Kato T., Irifune T., Ringwood A.E. (1987) Majorite partition behavior and petrogenesis of the earth's upper mantle. // *Geophysical Research Letters* V14 N5 p546-549
 386. Kato, T., Ringwood, A.E. and Irifune, T. (1988) Experimental-Determination of Element Partitioning between Silicate Pervoskites, Garnets and Liquids - Constraints on Early Differentiation of the Mantle. // *Earth and Planetary Science Letters* 89-1: 123-145.
 387. Kawabata, H., T. Hanyu, Jun-Ichi Qing Chang, Kimura, A. R. L. Nichols, and Y. Tatsumi. (2011) The Petrology and Geochemistry of St. Helena Alkali Basalts: Evaluation of the Oceanic Crust-recycling Model for HIMU OIB. // *Journal of Petrology* V.52 N. 4 P.791-838
 388. Kay R.W., Gast P.W. (1973) The rare earth content and origin of alkali-rich basalts // *J. of Geology* V81 p653-682
 389. Kazuhira S. (1981) Grain boundary concentration of REE element in a hornblende cumulate. // *Geochemical Journal* V15 N6 p29-38
 390. Kennedy, A.K., Lofgren, G.E. and Wasserburg, G.J. (1993) An Experimental-Study of Trace-Element Partitioning between Olivine, Ortho-Pyroxene and Melt in Chondrules - Equilibrium Values and Kinetic Effects. // *Earth and Planetary Science Letters*. V.115(1-4): P.177-195
 391. Kennedy, A.K., Lofgren, G.E., Wasserburg, G.J. (1994) Trace-element partition coefficients for perovskite and hibonite in meteorite compositions // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.379-390.
 392. Shantanu Keshav, Alexandre Corgne, Gudmundur H. Gudfinnsson, Michael Bizimis, William F. McDonough And Yingwei Fei (2005) Kimberlite petrogenesis: Insights from clinopyroxene-melt partitioning experiments at 6GPa in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ system // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.69, No. 11, P.2829-2845,
 393. Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1992) Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 1. Experiments and methods // *Journal of Geophysical Research* 97 (B5), P.6885-6906.
 394. Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1992) Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 2. Applications // *Journal of Geophysical Research* 97 (B5), P.6907-6926.
 395. Kinzler, R.J., Grove, T.L. and Recca, S.I. (1990) An experimental-Study on the effect of temperature and melt composition on the partitioning of Nickel between olivine and silicate melt. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(5): 1255-1265.
 396. Kjarsgaard B.A. (1998) Phase relations of a carbonated high-CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa // *Journal of Petrology*. 39 (11-12), P.2061-2075.
 397. Klausen, M.B. (2004) Geometry and mode of emplacement of the Thverartindur cone sheet swarm, SE Iceland // *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 138 (3-4), P.185-204.
 398. Klein M, Stosch H.G., Seck H.A. (1997) Partitioning of high field strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study // *Chemical Geology* V137 P.257-271
 399. Klein, M., Stosch, H.-G., Seck, H.A., Shimizu, N. (2000) Experimental partitioning of high field strength and rare earth elements between clinopyroxene and garnet in andesitic to tonalitic systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (1), P.99-115.
 400. Klemme, S., Dalpé, C. (2003) Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt // *American Mineralogist* 88 (4), P.639-646.
 401. Klemme, S. Meyer H.P. (2003) Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures. // *Chemical Geology* 199 (3-4), P.233-242.
 402. Klemme, S. (2003) Trace element partitioning between apatite and carbonatite melt. // *American Mineralogist* 88: 639-646.
 403. Klemme, S., van der Laan, S.R., Foley, S.F., Günther, D. (1995) Experimentally Determined Trace and Minor Element Partitioning between Clinopyroxene and Carbonatite Melt under Upper-Mantle Conditions. // *Earth and Planetary Science Letters* 133 (3-4), P.439-448

404. Klemme, S., Blundy, J.D., Wood, B.J. (2002) Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.66, No. 17, P.3109–3123,
405. Klemme, S., Prowatke, S. and Hametner, K. (2005) The partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (9), P.2361-2371.
406. Klemme, S., Gunther, D., Hametner, K., Prowatke, S. and Zack, T. (2006) The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvospinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the moon. // *Chemical Geology* 234: 251-263.
407. Klemme, K., Blundy, J. and Green, T. (2008) Trace element partitioning and accessory phase saturation during H₂O-saturated melting of basalt with implications for subduction zone chemical fluxes. // *Journal of Petrology* 49 (3), P.523-553.
408. Klimm Kevin, Jon D. Blundy And Trevor H. Green (2008) Trace Element Partitioning and Accessory Phase Saturation during H₂O-Saturated Melting of Basalt with Implications for Subduction Zone Chemical Fluxes // *Journal of petrology* V.49, N3, P.523-553
409. Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (2000) Geochemical evidence for meimechite magma generation in the subcontinental lithosphere of Polar Siberia. // *Journal of Asian Earth Sciences*. N. 18, P.195–203.
410. Kogiso T., Hirschmann M.M., Reiners P.W. (2004) Length scales of mantle heterogeneities and their relationship to ocean island basalt geochemistry. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68 (2), P.345-360.
411. Kohn, S.C. and Schofield, P.F. (1994) The importance of melt composition in controlling trace-element behaviour: an experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts // *Chemical Geology* 117 V.117, Issues 1-4, P.73-87
412. Kohn, S.C., Charnock, J.M., Henderson, C.M.B., Greaves, G.N. (1990) The structural environments of trace elements in dry and hydrous silicate glasses; a manganese and strontium K-edge X-ray absorption spectroscopic study // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105 (3), P.359-368.
413. Konig Stephan, Schuth Stephan (2011) Deep melting of old subducted oceanic crust recorded by superchondritic Nb/Ta in modern island arc lavas // *Earth and Planetary Science Letters* 301 265–274
414. Konzett, J., Fei, Y. (2000) Transport and storage of potassium in the earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions // *Journal of Petrology* V.41 N.4 P.583-603
415. Korringa M.K., Noble D.C. (1971) Distribution of Sr and Ba between natural feldspar and igneous melt. // *Earth and Planetary Science Letters* V.11, N 2, P.147-151.
416. Kovalenko, V.I., Ryabchikov, I.D., Antipin, V.S. (1986) Empirical formulas for the temperature and mineral-composition dependence of strontium and barium distribution coefficients in magmatic rocks. // *Geochemistry International* 23 (2), P.153-170.
417. Kovalenko V. I., Richard L. Hervig, Michael F. Sheridan (1988) Ion-microprobe analyses of trace elements in anorthoclase, hedenbergite, aenigmatite, quartz, apatite, and glass in pantellerite: Evidence for high water contents in pantellerite melt // *American Mineralogist* V.73 N 9 and 10 P.1038-1046
418. Kovalenko, V.I., Ryabchikov, I.D., Antipin, V.S. (1988) Temperature dependence of the distribution coefficients for Sn, W, Pb, and Zn in magmatic systems // *Geochemistry International* 25 (1), P.1-10.
419. Kuehner, S.M., Laughlin, J.R., Grossman, L., Johnson, M.L. and Burnett, D.S. (1989) Determination of trace element mineral/liquid partition coefficients in melilite and diopside by ion and electron microprobe techniques // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.53, Issue 12, P.3115-3131
420. Kyle, P.R., J. A. Moore, M. F. Thirlwall. (1992) Petrologic Evolution of Anorthoclase Phonolite Lavas at Mount Erebus, Ross Island, Antarctica // *J. Petrology* V.33, N.4, P. 849-875 .
421. Larsen, L.M. (1976) Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland // *Journal of Petrology* V.17 (2) , P.258-290
422. Larsen, L.M. (1979) Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gardar igneous province. South Greenland // *Lithos* 12(4): 303-315.

423. Larsen, L.M. (1981) Sector zoned aegirine from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland // *Contribs Mineral, and Petrol.* V.76, I.3, P.285-291
424. Latourrette, T.Z. and Burnett, D.S. (1992) Experimental-Determination of U-Partitioning and Th-Partitioning between Clinopyroxene and Natural and Synthetic Basaltic Liquid. // *Earth and Planetary Science Letters* 110 (1-4): 227-244.
425. Latourrette, T., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1995) Trace-Element Partitioning between Amphibole, Phlogopite, and Basanite Melt. // *Earth and Planetary Science Letters* 135(1-4): 13-30.
426. Law, K., Blundy, J., Wood, B. and Ragnarsdottir, K. (2000) Trace element partitioning between wollastonite and silicate-carbonate melt. // *Mineralogical Magazine* 64(4): 651-661.
427. Le Bas, M.J. & Streckeisen, A.L.. (1991) The IUGS systematics of igneous rocks. // *J. Geol. Soc. London* V.148. P.825-833.
428. Le Bas, M.J., Durham, J., Plant, J.A. (1983) IGBA and the national geochemical data bank in the U.K.: Design and systems // *Computers and Geosciences* 9 (4), P.513-521.
429. Le Roex, A.P., Cliff, R.A., Adair, B.J.I. (1990) Tristan da Cunha, South Atlantic: Geochemistry and Petrogenesis of a Basanite-Phonolite Lava Series // *Journal of Petrology* V.31, N.4, P. 779-812
430. Lee W.-J., Wyllie P.J. (1998) Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. // *Journal of Petrology.* V.39 (11-12), P.2005-2013
431. Lee, C.-T.A., Harbert, A., Leeman, W.P. (2007) Extension of lattice strain theory to mineral/mineral rare-earth element partitioning: An approach for assessing disequilibrium and developing internally consistent partition coefficients between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and basaltic melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2), P.481-496.
432. Leeman, W.P. and Lindstrom, D.J. (1978) Partitioning of Ni²⁺ between Basaltic and Synthetic Melts and Olivines - Experimental-Study. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (NA6): 801-816.
433. Leeman, W. and Phelps, D. (1981) Partitioning of rare earths and other trace elements between sanidine and coexisting volcanic glass.. // *J. of Geophysical Research* V.86 (B11), P.10193-10199.
434. Leeman, W.P. and Scheidegger, K.F. (1977) Olivine/liquid distribution coefficients and a test for crystal-liquid equilibrium. // *Earth and Planetary Science Letters* 35: 247-257.
435. Leeman, W.P. (1974) Part I, Petrology of basaltic lavas from the Snake River Plain, Idaho; and Part II, Experimental determination of partitioning of divalent cations between olivine and basaltic liquid. // University of Oregon, Eugene. 108pp
436. Leeman, W.P., Ma, M.-S., Murali, A.V., Schmitt, R.A. (1978) Empirical estimation of magnetite/liquid distribution coefficients for some transition elements // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.65 (3), P.269-272.
437. Leeman, W.P., Ma, M.-S., Murali, A.V., Schmitt, R.A. (1978) Empirical estimation of magnetite/liquid distribution coefficients for some transition elements - A correction // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.66 (4), P.429.
438. Legendre, C., Maury, R.C., Savanier, D., Cotten, J., Chauvel, C., Hemond, C., Bollinger, C., Guille, G., Blais, S., Rossi, P. (2005) The origin of intermediate and evolved lavas in the Marquesas archipelago: an example from Nuku Hiva island (French Polynesia) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research* V,143 (4), P.293-317.
439. Lehnert, K., Y. Su, C. H. Langmuir, B. Sarbas, and U. Nohl, (2000) A global geochemical database structure for rocks. // *Geochem. Geophys. Geosyst* V.1, 32pp
440. Lemarchand, F., Benoit, V. and Calais, G. (1987) Trace element distribution coefficients in alkaline series. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (5), P.1071-1081.
441. Li C., Ripley E.M. (2005) Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. // *Mineralium Deposita.* 40 (2), P.218-230.
442. Libourel, G. (1999) Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.136: P.63-80.
443. Liebske, C., Corgne, A., Frost, D.J., Rubie, D.C., Wood, B.J. (2005) Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149 (1), P.113-128.

444. Lindstrom, D.J. and Weill, D.F. (1978) Partitioning of transition metals between diopside and coexisting silicate liquids. I. nickel, cobalt, and manganese. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 817-831.
445. Liotard J.M., Lefevre C, Dupuy C. (1977) Coefficients au partage de Li, K, Rb, Cs, Sr et Ba entre plagioclase et verre des roches de la serie calco-alcaline du Perou. // *C.r. Acad. sci. D*, V.285, N 11, P.1087-1090.
446. Liotard, J.M., Vernières, J., Dupuy, C. (1979) Variabilité des valeurs de coefficient de partage - Influence de la structure des liquides magmatiques // *Chemical Geology* 26 (3-4), P.237-247.
447. Lofgren, G.E., Huss, G.R., Wasserburg, G.J. (2006) An experimental study of trace-element partitioning between Ti-Al-clinopyroxene melt: Equilibrium and kinetic effects including sector zoning. // *American Mineralogist* 91 (10), P.1596-1606.
448. Long, P.E. (1978) Experimental determination of partition coefficients for Rb, Sr, and Ba between alkali feldspar and silicate liquid. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.42, N 6, P.833-846.
449. Lopez-Ruiz, J., Cebria, J.M. and Doblas, M. (2001) Mantle plumes: dynamics and geochemical signature plumas mantelicas: dinamica y signatura geoquimica // III Congreso Iberico de Geoquimica VIII Congreso de Geoquimica de Espana Zaragoza-2001 M. Lago, E. Arranz y C. Gale (Eds.) P.227-234
450. Lucassen Friedrich , Dieter Pudlo , Gerhard Franz , Rolf L. Romer , Peter Dulski (2013) Cenozoic intra-plate magmatism in the Darfur volcanic province: mantle source, phonolite-trachyte genesis and relation to other volcanic provinces in NE Africa // *Int J Earth Sci Geol Rundsch* V.102, P.183–205
451. Lumpkin, G.R., Ribbe, P.H., Lumpkin, N.E. (1983) Composition, order-disorder and lattice parameters of olivines: determinative methods for Mg-Mn and Mg-Ca silicate olivines. // *American Mineralogist* 68 (11-12), P.1174-1182.
452. Lundstrom, C., Sutton, A., Chaussidon, M., McDonough, W. and Ash, R. (2006) Trace element partitioning between type B CAI melts and melilite and spinel: Implications for trace element distribution during CAI formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (13), P.3421-3435.
453. Maaloe, S. D., J.E Smedley, P. E. Petersen, Sven, D. Garmann, and F.B. Lei. (1992) The Koloa Volcanic Suite of Kauai, Hawaii // *Journal of Petrology* V.33, Par. 4. P.761-784
454. Macdonald R. (1974) Nomenclature and Petrochemistry of the Peralkaline Oversaturated Extrusive Rocks. // *Bulletin Volcanologique*. V.38. P.498-516.
455. Mahood, G.A. and Hildreth, E.W. (1983) Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47 (1), P.11-30.
456. Mahood, G.A. and Stimac, J.A. (1990) Trace-element partitioning in pantellerites and trachytes. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (8), P.2257-2276.
457. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2007) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (11), P.2837-2857.
458. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) // *Journal of Petrology* 50 (9), P.1765-1794.
459. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) // *Journal of Petrology* 50 (9), P.1765-1794.
460. Mann, A.C. (1983) Trace element geochemistry of high alumina basalt - Andesite - Dacite - Rhyodacite lavas of the Main Volcanic Series of Santorini Volcano, Greece // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84 (1), P.43-57.
461. Markov V. K.; NASEDKIN V.V.; BOEVA N. M. (2002) The behaviours of Mg and Ca in some types of ultramafic alkaline melts in the presence of H₂O at high temperature and pressure (the 2 experimental data) // *Boletim Paranaense de Geociencias*. Editora UFPR N.50, P.27-32,
462. Marks, M., Markl, G. (2001) Fractionation and assimilation processes in the alkaline augite syenite unit of the Ilmaussaq intrusion, South Greenland, as deduced from phase equilibria // *Journal of Petrology* V.42 (10), P.1947-1969.
463. Marks M. and G. Markl (2003) Ilmaussaq ‘ en miniature: closed-system fractionation in an agpaitic dyke rock from the Gardar Province, South Greenland (Contribution to the mineralogy of Ilmaussaq no. 1 17) // *Mineralogical Magazine* V.67(5), P.893–919

464. Marks, M., (2003) Petrologische und geochemische untersuchungen an alkalinen, peralkalinen und apaitischen magmatiten der Mittelproterozoischen Gardae-provinz, Sudgronland. // Dissertation der Eberhard-Karls-Universitat Tuingen aus Lahr/Schwarzwald P.276
465. Marks, M., Halama, R., Wenzel, T. and Markl, G. (2004) Trace element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites: implications for mineral-melt trace-element partitioning. // *Chemical Geology* V.211 (3-4), P.185-215.
466. Marshall, A.S., MacDonald, R., Rogers, N.W., Fitton, J.G., Tindle, A.G., Nejbirt, K., Hinton, R.W. (2009) Fractionation of peralkaline silicic magmas: The greater Olkaria volcanic complex, Kenya Rift Valley // *Journal of Petrology*, 50 (2), 323-359
467. Masuda, A., Kushiro, I. (1970) Experimental determination of partition coefficients of ten rare earth elements and barium between clinopyroxene and liquid in the synthetic silicate system at 20 kilobar pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 26 (1), P.42-49.
468. Masuda A., Shimizu H., Inenaga N. (1977) Search for chemical effect on partitioning of rare-earth element in the crystallization process of basaltic systems at 20kb, with some applications. // *Geochemical Journal* V11 p21-32
469. Mathez, E.A., Webster, J.D. (2005) Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (5), P.1275-1286.
470. Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. and Banno, S. (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. // *Tectonics* 100: 315-324.
471. Maurel, C. & Maurel, P. (1982) Etude expérimentale de la solubilité du chrome dans les bains silicatés basiques et de sa distribution entre liquide et minéraux coexistants: conditions d'existence du spinelle chromifère. // *Bull. Minéral.* 105, 640-647.
472. Maury R.C., Andreambolol olona R., Dupuy C. (1975) Evolution comparee de deux series alcalines du Pacifique Central: Role de la fugacite d'oxygene et de la pression d'eau. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V39 p713-734
473. Mazzone, P., Grant, N.K. (1988) Mineralogical and isotopic evidence for phenocryst-matrix disequilibrium in the Garner Mountain andesite // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99 N2, P.267-272.
474. McCallum, I.S. and Charette, M.P. (1978) Zr and Nb partition coefficients: implications for the genesis of mare basalts, krep, and sea floor basalts. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 859-869.
475. McCanta, M.C., Dyar, M.D., Rutherford, M.J., Delaney, J.S. (2004) Iron partitioning between basaltic melts and clinopyroxene as a function of oxygen fugacity // *American Mineralogist* V.89 (11-12), P.1685-1693.
476. McDade, P., Blundy, J. and Wood, B. (2003) Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt // *American Mineralogist*, V.88, P.1825-1831
477. McDade, P., Blundy, J.D., Wood, B.J. (2003) Trace element partitioning on the Tinaquillo solidus at 1.5 GPa // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 139 (1-2), P.129-147.
478. McDonough, W.F. and Sun, S. (1995) The composition of the Earth. // *Chemical Geology*, V.120, N.3-4, P.223-253.
479. McKay, G.A. and Weill, D.F. (1977) KREEP petrogenesis revisited. // *J. of Geophysical Research* 2339-2355.
480. McKay G.A. (1978) Crystal/liquid equilibration in trace element partitioning experiments. // TN6 NASA Johnson Space Center. Houston, Texas 77085 pp2
481. McKay, G.A. (1986) Crystal/liquid partitioning of REE in basaltic systems: Extreme fractionation of REE in olivine. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (1), P.69-79.
482. McKay, G., Wagstaff, J., & Yang, S.-R (1986) Zirconium, Hafnium, and Rare Earth Element Partition Coefficients for Ilmenite and Other Minerals in High-Ti Lunar Mare Basalts: an Experimental Study // *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH (PROC. OF THE XVI LUNAR AND PLANET. SCI. CONFERENCE)* Part 2, 6. 91, N. B4, D229-D237
483. Mckay, G., Wagstaff, J., Yang, S.-R. (1986) Clinopyroxene REE distribution coefficients for shergottites: The REE content of the Shergotty melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (6), P.927-937.
484. McKenzie, D., O'Nions, R.K., (1991) Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. // *J. Petrol.* 32, 1021-1091.
485. McKenzie, D., O'Nions, R.K. (1995) The source regions of ocean island basalts // *Journal of Petrology* V.36 (1), P.133-159.

486. McKenzie, D., O'Nions R.K. (1998) Melt production beneath oceanic islands // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, V.107,N.1(40), P.143-182.
487. Meibom, A., Anderson, D.L. (2004) The statistical upper mantle assemblage // *Earth and Planetary Science Letters* 217 (1-2), P.123-139.
488. Melluso Leone, Sandro Conticelli, Massimo D'Antonio, Nicoletta P. Mirco, And Emilio Saccani (2003) Petrology and mineralogy of wollastonite- and melilite-bearing paralavas from the Central Apennines, Italy // *American Mineralogist* V.88, P.1287-1299,
489. Menzies M.A., and Hawkesworth C.J. (1987) *Mantle Metasomatism*. // Acad. Press, London, 472p
490. Meshalkin, S.S., Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Nikolaev, G.S., Al'meev, R.R. (1996) Development of a database on experimental crystal-melt equilibria for igneous rocks: INFOREX System, Version 3.0 // *Geokhimiya* V.(2), P.99-105.
491. Michael, P.J. (1988) Partition coefficients for Rare Earth elements in mafic minerals of high silica rhyolites: The importance of accessory mineral inclusions. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 275-282.
492. Sarah Ann Miller (2007) *Alkaline Earth Element Partitioning in Simplified Magmatic Systems* // Thesis of PHD California Institute of Technology Pasadena, California 304 pp
493. Miller, S.A., Asimow, P.D., Burnett, D.S. (2006) Determination of melt influence on divalent element partitioning between anorthite and CMAS melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 16 , P.4258-4274.
494. Miyashiro, A. (1978) Nature of alkalic volcanic rock series // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 66 (1), P.91-104.
495. Montel, J.-M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas // *Chemical Geology* V.110 (1-3), P.127-146.
496. Moore A.E. (1988) Olivine: a monitor of magma evolutionary paths in kimberlites and olivine melilitites. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 99 (2), P.238-248.
497. Morgan VI., G.B., London, D. (2003) Trace-element partitioning at conditions far from equilibrium: Ba and Cs distributions between alkali feldspar and undercooled hydrous granitic liquid at 200 MPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144 (6), P.722-738.
498. Morimoto N., J. Fabries, A. K. Ferguson, I. V. Grnzburg, M. Ross, F. A. Siefert, J. Zussman, K. Aoki, G. Gottardi (1988) Nomenclature of pyroxenes Subcommittee on Pyroxenes Commission on New Minerals and Mineral Names International Mineralogical Association // *American Mineralogist* V.73, P.1123-1133
499. Moriyama, J., Kawabe, I., Fujino, K., Ohtani, E. (1992) Experimental study of element partitioning between majorite, olivine, merwinite, diopside and silicate melts at 16 GPA and 2,00C // *Geochemical Journal* 26 N6 p357-382
500. Moune Severine, Holtz Francois, Botcharnikov Roman E. (2009) Sulphur solubility in andesitic to basaltic melts: implications for Hekla volcano // *Contrib Mineral Petrol* 157:691-707
501. Muir, I.J., Bancroft, G.M., MacRae, N.D., Metson, J.B. (1987) Quantitative analyses of rare-earth elements in minerals by secondary ion mass spectrometry // *Chemical Geology* V.64 (3-4), P.269-278.
502. Mungall, J.E., Hanley, J.J., Arndt, N.T., Debecdelievre, A. (2006) Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle-crust fractionation of platinum-group elements // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* V.103 N.34 P.12695-12700
503. Murali, A.V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T.M., Das, M.S. (1983) Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments-A case study on Indian zircons // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.47 (11), P.2047-2052.
504. B. O. MYSEN and E.V. DUBINSKY (2004) Melt structural control on olivine/melt element partitioning of Ca and Mn // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.68, No. 7, P.1617-1633.
505. Mysen, B.O., Shang, J. (2005) Evidence from olivine/melt element partitioning that nonbridging oxygen in silicate melts are not equivalent // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (11), P.2861-2875.
506. Mysen B.O., Virgo D. (1980) Influence of melt structure on crystal-liquid trace-element partitioning // *Carnegie* 1979-1980 p 326-327
507. Mysen Bjorn (1975) Partitioning of Iron and Magnesium between Crystals and Partial Melts in Peridotite Upper Mantle // *Contrib. Mineral. Petrol* 52, 69-76

508. Mysen, B. (1976) Partitioning of samarium and nickel between olivine, orthopyroxene, and liquid: preliminary data at 20 kbar and 1025°C. // *Earth and Planetary Science Letters* 31 (1), P.1-7.
509. Mysen, B.O. (1978) Limits of solution of trace elements in minerals according to Henry's law: Review of experimental data // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (6), P.871-885.
510. Mysen, B.O. (1978) Experimental determination of rare earth element partitioning between hydrous silicate melt, amphibole and garnet peridotite minerals at upper mantle pressures and temperatures // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.42 (8), P.1253-1263.
511. Mysen, B.O., (1979) Nickel partitioning between olivine and silicate melt: Henry's law revisited // *American Mineralogist* V.64, (1) p 1107-1114
512. Mysen, B. (1997) Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127 (1-2), P.104-118.
513. Mysen, B.O. (2004) Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure // *Chemical Geology* 213 (1-3), P.1-16.
514. Mysen, B.O. (2007) Partitioning of calcium, magnesium, and transition metals between olivine and melt governed by the structure of the silicate melt at ambient pressure // *American Mineralogist* V.92 (5-6), P.844-862.
515. Mysen, B.O. (2008) Olivine/melt transition metal partitioning, melt composition, and melt structure-Melt polymerization and Qn-speciation in alkaline earth silicate systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.72 (19), P.4796-4812.
516. Nabelek, P.I. (1980) Nickel partitioning between olivine and liquid in natural basalts: Henry's Law behavior. // *Earth and Planetary Science Letters* 48: 293-302.
517. Nag, K., Arima, M., Gupta, A.K. (2007) Experimental study of the joins forsterite-diopside-leucite- and forsterite-leucite-åkermanite up to 2.3 GPa [P(H₂O) = P(Total)] and variable temperatures: Its petrological significance // *Lithos* V.98 (1-4), P.177-194.
518. Nagasawa, H. and Schnetzler, C.C. (1971) Partitioning of rare earth, alkali, and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magmas. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.35, N 9, P.953-968.
519. Nagasawa, H. (1970) Rare Earth concentrations in zircon and apatite and their host dacite and granites. // *Earth and Planetary Science Letters* 9: 359-364.
520. Nagasawa, H. (1973) Rare-Earth distribution in alkali rocks from Oki-Dogo Island, Japan. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.39, N 4, P.301-308.
521. Nagasawa Hiroshi , Henry D. Schreiber, Richard V. Morris (1980) Experimental mineral/liquid partition coefficients of the rare earth elements (REE), Sc and Sr for perovskite, spinel and melilite // *Earth and Planetary Science Letters* V.46, Issue 3 P.431-437
522. Nakagawa T. (2002) Numerical Modeling of Mantle Convection with a Complex Heterogeneity: Towards an Integrated Physical and Chemical Theory. // Ph. D. thesis. University of Tokyo 142 pp.
523. Nakamura, Y., Fujimaki, H., Nakamura, N., Tatsumoto, M., McKay, G. A., & Wagstaff, J., , (1986) Hf, Zr, and REE Partition Coefficients Between Ilmenite and Liquid: Implications for Lunar Petrogenesis // *Journal of geophysical research (PROC. of the XVI Lunar And Planet. Sci. Conference) PART 2*, V.91, N. B4, D239-D250,
524. Nash, W.P. and Crecraft, H.R. (1985) Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (11), P.2309-2322.
525. Neumann, E.-R., Wulff-Pedersen, E., Simonsen, S.L., Pearson, N.J., Mart?, J., Mitjavila, J. (1999) Evidence for fractional crystallization of periodically refilled magma chambers in Tenerife, Canary Islands // *Journal of Petrology*. 40 (7), P.1089-1123.
526. Simon, N.S.C., Neumann, E.-R., Bonadiman, C., Coltorti, M., Delpech, G., Grégoire, M., Widom, E. (2008) Ultra-refractory domains in the oceanic mantle lithosphere sampled as mantle xenoliths at ocean Islands. // *Journal of Petrology*, 49 (6), P.1223-1251.
527. Nicholls, I.A. and Harris, K.L. (1980) Experimental rare Earth element partition coefficients for garnet, clinopyroxene and amphibole coexisting with andesitic and basaltic liquids. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 287-308.
528. Nielsen, R.L. and Beard, J.S. (2000) Magnetite-melt HFSE partitioning. // *Chemical Geology* V.164, Is. 1-2, P.21-34
529. Nielsen, R.L. (1985) A method for the elimination of the compositional dependence of trace element distribution coefficients // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (8), P.1775-1779.

530. Nielsen, R.L. (1988) A model for the simulation of combined major and trace element liquid lines of descent. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 27-38.
531. Nielsen, R.L. (1992) BIGD: a FORTRAN program to calculate trace-element partition coefficients for natural mafic and intermediate composition magmas. // *Computers and Geosciences* V.18: P.773-788
532. Nielsen, R.L., Davidson, P.M., Grove, T.L. (1988) Pyroxene-melt equilibria: an updated model // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 100 (3), P.361-373.
533. Nielsen, R.L., Gallahan, W.E., Newberger, F., (1992) Experimentally determined mineral-melt partition coefficients for Sc, Y and REE for olivine, orthopyroxene, pigeonite, magnetite and ilmenite. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 488-499.
534. Nielsen R.L. . Gallahan W .E., Newberger F. (1992) Experimentally determined mineral/melt partition coefficients for Sc, Y and REE for olivine orthopyroxene, pigeonite, magnetite and ilmenite. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.110 N4 p488-499
535. Roger L. Nielsen , Lance M. Forsythe William E. Gallahan, Martin R. Fisk (1994) Major- and trace-element magnetite-melt equilibria // *Chemical Geology* 117 p 167-191
536. Nielsen T.F.D., Solovova I.P., Veksler I.V. (1997) Parental melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: Evidence from crystallised melt inclusions, Gardiner complex // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 126 (4), P.331-344.
537. Nikogosian, I.K. and Sobolev, A.V. (1997) Ion-microprobe analysis of melt Inclusions in olivine: experience in estimating the olivine-melt partition coefficients of trace elements. // *Geochemistry International* 35: 119-126.
538. Nikolaev, G.S., Borisov, A.A., Ariskin, A.A. (1996) New fO₂-barometers for quenched glasses of various petrochemical series // *Geochemistry International* V.34, N. 9, P.753-756
539. Nimis, P., Ulmer, P. (1998) Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 1: An expanded structural geobarometer for anhydrous and hydrous, basic and ultrabasic systems // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133 (1-2), P.122-135.
540. Nimis, P. (1999) Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 2. Structural geobarometers for basic to acid, tholeiitic and mildly alkaline magmatic systems // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 135 (1), P.62-74.
541. Noble, D.C. and Hedge, C.E. (1970) Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 29-3: 234-241
542. Norman, M., Garcia, M.O., Pietruszka, A.J. (2005) Trace-element distribution coefficients for pyroxenes, plagioclase, and olivine in evolved theoleiites from the 1955 eruption of Kilauea Volcano, Hawaii's, and petrogenesis of differentiated rift-zone lavas. // *American Mineralogist* V.90 (5-6), P.888-899.
543. O'Neill Hugh St.C., Eggins Stephen M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts // *Chemical Geology* 186 P.151- 181
544. Ogg, J., Gradstein, F. (2005) International Commission on Stratigraphy (ICS) // *Episodes* 28 (1), P.67-68.
545. Ogg, J.G. (2004) Status of divisions of the International Geologic Time Scale // *Lethaia* 37 (2), P.183-199.
546. O'Hara, M.J. (1998) Volcanic plumbing and the space problem - thermal and geochemical consequences of large-scale assimilation in ocean island development // *Journal of Petrology* V.39 (5), P.1077-1089.
547. Ohtani, E., Kawabe, I., Moriyama, J. and Nagata, Y. (1989) Partitioning of Elements between Majorite Garnet and Melt and Implications for Petrogenesis of Komatiite. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103 (3), P.263-269.
548. Olin P. H., Wolff J. A. (2010) Rare earth and high field strength element partitioning between iron-rich clinopyroxenes and felsic liquids // *Contrib Mineral Petrol* 160:761-775
549. Olin P.H., Wolff J.A. (2012) Partitioning of rare earth and high field strength elements between titanite and phonolitic liquid // *Lithos* 128-131 P.46-54
550. Olin Paul Hessel, (2007) Magma dynamics of the phonolitic Diego Hernandez formation, Tenerife, Canary Islands // dissertation Dr. Ph. Washington State University School of Earth and Environmental Science 430pp

551. O'Neill, H.St.C., Eggins, S.M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: An experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts // *Chemical Geology* 186 (1-2), P.151-181.
552. Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H. and Nagasawa, H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. // *Earth and Planetary Science Letters* 5(1): 47-51.
553. Onuma Naoki , Ninomiya Shuji and Nagasawa Hiroshi (1981) Mineral/groundmass partition coefficients for nepheline, melilite, clinopyroxene and perovskite in melilite-nepheline basalt, Nyiragongo, Zaire // *Geochemical Journal* V.15, P.221-228
554. Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.-L., Fèvre, B. (2009) New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157 (3), P.313-325.
555. Paktunc, A.D., Cabri, L.J. (1995) A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel // *Lithos* 35 (3-4), P.261-282.
556. Yuanming Pan, Ping Dong , and Ning Chen (2003) Non-Henry's Law behavior of REE partitioning between fluorapatite and CaF₂-rich melts: Controls of intrinsic vacancies and implications for natural apatites // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.67, No. 10, P.1889-1900,
557. Panter, K. S., P. R. Kyle, and J. L. Smellie. (1997) Petrogenesis of a Phonolite-Trachyte Succession at Mount Sidley, Marie Byrd Land, Antarctica // *J. Petrology* V.38, N.9, P.1225-1253.
558. Parat, F., Holtz, F. (2004) Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147 (2), P.201-212.
559. Parat, F., Holtz, F. (2005) Sulfur partition coefficient between apatite and rhyolite: The role of bulk S content // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150 (6), P.643-651.
560. Parman, S.W., Dann, J.C., Grove, T.L., De Wit, M.J. (1997) Emplacement conditions of komatiite magmas from the 3.49 Ga Komati Formation, Barberton Greenstone Belt, South Africa // *Earth and Planetary Science Letters* 150 (3-4), P.303-323.
561. Parsons Ian, Magee Charles W., Allen Charlotte M., Shelley J. M. G., Lee Martin R. (2009) Mutual replacement reactions in alkali feldspars II: trace element partitioning and geothermometry // *Contrib Mineral Petrol* V.157:663-687
562. Pearce, J.A., Norry, M.J. (1979) Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69 (1), P.33-47.
563. Pertermann, M. and Hirschmann, M. (2002) Trace-element partitioning between vacancy-rich eclogitic clinopyroxene and silicate melt. // *American Mineralogist* 87 (10), P.1365-1376.
564. Pertermann, M., Hirschmann, M.M., Hametner, K., Günther, D., Schmidt, M.W. (2004) Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5 (5), art.P.Q05A01, .
565. Peterson Tony D. (1989) Peralkaline nephelinites // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.102, N.3, P.336-346
566. Petibon C. M. (1999) The genesis of natrocarbonates: constraints from experimental petrology and trace element partitioning. // A dissertation of Ph.D. of Science. Memorial University of Newfoundland, 200 pp.
567. Pfaff Katharina, Thomas Krumrei, Michael Marks, Thomas Wenzel, Tina Rudolf, Gregor Markl (2008) Chemical and physical evolution of the 'lower layered sequence' from the nepheline syenitic Ilimaussaq intrusion, South Greenland: Implications for the origin of magmatic layering in peralkaline felsic liquids // *Lithos* V.106, P.280-296
568. Philpotts J. A., Schnetzler C.C. (1968) Genesis of continental diabases and oceanic tholeiites considered in light of rare-earth and barium abundances and coefficients. // in book p939-947
569. Philpotts, J.A. and Schnetzler, C.C. (1970) Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with applications to anorthosite and basalt genesis. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34-3: 307-322.
570. Pierozynski W.I., Henderson C.M.B. (1978) Distribution of Sr, Ba and Rb between al-kali feldspar and silicate melt. // *Natur. Environ. Res. Coun. Pubis Ser.*, N 11, P.40-46.
571. Pirajno, F. (2004) Hotspots and mantle plumes: Global intraplate tectonics, magmatism and ore deposits // *Mineralogy and Petrology*. 82 (3-4 SPEC.ISS.), P.183-216.

572. Pla Cid, J., Nardi, L.V.S., Gisbert, P.E., Merlet, C., Boyer, B. (2005) SIMS analyses on trace and rare earth elements in coexisting clinopyroxene and mica from minette mafic enclaves in potassic syenites crystallized under high pressures // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148 (6), P.675-688.
573. Poustovetov Alexei A. and Roeder Peter L. (2000a) The distribution of Cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer // *The Canadian Mineralogist* V.39, P.309-317
574. Poustovetov A. A. (2000) Numerical modeling of chemical equilibria between chromian spinel, olivine, and basaltic melt, with petrologic applications // degree of Dr Ph. Queen's University Kingston. Ontario Canada P.145
575. Poustovetov, A.A., Roeder, P.L. (2001) Numerical modeling of major element distribution between chromian spinel and basaltic melt, with application to chromian spinel in MORBs // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.142 (1), P.58-71.
576. Poustovetov, A.A., Roeder, P.L. (2001) The distribution of Cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer // *Canadian Mineralogist* V.39 (2), P.309-317.
577. Powell, W., Zhang, M., O'Reilly, S.Y., Tiepelo, M. (2004) Mantle amphibole trace-element and isotopic signatures trace multiple metasomatic episodes in Lithospheric mantle, western Victoria, Australia // *Lithos* 75 (1-2), P.141-171.
578. Price R.C., Chappell B.W. (1975) Fractional Crystallisation and the Petrology of Dunedin Volcano. // *Contrib. Mineral. Petrol.* V.53, P.157-182
579. Prowatke, S., Klemme, S. (2000) Melt compositional controls on trace element partitioning: An experimental study of titanite/melt partitioning // Abstract
580. Prowatke, S., Klemme, S. (2005) Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.69, No. 3, P.695-709
581. Prowatke, S., Klemme, S. (2006) Rare earth element partitioning between titanite and silicate melts: Henry's law revisited // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (19), P.4997-5012.
582. Prowatke, S., Klemme, S. (2006) Trace element partitioning between apatite and silicate melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (17), P.4513-4527.
583. Purton, J.A., Blundy, J.D., Allan, N.L. (2000) Computer simulation of high-temperature, forsterite-melt partitioning // *American Mineralogist* 85 (7-8), P.1087-1091.
584. Putirka, K. (1998) Garnet + liquid equilibrium // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131 (2), P.273-288.
585. Putirka, K.D. (2005) Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // *American Mineralogist* 90 (2-3), P.336-346.
586. Putirka, K. (2008) Excess temperatures at ocean islands: Implications for mantle layering and convection // *Geology* V.36 (4), P.283-286.
587. Putirka, K.D., Mikaelian, H., Ryerson, F., Shaw, H. (2003) New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho // *American Mineralogist* 88 (10), P.1542-1554.
588. Pyle, J.M., Spear, F.S., Wark, D.A. (2002) Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* V.48,
589. Ramendik G.I., Kryuchkova O.I., Tyurin D.A., Mchedlidze T.R. and Kaviladze M.Sh. (1985) Factors affecting the relative sensitivity coefficients in spark and laser plasma source mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. Elsevier Science Publishers V.63, P.1-15
590. Rass I. T. (2008) Melilite-bearing and melilite-free rock series in carbonatite complexes: derivatives from separate primitive melts // *Canadian Mineralogist* V.46, P.951-969
591. Ray, G.L., Shimizu, N. and Hart, S.R. (1983) An Ion Microprobe Study of the Partitioning of Trace-Elements between Clinopyroxene and Liquid in the System Diopside-Albite-Anorthite. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47 (12), P.2131-2140.
592. Reichow, M.K., Pringle, M.S., Al'Mukhamedov, A.I., Allen, M.B., Andreichev, V.L., Buslov, M.M., Davies, C.E., Fedoseev, G.S., Fitton, J.G., Inger, S., Medvedev, A.Ya., Mitchell, C., Puchkov, V.N., Safonova, I.Yu., Scott, R.A., Saunders, A.D. (2009) The timing and extent of the eruption of the Siberian Traps large igneous province: Implications for the end-Permian environmental crisis // *Earth and Planetary Science Letters* 277 (1-2), 9-20

593. Reid, F. (1983) Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. // *J. of Volcanology and Geothermal Research* 15-4: 315-338.
594. Ren, M. (2004) Partitioning of Sr, Ba, Rb, Y, and LREE between alkali feldspar and peraluminous silicic magma // *American Mineralogist* 89 (8-9), P.1290-1303.
595. Ren, M., Parker, D.F., White, J.C. (2003) Partitioning of Sr, Ba, Rb, Y, and LREE between plagioclase and peraluminous silicic magma // *American Mineralogist* 88 (7), P.1091-1103.
596. Renne, P.R., Zichao, Z., Richards, M.A., Black, M.T., Basu, A.R. (1995) Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and siberian flood volcanism // *Science*, 269 (5229), 1413-1416
597. Righter, K., Carmichael, I.S.E. (1996) Phase equilibria of phlogopite lamprophyres from western Mexico: Biotite-liquid equilibria and P-T estimates for biotite-bearing igneous rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123 (1), P.1-21.
598. Righter, K. and Drake, M.J. (2004) Partition Coefficients at High Pressure and Temperature. // In: *Treatise on Geochemistry*. Holland, H.D. and Turekian, K.K. (Editors) Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 2: 425
599. Righter K, Campbell A.J. and Humayun M. (2002) Experimental determination of spinel/melt, olivine/melt, and pyroxene/melt partition coefficients for Re, Ru, Pd, Au, and Pt. // *Abstr HSE Meeting Nancy Abstract* P.103-104
600. Righter, K., Campbell, A.J., Humayun, M., Hervig, R.L. (2004) Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (4), P.867-880.
601. Righter, K., Leeman, W.P., Hervig, R.L. (2006) Partitioning of Ni, Co and V between spinel-structured oxides and silicate melts: Importance of spinel composition. // *Chemical Geology* 227 (1-2), P.1-25.
602. Righter K., S.R. Sutton, M. Newville, L. Le, C.S Schwandt, H. Uchida, B. Lavina, And R.T. Dow (2006) An experimental study of the oxidation state of vanadium in spinel and basaltic melt with implications for the origin of planetary basalt // *American Mineralogist* V.91, p 1643-1656
603. Roeder, P.L. (1985) Electron-microprobe analysis of minerals for rare-earth elements: use of calculated peak-overlap corrections. // *Canadian Mineralogist* V.23. № 2. P.263-271
604. Rose-Hansen, J. & Sorensen, H. (2001) Minor intrusions of peralkaline microsyenite in the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. // *Bulletin of the Geological Society of Denmark* V.48, P.9-29,
605. Rosen, O.M., Soloviev, A.V., Zhuravlev, D.Z. (2009) Thermal evolution of the northeastern Siberian platform in the light of apatite fission-track dating of the deep drill core // *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 45 (10), 914-931
606. Ryabchikov I. D., Kogarko L. N., and Solovova I. P. (2009) Physicochemical Conditions of Magma Formation at the Base of the Siberian Plume: Insight from the Investigation of Melt Inclusions in the Meymechites and Alkali Picrites of the Maimecha-Kotui Province // *Petrology*, V.17, No. 3, P.287-299.
607. Sack R. O., Walker D., Carmichael S.E. (1987) Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids // *Contrib Mineral Petrol* V.96 P.1-23
608. Salters, V.J.M., Longhi John E., M. Bizimis (2002) Near mantle solidus trace element partitioning at pressures up to 3.4 GPa // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3 (7), 1-23
609. Yuji Sano, Kentaro Terada , Takaaki Fukuoka (2002) High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: lack of matrix dependency // *Chemical Geology* 184 217- 230
610. Sarjoughian Fatemeh, Ali Kananian and Jamshid Ahmadian (2013) Application of pyroxene chemistry for evaluation of temperature and pressure in the Kuh-e Dom intrusion // *UI Journals* V3 n11 p97-123
611. Sato K., Katsura T., Ito E. (1997) Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: Implication for mantle metasomatism. // *Earth and Planetary Science Letters*. 146 (3-4), P.511-526.
612. Sato, H., Holtz, F., Behrens, H., Botcharnikov, R., Nakada, S. (2005) Experimental petrology of the 1991-1995 Unzen dacite, Japan. Part II: Cl/OH partitioning between hornblende and melt and its implications for the origin of oscillatory zoning of hornblende phenocrysts // *Journal of Petrology* V.46, N.2 P.339-354

613. Parisa Sattari (2000) Experimental Constraints on the Chromite-Melt Partitioning Behaviour of Rhenium and Platinum-Group Elements // Degree of Master of Sci . University of Toronto P. 118
614. Saunders, A.D., England, R.W., Reichow, M.K., White, R.V. (2005) A mantle plume origin for the Siberian traps: Uplift and extension in the West Siberian Basin, Russia // *Lithos* 79 (3-4 SPEC. ISS.), P.407-424.
615. Saxena, S.K. (1983) Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions . // in book *Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions (Advances in Physical Geochemistry: Volume 3)*. P.273p.
616. Scaillet, B., MacDonald, R. (2006) Experimental and Thermodynamic Constraints on the Sulphur Yield of Peralkaline and Metaluminous Silicic Flood Eruptions // *Journal of Petrology* V.47 N.7 P.1413–1437
617. Schairer I. F., Yagi K. and Yoder H. S., Jr., (1962) The System Nepheline-Diopside. // *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 61, P.96-98.
618. Schmerr Nicholas, Garnero Edward, McNamara Allen (2010) Deep mantle plumes and convective upwelling beneath the Pacific Ocean // *Earth and Planetary Science Letters*. V.294. P. 143–151.
619. Schmidt, K., Bottazzi, P., Vannucci, R. and Mengel, K. (1999) Trace element partitioning between phlogopite, clinopyroxene, and leucite lamproite melt. // *Earth and Planetary Science Letters* 168 (3-4), P.287-299.
620. Schmidt, M.W., Dardon, A., Chazot, G., Vannucci, R. (2004) The dependence of Nb and Ta rutile-melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes // *Earth and Planetary Science Letters* 226 (3-4), P.415-432.
621. Schmidt, M.W., Connolly, J.A.D., Günther, D., Bogaerts, M. (2006) Element partitioning: The role of melt structure and composition // *Science* V.312 (5780), P.1646-1650.
622. Schnetzler C.C, Philpotts J.A. (1968) Partition coefficients of rare earth elements and barium between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts. 1. Origin and distribution of the elements // *L.: Pergamon press*, 929 p.
623. Schnetzler, C.C. and Philpotts, J.A. (1970) Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts; II. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.34, N 3, P.331-340.
624. Schock H.H. (1979) Distribution of rare earth and other trace elements in magnetites. // *Chemical Geology* V. 26, P.119-133.
625. Schwandt, C.S. and McKay, G.A. (1998) Rare earth element partition coefficients from enstatite/melt synthesis experiments. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (16): 2845-2848.
626. Sears James W. & Price Raymond A. (2000) New look at the Siberian connection: No SWEAT // *Geology* V.28;P.5; P.423–426;
627. Seitz, M.G. and Shimizu, N. (1972) Partitioning of Uranium in the Di-Ab-An System and a Spinel Lherzolite System by Fission Track Mapping. // *Yearbook of the Carnegie Institute of Washington* 71: 294-299.
628. Seitz, M.G. (1973) Uranium and thorium partitioning in diopside-melt and whitlockite-melt systems. // *Yearbook of the Carnegie Institute of Washington* 72: 581-586.
629. Severs, M.J., Beard, J.S., Fedele, L., Hanchar, J.M., Mutchler, S.R., Bodnar, R.J. (2009) Partitioning behavior of trace elements between dacitic melt and plagioclase, orthopyroxene, and clinopyroxene based on laser ablation ICPMS analysis of silicate melt inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.73 (7), P.2123-2141.
630. Seward, T.M. (1971) The distribution of transition elements in the system CaMgSi₂O₆-Na₂Si₂O₅-H₂O at 1,000 bars pressure // *Chemical Geology* 7 (2), P.73-95.
631. Shearer, C.K., Larsen, L.M. (1994) Sector-zoned aegirine from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland: implications for trace-element behavior in pyroxene // *American Mineralogist* 79 (3-4), P.340-352.
632. Shearer, C.K., McKay, G., Papike, J.J., Karner, J.M. (2006) Valence state partitioning of vanadium between olivine-liquid: Estimates of the oxygen fugacity of Y980459 and application to other olivine-phyric martian basalts // *American Mineralogist* 91 (10), P.1657-1663.
633. Shearer, C.K., Papike, J.J., Karner, J.M. (2006) Pyroxene europium valence oxybarometer: Effects of pyroxene composition, melt composition, and crystallization kinetics // *American Mineralogist* 91 (10), P.1565-1573.

634. Shimizu, N. and Kushiro, I. (1975) The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: Preliminary experiments.. // *Geophysical Research Letters* 2-10: 413-416.
635. Shimizu N. Seitz M. (1972) Partitioning of uranium between clinopyroxene and liquid at high pressure // *Trans. Amer. Geophys. Univ. EOS*. V.53. (4) P.554.
636. Shimizu, N. (1974) An experimental study of the partitioning of K, Rb, Cs, Sr, and Ba between clinopyroxene and liquid at high pressures. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.38, N 12, P.1789-1798.
637. Shimizu, H. (1980) Experimental study on rare-earth element partitioning in minerals formed at 20 and 30kb for basaltic systems. // *Geochemical Journal* 14-4: 185-202.
638. Shimizu, H., Sengen, K. and Masuda, A. (1982) Experimental study on rare-earth element partitioning in olivine and clinopyroxene formed at 10 and 20 kb for basaltic systems. // *Geochemical Journal* 16-3: 107-117.
639. Shimizu Kenji, Tsuyoshi Komiya, Kei Hirose, Nobumichi Shimizu, Shigenori Maruyama (2001) Cr-spinel, an excellent micro-container for retaining primitive melts - implications for a hydrous plume origin for komatiites // *Earth and Planetary Science Letters* V.189, P.177-188
640. Shimizu Kenji, Nobumichi Shimizu, Tsuyoshi Komiya, Katsuhiko Suzuki, Shigenori Maruyama and Yoshiyuki Tatsumi (2009) CO₂-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island, Colombia // *Earth and Planetary Science Letters* 288 (1-2), P.33-43
641. Sims K.W.W., Hart S.R. (2006) Comparison of Th, Sr, Nd and Pb isotopes in oceanic basalts: Implications for mantle heterogeneity and magma genesis // *Earth and Planetary Science Letters* 245 743-761
642. Sisson, T.W. (1991) Pyroxene-High Silica Rhyolite Trace-Element Partition-Coefficients Measured by Ion Microprobe. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (6): 1575-1585.
643. Sisson, T.W. (1994) Hornblende-Melt Trace-Element Partitioning Measured by Ion Microprobe. // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.331-344.
644. Skulski, T., Minarik, W. and Watson, E.B. (1994) High-Pressure Experimental Trace-Element Partitioning between Clinopyroxene and Basaltic Melts. // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.127-147.
645. Slater V. P., C. K.Thompson, J. Nettles, K. Milam, K. R. Stockstill, J. Cahill, M. Anand, and L. A. Taylor (2003) An evaluation of the igneous crystallization programs -- MELTS, MAGPOX, and COMAGMAT part II: Importance of magmatic fO₂. // *Lunar and Planetary Science XXXIV Conf. Abstract* P.1896
646. Smith & Paul Asimow (2004) Instructions for Adiabatic_1Ph Program & Run_Adiabat.Pl script; Text driven interfaces for Melts, Pmelts & Phmelts. // <http://ctserver.uchicago.edu/index.html> P.30
647. Sobolev, V. S. (1963) Characteristic Features of the Volcanism of the Siberian Platform // *Pacific Science* V.17, N. 4, P.452-457
648. Sobolev A. V., N. A. Krivolutskaya and D. V. Kuzmin (2009) Petrology of the parental melts and mantle sources of Siberian trap magmatism // *Petrology* V.17, N.3, P.253-286
649. Sobolev A. V., Sobolev S. V., Kuzmin D. V., Malich K. N., Putrunun A. G. (2009) Siberian meymechites: origin and relations to flood basalts and kimberlites. // *Russian geology and geophysics*. V.50, P.999-1023.
650. Soesoo, A. (1997) A multivariate statistical analysis of clinopyroxene composition: empirical coordinates for the crystallization PT-estimations. // *Geologiska Foreningens i Stockholms Forhandlingar* V.119, 55-60.
651. Soesoo, A. (2006) Mesozoic alkali basalts and felsic rocks in eastern Victoria, Australia // *Dyke Swarms - Time Markers of Crustal Evolution - Proceedings of the 5th International Conference, IDC-5* P.131-146.
652. Sorensen Henning and Larsen Lotte Melchior (2001) The hyper-alkalic stage in the evolution of the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // *Geology of Greenland Survey Bulletin* 190, 83-94
653. Sorensen, H. (1978) The position of the augite syenite and pulaskite in the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. // *Bull. geol. Soc. Denmark Copenhagen, July 30th 1978*. V.27, Special Is., P.15-23,
654. Soto, J.I. (1993) PTMAFIC: software for thermobarometry and activity calculations with mafic and ultramafic assemblages // *American Mineralogist* 78 (7-8), P.840-844.

655. Spiegelman, M., Kenyon, P. (1992) The requirements for chemical disequilibrium during magma migration // *Earth and Planetary Science Letters* 109 (3-4), P.611-620.
656. Spilde M.N. and Papike J.J. (1996) Pyroxenes from Lunar high-Ti mare basalts: oxygen analysis by electron microprobe and estimates of Ti^{3+}/Ti^{4+} // Lunar and Planetary Institute. Provided by NASA Astrophysics Data System. P.1249-1250.
657. Springer David J. (2005) Petrology and geochemistry of an ultramafic lava from the Franciscan Complex: a meimechite from the Eel River basin near Covelo, California // 101st Annual Meeting Cordilleran Section - (April 29–May 1, 2005) P.No. 24-10 3pp
658. Stahle Volker and Mario Koch Catherine, A. Mccammon Ute Mann and Gregor Markl (2002) Occurrence of low-ti and high-ti freudenbergite in alkali syenite dikes from the Katzenbuckel volcano, Southwestern Germany. // *The Canadian Mineralogist* V.40, P.1609-1627
659. Staudigel, H., Helly, J., Koppers, A.A.P., Shaw, H.F., McDonough, W.F., Hofmann, A.W., Langmuir, C.H., Lehnert, K., Sarbas, B., Derry, L.A., Zindler, A. (2003) Electronic data publication in geochemistry // *Geochem. Geophys. Geosyst.* G3 4(3), p2-17, art.P.8004,
660. Stimac, J. and Hickmott, D. (1994) Trace-Element Partition-Coefficients for Ilmenite, Orthopyroxene and Pyrrhotite in Rhyolite Determined by Micro-Pixe Analysis. // *Chemical Geology* 117 (1-4), P.313-330.
661. Stix, J. and Gorton, M.P. (1990) Variations in Trace-Element Partition-Coefficients in Sanidine in the Cerro Toledo Rhyolite, Jemez Mountains, New-Mexico - Effects of Composition, Temperature, and Volatiles. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (10), P.2697-2708.
662. Stolper, E. (1980) A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: Preliminary results and implications for petrogenesis // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 74 (1), P.13-27.
663. Stone M.S., Stone W.E. (2000) A crustally contaminated komatiitic dyke–sill–lava complex, Abitibi greenstone belt, Ontario // *Precambrian Research* V.102, P.21–46
664. Stone, W.E., Deloule, E., Larson, M.S., Michael Leshner, C. (1997) Evidence for hydrous high-MgO melts in the Precambrian // *Geology* 25 (2), P.143-146.
665. Stoppa, F., Cundari, A. (1995) A new Italian carbonatite occurrence at Cupaello Rieti and its genetic significance. // *Contrib. Z.Mineral. Petrol.* V.122, P.275–288.
666. Stoppa Francesco., Sharygin Victor V. (2009) Melilitolite intrusion and pelite digestion by high temperature kamafugitic magma at Colle Fabbri, Spoleto, Italy // *Lithos* 112, 306–320
667. Stoppa Francesco , Adrian P. Jones and Victor V. Sharygin (2009) Nyerereite from carbonatite rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts Research Article // *Central European Journal of Geosciences* V.1, N.2, P.131-151
668. Streck, M.J., Grunder, A.L. (2008) Phenocryst-poor rhyolites of bimodal, tholeiitic provinces: The Rattlesnake Tuff and implications for mush extraction models // *Bulletin of Volcanology* 70 (3), P.385-401.
669. Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. // *Magmatism in the ocean basins.* 42, 313-345.
670. Sun, C.-O., Williams, R.J. and Sun, S.-S. (1974) Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclase-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38 (9): 1415-1433.
671. Suzuki, T., Akaogi, M. (1995) Element partitioning between olivine and silicate melt under high pressure // *Physics and Chemistry of Minerals* 22 (7), P.411-418.
672. Sweeney, R.J., Green, D.H. and Sie, S.H. (1992) Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatitic melt // *Earth and Planetary Science Letters* 113 (1-2): 1-14.
673. Sweeney, R.J., Prozesky, V., Przybylowicz, W. (1995) Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18-46 kb pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (18), P.3671-3683.
674. Takahashi, E. and Kushiro, I. (1983) Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis. // *J. Am. Mineral.* 68:859- 879.
675. Takahashi, E. (1978) Partitioning of Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} between Olivine and Silicate Melts - Compositional Dependence of Partition-Coefficient. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42(12): 1829-1844.

676. Tanaka, T. and Nishizawa, O. (1975) Partitioning of REE, Ba and Sr between crystal and liquid phases for a natural silicate system at 20kb pressure. // *Geochemical Journal* 9-3: 161-166.
677. Tatsumi Y., R.Arai and K. Ishizaka (1999) The Petrology of a Melilite–Olivine Nephelinite from Hamada, SW Japan // *Journal of Petrology* V.40 N. 4 P.497–509
678. H. Taura · H. Yurimoto · K. Kurita · S. Sueno (1998) Pressure dependence on partition coefficients for trace elements // *Phys Chem Minerals* 25 (7), P.469-484.
679. Taura, H., Yurimoto, H., Kato, T., Sueno, S. (2001) Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 124 (1-2), P.25-32.
680. Tauson, V.L., Taroev, V.K., Akimov, V.V., Gottlicher, J., Pentinghaus, H., Rocholl, A. (2001) New data on Cs and Rb distribution between potassium feldspar and alkaline fluid: A study of the "trapping effect" // *Geochemistry International* V.39 (8), P.725-731.
681. Taylor G. Jeffrey (2003) Hafnium, Tungsten, and the Differentiation of the Moon and Mars // *Planetary Science Research Discoveries* <http://www.psr.d.hawaii.edu/Nov03/Hf-W.html>
682. Thacker C., Liang Y., and Hess P. C. (2008) Major and minor element partitioning in armalcolite- and ilmenite-bearing harzburgite and dunite: a DATA BASE for modeling e partial melting and melt-rock reaction in a heterogeneous lunar mantle. // *Lunar and Planetary Science XXXIX* p1707.
683. Thomas, J.B., Bodnar, R.J., Shimizu, N., Sinha, A.K. (2002) Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (16), P.2887-2901.
684. Thompson, G.M., Malpas, J. (2000) Mineral/melt partition coefficients of oceanic alkali basalts determined on natural samples using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) // *Mineralogical Magazine* V.64 (1), P.85-94.
685. Thompson, R.N. (1987) Phase-equilibria constraints on the genesis and magmatic evolution of oceanic basalts // *Earth Science Reviews* 24 (3), P.161-210.
686. Thompson G. M. , B.Sc., M.Sc. (1998) The Geochemistry and Petrogenesis of Rarotonga, an Ocean Island in the South Pacific. // Thesis of PhD Dep of Earth Sci Univ of Newfoundland 335pp
687. Thompson C. K. , V. P. Slater , K. R. Stockstill , M. Anand , J. Nettles , K. Milam , J. Cahill , and L. A. Taylor (2003) An evaluation of the igneous crystallization programs -- MELTS, MAGPOX, AND COMAGMAT part I: Does one size fit all? // *Lunar and Planetary Science XXXIV Conf. Abstract* P.1881
688. Thy, P., Lofgren, G.E., Imsland, P. (1991) Melting relations and the evolution of the Jan Mayen magma system // *Journal of Petrology*. V.32, N.2, P.303-332.
689. Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P., Zanetti, A. (2000) Nb and Ta incorporation and fractionation in titanium pargasite and kaersutite: crystal-chemical constraints and implications for natural systems. // *Earth and Planetary Science Letters* 176 (2), P.185-201
690. Tiepolo, M., Vannucci, R., Bottazzi, P., Oberti, R., Zanetti, A. and Foley, S. (2000) Partitioning of rare earth elements, Y, Th, U, and Pb between pargasite, kaersutite, and basanite to trachyte melts: Implications for percolated and veined mantle. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* V.1(8)
691. Tiepolo, M., Bottazzi, P., Foley, S.F., Oberti, R., Vannucci, R., Zanetti, A. (2001) Fractionation of Nb and Ta from Zr and Hf at mantle depths: The role of Titanian pargasite and kaersutite // *Journal of Petrology* 42 (1), P.221-232
692. Tiepolo M., R. Oberti , R. Vannucci (2002) Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients // *Chemical Geology* 191 105– 119
693. Tiepolo, M., Zanetti, A., Oberti, R., Brumm, R., Foley, S., Vannucci, R. (2003) Trace-element partitioning between synthetic potassic-rich pargasites and silicate melts, and contrasts with the partitioning behaviour of pargasites and kaersutites // *European Journal of Mineralogy* V.15 (2), P.329-340.
694. Tiepolo, M., Oberti, R., Zanetti, A., Vannucci, R., Foley, S.F. (2007) Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* V.67, P.417-452.

695. Toplis, M. and Corgne, A. (2002) An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144: 22-37.
696. Toplis M. J. (2005) 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* 149: 22–39
697. Torres, P., L. C. Silva, J. Munha, R. Caldeira, J. Mata, & C. Tassinari. (2010) Petrology and Geochemistry of lavas from Sal Island: Implications for the variability of the Cape Verde magmatism. // *Comunicacoes Geologicas*. T.97, P.35-62.
698. Torres-Alvarado, I.S., Verma, S.P., Palacios-Berruete, H., Guevara, M., González-Castillo, O.Y. (2003) DC_BASE: A database system to manage Nernst distribution coefficients and its application to partial melting modeling // *Computers and Geosciences* V.29 (9), P.1191-1198.
699. Treuil M., J.L. Joron, H. Jaffrezic, B. Villemant et G. Calas. (1979) Géochimie des éléments hygromagmatophiles, coefficients de partage minéraux/liquides et propriétés structurales de ces éléments dans les liquides magmatiques. // *Bull. Minéral.* 102, 402-409
700. Triebold Silke (2003) Feldspar Zonation, Magma Chamber Dynamics, and the Evolution of the Teide – Pico Viejo Magmatic System // *Diplomarbeit Zentrum der Georg-August-Universität zu Göttingen* 646pp
701. Tronnes, R.G., Canil, D. and Wei, K.J. (1992) Element Partitioning between Silicate Minerals and Coexisting Melts at Pressures of 1-27 Gpa, and Implications for Mantle Evolution. // *Earth and Planetary Science Letters* 111(2-4): 241-255.
702. Tsujimura Tomoyuki and Kitakaze Arashi (2005) Experimental Study of Sulfur Solubility in Silicate Melts Coexisting with Graphite as a Function of Silicate Melt Composition // *Resource Geology* V.55,P.1, 55–60,
703. Tuff, J. and Gibson, S. (2007) Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and Fe-rich picritic melts at 3 to 7 Gpa. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 153 (4), P.369-387.
704. Ulianov Alexey , Muntener Othmar, Ulmer Peter and Pettke Thomas (2007) Entrained macrocryst minerals as a Key to the source region of Olivine Nephelinites: Humburg, Kaiserstuhl, Germany // *Journal of Petrology* V.48, N.6, P.1079 -1118
705. Ulmer, P. (1989) Partitioning of high field strength elements among olivine, pyroxenes, garnet and calc alkaline picobasalt: experimental results and an application. // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 42-47.
706. Ulrich, J., V. Cajz, E. Pivec, Novak, K. Jiri, C. Nekovarik, K. Balogh. (2000) Cenozoic intraplate alkaline volcanism of western Bohemia // *Studia geoph. et geod.* V.44, 346-351
707. Urusov, V.S., Dudnikova, V.B., Zharikov, E.V. (2006) Crystal chemical and energy analysis of partition coefficients of impurities during melt crystallization: The case of olivine // *Geochemistry International* 44 (1), P.19-32.
708. Van Westrenen, W., Draper, D.S. (2007) Quantifying garnet-melt trace element partitioning using lattice-strain theory: New crystal-chemical and thermodynamic constraints // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154 (6), P.717-730.
709. Van Westrenen, W., Blundy, J. and Wood, B. (1999) Crystal chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. // *American Mineralogist* 84 (5-6), P.838-847.
710. van Kan Parker, M., Liebscher, A., Frei, D., van Sijl, J., van Westrenen, W., Blundy, J., Franz, G. (2009) Experimental and computational study of trace element distribution between orthopyroxene and anhydrous silicate melt: substitution mechanisms and the effect of iron // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 159 (4) , P.459-473
711. Vannucci, R., Bottazzi, P., Wulff-Pedersen, E. and Neumann, E. (1998) Partitioning of REE, Y, Sr, Zr and Ti between clinopyroxene and silicate melts in the mantle under La Palma (Canary Islands): implications for the nature of the metasomatic agents. // *Earth and Planetary Science Letters* 158 (1-2), P.39-51.
712. VanWestrenen, W., Blundy, J. and Wood, B. (2000) Effect of Fe²⁺ on garnet-melt trace element partitioning: experiments in FCMAS and quantification of crystal-chemical controls in natural systems. // *Lithos* 53 (3-4), P.189-201.
713. VanWestrenen, W., Wood, B. and Blundy, J. (2001) A predictive thermodynamic model of garnet-melt element partitioning. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142 (2), P.219-234.

714. Vasiliev Yuri R and Zolotukhin Valeri V (1995) The Maimecha-Kotui alkaline-ultramafic province of the northern Siberian platform, Russia // *Episodes* V.18,P.4, P.155 – 164
715. Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Sokolov S.V. (1998) Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: Implications for carbonatite genesis // *Journal of Petrology*. 39 (11-12), P.2015-2031.
716. Veksler, I.V., Fedorchuk, Y.M., Nielsen, T.F.D., (1998) Phase equilibria in the silica-undersaturated part of the $KAlSiO_4$ – Mg_2SiO_4 – Ca_2SiO_4 – SiO_2 – F system at 1 atom and the larnite-normative trend of melt evolution. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131, 347–363.
717. Velde, D. & Yoder, H. S., Jr (1976) The chemical compositions of melilite-bearing eruptive rocks. // *Carnegie Institution of Washington, Year-book* 75, 574–580.
718. Velde, D. & Yoder, H. S. Jr (1977) Melilite and melilite-bearing igneous rocks. // *Carnegie Institution of Washington, Yearbook* V.76, P.478–485.
719. Venkatesan, T.R., Kumar, A., Gopalan, K. & Al'Mukhamedov, A.I. (1997) ^{40}Ar - ^{39}Ar age of Siberian basaltic volcanism", // *Chemical Geology* V.138, N.3-4, P.303-310.
720. Villemant, B. (1988) Trace-Element Evolution in the Phlegrean Fields (Central-Italy) - Fractional Crystallization and Selective Enrichment. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 98 N.2: 169-183.
721. Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.L. and Treuil, M. (1981) Distribution Coefficients of Major and Trace-Elements - Fractional Crystallization in the Alkali Basalt Series of Chaîne-Des-Puys (Massif Central, France). // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (11), P.1997-2016.
722. Wagner C, Guille G. (1988) Zr-rich clinopyroxenes in a comenditic trachyte from Mururoa (French Polynesia). // *Bull. Mineral.* V.111. № 5. P.523-534.
723. Walker, D., Beattie, P. and Jones, J.H. (1992) Partitioning of U-Th-Pb and other incompatibles between augite and carbonate liquid at 1200C and 55 kbar. // *EOS, Transactions of the American Geophysical Union* 73: 616.
724. Wang, Z., Gaetani, G.A. (2008) Partitioning of Ni between olivine and siliceous eclogite partial melt: Experimental constraints on the mantle source of Hawaiian basalts // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156 (5), P.661-678.
725. Watson, E.B. and Green, T.H. (1981) Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. // *Earth and Planetary Science Letters* 56 (C), P.405-421.
726. Watson, E.B. and Ryerson, F.J. (1986) Partitioning of Zirconium between Clinopyroxene and Magmatic Liquids of Intermediate Composition. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (11), P.2523-2526.
727. Watson, E.B. (1977) Partitioning of manganese between forsterite and silicate liquid // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41(9): 1363-1374.
728. Watson, E.B. (1980) Some experimentally determined zircon/liquid partition coefficients for the rare earth elements // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (6), P.895-897.
729. Watson, E.B. (1980) Apatite and phosphorus in mantle source regions: An experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar // *Earth and Planetary Science Letters* V.51 (2), P.322-335.
730. Watson, E.B., Othman, D.B., Luck, J.M. and Hofmann, A.W. (1987) Partitioning of U, Pb, Cs, Yb, Hf, Re and Os between Chromian Diopsidic Pyroxene and Haplobasaltic Liquid. // *Chemical Geology* 62 (3-4), P.191-208.
731. Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.151 (4), P.413-433.
732. Weaver, B.L., Wood, D.A., Tarney, J., Joron, J.L. (1986) Role of subducted sediment in the genesis of ocean-islands: geochemical evidence from South Atlantic Ocean islands. // *Geology* 14 (4), P.275-278.
733. Weaver, B.L., Wood, D.A., Tarney, J., Joron, J.L. (1987) Geochemistry of ocean island basalts from the South Atlantic: Ascension, Bouvet, St. Helena, Gough and Tristan da Cunha // *Geological Society Special Publication* 30, P.253-267.
734. Webster, J. D., Raia, F., De Vivo, B., & Rolandi, G. (2001) The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the mt. somma-vesuvius magmatic system. // *Mineralogy and Petrology* 73(1-3), 177-200.

735. Wedepohl K. Hans , Emil Gohn, and Gerald Hartmann (1994) Cenozoic alkali basaltic magmas of western Germany and their products of differentiation // *Contrib Mineral Petrol* V.115, P.253-278
736. Weinbruch, S., Specht, S., Palme, H. (1993) Determination of Fe, Mn, Ni and Sc in olivine by secondary ion mass spectrometry // *European Journal of Mineralogy* 5 (1), P.37-41.
737. Wendlandt Richard F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures // *American Mineralogist* V.67, P.877-885
738. Wendlandt, R.F. (1990) Partitioning of niobium and tantalum between rutile and silicate melt. // EOS, Transactions of the American Geophysical Union 71: pp.1658.
739. White William M. (2010) Oceanic Island Basalts and Mantle Plumes: The Geochemical Perspective // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 38:133–60 earth.annualreviews.org
740. White, J.C., Holt, G.S., Parker, D.F., Ren, M. (2003) Trace-element partitioning between alkali feldspar and peralkalic quartz trachyte to rhyolite magma. Part I: Systematics of trace-element partitioning // *American Mineralogist* 88 (2-3), P.316-329.
741. Wiedenmann Daniel, Keller Jorg, Zaitsev Anatoly N. (2010) Melilite-group minerals at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Lithos* 118 112–118
742. Wilke, M. and Behrens, H. (1999) The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melt on oxygen fugacity. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 137(1-2): 102-114.
743. Wilkinson J.F.G. and Hensel H.D. (1991) An analcime mugarite-megacryst association from north-eastern New South Wales: implications for high-pressure amphibole-dominated fractionation of alkaline magmas // *Contrib Mineral Petrol* V.109, P.240-251
744. Wilson Marjorie , Jeffrey M. Rosenbaum and Elizabeth Ann Dunworth (1995) Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer? // *Contributions to Mineralogy and Petrology* V.119, N.2-3, P.181-196
745. Witt-Eickschen G., Harte B. (1994) Distribution of trace elements between amphibole and clinopyroxene from mantle peridotites of the Eifel (western Germany); an ion-microprobe study. // *Chemical Geology* 117 (1-4):, P.235-250.
746. Witt-Eickschen, G., O'Neill, H.St.C. (2005) The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite // *Chemical Geology* 221 (1-2), P.65-101.
747. Wolff, J.A. (1987) Crystallisation of nepheline syenite in a subvolcanic magma system: Tenerife, Canary islands // *Lithos* V.20 N3 p207-223.
748. Wood, B.J., Blundy, J.D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 129 (2-3), P.166-181.
749. Wood, B.J., Blundy, J.D. (2001) The effect of cation charge on crystal-melt partitioning of trace elements // *Earth and Planetary Science Letters* 188 (1-2), P.59-71.
750. Wood, B. and Trigila, R. (2001) Experimental determination of aluminous clinopyroxene-melt partition coefficients for potassic liquids, with application to the evolution of the Roman province potassic magmas. // *Chemical Geology* 172 (3-4), P.213-223.
751. Wood, B.J. (1976) An olivine-clinopyroxene geothermometer - A discussion // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 56 (3), P.297-303.
752. Woolley, A.R., Bergman, S.C., Edgar, A.D., Le Bas, M.J., Mitchell, R.H., Rock, N.M.S., Scott Smith, B.H. (1996) Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks // *Canadian Mineralogist* V.34 (2), P.175-186.
753. Workman Rhea K. (2005) Geochemical Characterization of Endmember Mantle Components // Thesis degreee Ph dr. B.S., University of Missouri - Rolla, 1998 Massachusetts Institute of Technology and the Woods Hole Oceanographic Institution June 2005 , 248pp
754. Worner G., J.-M. Beusen , N. Duchateau , R. Gijbels, and H.-U. Schmincke (1983) Trace element abundances and mineral/melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See Volcano (Germany) // *Contrib Mineral Petrol* V.84, P.152-173
755. Wörrer, G., Beusen, J.-M., Duchateau, N., Gijbels, R., Schmincke, H.-U. (1983) Trace element abundances and mineral/melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See volcano (Germany) // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84 (2-3), P.152-173.

756. Xiong, X.L., Adam, J., Green, T.H. (2005) Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis // *Chemical Geology* 218 (3-4), P.339-359.
757. Xu, Y., Huang, X., Menzies, M.A., Wang, R. (2003) Highly magnesian olivines and green-core clinopyroxenes in ultrapotassic lavas from western Yunnan, China: Evidence for a complex hybrid origin // *European Journal of Mineralogy* 15 (6), P.965-975.
758. Yagi K., Onuma K. (1978) Genesis and differentiation of nephelinitic magma // *Bulletin Volcanologique*. 41 (4), P.466-472.
759. Xu Yigang (2000) Distribution of trace elements in spinel and garnet peridotites // *Science in China (Series D)* V.43 No. 2 P.166-175
760. Yoder, H. S., Jr (1967) Akermanite and related melilite-bearing assemblages. // *Carnegie Institution of Washington, Yearbook* 66, 471–477.
761. Yoder H. S., Jr. (1973) Melilite stability and paragenesis. // *Fortschr.Miner.* V.50.P.140-173.
762. Yurimoto Hisayoshi, Ohtani Eiji (1992) Element partitioning between majorite and liquid: A secondary ion mass spectrometric study // *Geophysical Research Letters* 19 (1), P.17-20.
763. Zack, T. and Brumm, R. (Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D. and Richardson, S.H. (Editors), (1998) Ilmenite/liquid partition coefficients of 26 trace elements determined through ilmenite/clinopyroxene partitioning in garnet pyroxene. // In: 7th International Kimberlite Conference. Red Roof Design, Cape Town. P.986-988.
764. Zack T., Foley S.F., Jenner G.A. (1997) A consistent partition coefficient set for clinopyroxene, amphibole and garnet from laser ablation microprobe analysis of garnet pyroxenites from Kakanui, New Zealand // *N.Jb.Miner.Abh.* V.172, N.1, P.23-41
765. Zack , A. Kronz , S.F. Foley and T. Rivers (2001) The role of rutile as a major carrier for the extended HFSE group (Nb, Ta, W, Sb, Sn and Mo) in high pressure rocks // *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference* p3754
766. Zack, T., Moraes, R., Kronz, A. (2004) Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148 (4), P.471-488.
767. Zack, T., von Eynatten, H., Kronz, A. (2004) Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies // *Sedimentary Geology* 171 (1-4), P.37-58.
768. Zoltan Zajacz , Werner Halter (2007) LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.71 P.1021–1040
769. Zajacz, Z., Halter, W. (2007) LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (4), P.1021-1040.
770. Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R., Vannucci, R. (2004) Trace-element partitioning in olivine: Modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt // *Lithos* 75 (1-2), P.39-54
771. Zeki Camur M. (1996) MINMELT: A Q-BASIC program for the numerical simulation of low-P high-T Melt-Mineral // *Computers & Geosciences* V.22 No.10, P.1109-1122
772. Zhong, S., Watts, A.B. (2002) Constraints on the dynamics of mantle plumes from uplift of the Hawaiian Islands // *Earth and Planetary Science Letters* 203, P.105-116.
773. Zielinski R.A., Frey, F.A. (1970) Gough Island: Evaluation of a fractional crystallization model. // *Contrib. Mineral. Petrol.* V.29, N.3, P.242-254.
774. Zielinski R.A. (1975) Trace element evaluation of a suite of rocks from Reunion Island, Indian Ocean // *Geochimica et Cosmochimica Acta* V.39, N 5, P.713-734
775. Zindler, A., & Hart, S. (1986) Chemical geodynamics. // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* V.14, , 493-571.
776. Zindler, A., Staudigel, H., Batiza, R. (1984) Isotope and trace element geochemistry of young Pacific seamounts: implications for the scale of upper mantle heterogeneity // *Earth and Planetary Science Letters* 70 (2), P.175-195.

Список работ по теме диссертации

Список статей и монографий

1. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Барсуков В.Л., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Поляков А.И., Рамендик Г.И. Геохимическая модель фракционирования редких земель в щелочно-базальтовых сериях островов Южной Атлантики. // Геохимия. 1984, №5, С.639-652
2. Когарко Л.Н., Поляков А.И., **Asavin A. M.**, Колесов Г.М., Крючкова О.И., Тюрин Д.А. Поведение редких земель в ходе кристаллизационной дифференциации щелочнобазальтовых серий Южной Атлантики. // в сб. Геохимия магматических пород океана и зон сочленения океан-континент "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск. 1984, С.92-101
3. Когарко Л.Н., Барсуков В.Л., **Asavin A. M.**, Поляков А.И., Черногорова С.М., Коровкина Н.А., Рамендик Г.И. Геохимия элементов группы железа в процессах фракционной дифференциации щелочных серий океанических островов. // Геохимия. 1985, №8, С.1124-1138
4. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Коэффициенты распределения и фракционирование редких элементов в ультраосновных расплавах. // ДАН СССР. 1988, Т.298, №2, С.445-449
5. Сенин В.Г., **Asavin A. M.**, Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. Определение циркония и гафния в геологических образцах с помощью микрозонда. // Журн. аналит. Химии. 1989, №9, С.1671-1675
6. Волынец О.Н., **Asavin A. M.** Когарко Л.Н. Вопросы генезиса щелочных и субщелочных вулканитов Камчатки. // Геохимия. 1990, №4, С.506-525
7. Волынец О.Н., **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н. Фракционирование редких элементов щелочных и субщелочных вулканитов Камчатки. // Геохимия. 1990, №5, С.672-681
8. **Asavin A. M.**, Мешалкин С.С., Т.И. Цехоня, Д.В.Николенко, А.А. Арискин Диалоговая система VARAK для хранения и управления данными по фазовым равновесиям в магматических системах. // Геохимия. 1993, №6. С. 905-911
9. Асавин А.М Геоинформационные системы и базы данных - новости школы-семинара "Программное и аппаратное обеспечение проектных и геологических служб нефтегазовой отрасли" // Геохимия. 1993, №11. С.1674-1676
10. Асавин.А.М. Распределение Zr,Hf,Nb,Ta,Th,U в равновесиях минерал -расплав (обзор). // Геохимия. 1994, №10, с.1398-423
11. **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н., Карпушина В.А., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Тюрин Д.А. Распределение редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и вариации их отношений в процессах фракционирования щелочно-базальтовых серий океанических островов южной Атлантики. // Геохимия. 1994, №8-9. С.1161-1179
12. **Asavin A. M.**, Когарко Л.Н., О.И. Крючкова, Д.А. Тюрин, Г.М. Колесов. Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав в процессе эволюции щелочных магм океанических островов Гран Канария, Святая Елена, Тристан да Кунья. // Геохимия. 1997, №5, С.478-587
13. **Asavin A. M.** Geochemistry of the rare lithophile elements, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, and variations in their ratios during fractionation of alkali-basalt series in oceanic islands. // in Alkaline magmatism and the problems of mantle sources. Irkutsk. 2001, P.216-222
14. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.**, Ряховский В.И. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного, щелочного магматизма Атлантики. // Доклады академии наук. 2002, №358 (1), С.97-100
15. **Asavin A. M.**, Khodyrev O.Yu. Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure // Lithos. EMPG-X Symposium. Abstracts. 2004. V.73, N 1-2. P. S104
16. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Региональные особенности щелочных первичных магм Атлантического океана. // Геохимия. 2007, №9, С.915-932

17. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Геохимическая типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики. // в "Фундаментальные исследования океанов и морей" в двух книгах ред Л.П. Лаверова М.Наука, 535стр. 2008, книга 2, С.125-149
18. Когарко Л.Н. , А.М. Асавин Калиевый магматизм мирового океана (на примере Атлантики). // Геохимия. 2009, №9 С.899-909
19. Когарко Л.Н., **Asavin A. M.** Геохимия калиевого магматизма Атлантического океана. // в сб. Глубинный магматизм его источники и плюмы МИАСС. 2009, С.120-141
20. **Asavin A. M.** Чесалова Е.И., Шульга Н.Ю. Разработка информационных ресурсов по внутриплитному океаническому магматизму и подводным горам Атлантического и Индийского океане. // в "Электронная Земля. Программа фундаментальных исследований президиума РАН" М., 2009, изд. ВИНТИ РАН ISBN 978-5-94577-053-9. 2009, С.435-452
21. **Asavin A. M.** Когарко Л.Н. Обобщение данных по геохимии и петрохимии внутриплитного щелочного вулканизма. // в "Электронная Земля. Программа фундаментальных исследований президиума РАН" М., 2009, изд. ВИНТИ РАН ISBN 978-5-94577-053-9. 2009, С.394-415
22. **Asavin A. M.** Редкие элементы в плутонических щелочных породах океанических островов. // в сб. Глубинный магматизм его источники и плюмы МИАСС. 2009, С.210-216
23. Асавин А. М Оценка составов первичной магмы для Гулинского и Кондерского ультраосновных-щелочных массивов на основе решения численной модели баланса масс. // Вестник ОНЗ РАН doi:10.2205/2009NZ000003, 2009
http://onznews.wdcb.ru/publications/asempg_ru.htm 2009, Т.1, 12 стр.
24. **Asavin A. M.** , D. A. Turin, V. G. Senin Experimental measurement coefficient distribution TR, Ni, Mn melilite-melt. // Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG, 2012, V.4, NZ9001, P.37-43
25. **Asavin A. M.** Турков В.А., Акименко М.В., Климович И.В. , Хохлова И.А., Чесалова Е.И., Рощина И.А Геологический отчет о результатах НИР по участку «Мохнатые рога» (ОАО Мурманская ГРЭ) 2012 г. 106стр № гос. Рег. // Минералогическое и петрографическое исследование пород Южно-Ковдорской площади, исследование рудного потенциала интрузивных комплексов. 2012, № гос. Рег. 02201351810, 106стр.
26. **Asavin A. M.** Multi-magmas numerical model crystallization differentiation primary melts of the oceanic island volcanic series. // Experimental Geochemistry; <http://www.exp-geochem.ru/> html ISSN 2310-9254 2013, 7pp. http://exp-geochem.ru/JPdf/02_2013/ENG/02_02_2013_Eng.pdf

Список докладов и тезисов

1. Романчев Б.П., **Асавин А. М.** Использование коэффициентов распределения редких элементов группы железа в петрологии // Труды IX семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1983, С.12-13
2. **Асавин А. М.**, Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Мчелидзе Г.Р., Колесов Г.М. Коэффициенты распределения TR, Co, Sr мелилит -расплав // Труды X семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1984, С.6-7
3. **Асавин А. М.**, Крючкова О.И., Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Черноглазова Г.И. Коэффициенты распределения редких элементов в агпайтовом расплаве // Труды X семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1984, С.7-8
4. **Асавин А. М.** Когарко Л.Н., Черноглазова Т.П., Тюрин Д.А. Кристаллизация меймечитов по данным коэффициентов распределения оливина и пироксена. // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1986, С.223-224

5. **Асавин А. М.**, Когарко Л.Н., Крючкова О.И., Гронская С.И. Коэффициенты распределения (К) редких элементов для оливина в ультраосновных расплавах. // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва. 1986, С.229-231
6. **Асавин А. М.** Сенин В.Г., Шапкин А.И. Применение уравнения баланса масс при расчете кристаллизации турьяита (по экспериментальным данным) // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва 1986, С.7-8
7. **Асавин А. М.** Тептелев М.П., Ромашова Т.В. Образование мелилитнонормативных расплавов в результате дифференциации ультраосновных расплавов Маймеча-Котуйской провинции // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва 1986, С.5-6
8. **Асавин А. М.** Черногорова С.М., Коровина Н.А Кристаллизация щелочных пикритов Маймеча-Котуйской провинции // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» Академия Наук СССР ГЕОХИ, Москва 1986, С.6-7
9. **Асавин А. М.**, Лазуткина Л.Н. Состав моноклинных пироксенов кристаллизующихся в расплаве мелилитового нефелинита по экспериментальным данным // тезисы докладов совещания по экспериментальной петрологии 3-4 апреля 1990 Москва ГЕОХИ- ИЭМ 1990, С.21
10. **Асавин А. М.**, Лазуткина Л.Н., Сенин В. Г. Коэффициенты распределения Zr и Hf в равновесиях клинопироксен - расплав мелилитового нефелинита по экспериментальным данным // тезисы докладов совещания по экспериментальной петрологии 3-4 апреля 1990 Москва ГЕОХИ- ИЭМ 1990, С.23
11. **Asavin A. M.** What is the cause of heterogeneities of Zr and Nb distributions in of alkaline series of the oceanic islands ? // Abstract of "Intraplate Volcanism and the Reunion Hot Spot" 12-17 Nov 1990 Reunion (France) 1990, P.21
12. **Asavin A. M.**, Tepetelev M.P. Ultrabasic dyke rocks of Maimecha-Kotuj province - two types of the parent magma. // Materials of 314 IGCP Project "Alkaline and Carbonatitic magmatism" Apatity 1991, P.4
13. **Asavin A. M.**, O.Yu. Khodyrev. Stability of minerals and distribution of Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure. // Int. mineralogical association, 16th general meeting. 4-9 September 1994, Pisa, Italy 1994, 9C, P.20
14. **Asavin A. M.**, Krigman L.D. The evolution of primitive melts from oceanic islands at the 0.001-20 kb pressure: experimental and geochemical data. // Int. mineralogical association, 16th general meeting. 4-9 September 1994, Pisa, Italy 1994, 9b, P.222
15. Самородская М.А., Когарко Л.Н., **Асавин А. М.** Эволюция составов пироксенов Гулинского щелочного массива. // Тезисы докладов международного симпозиума «Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов: тез. докл. международного симпозиума, посвящен. 100-летию акад. Д.С. Коржинского». - М., 1999. 1999, С.50-51.
16. **Асавин А. М.**, Когарко Л.Н., Ряховский В.М. ГИС-карты геохимической гетерогенности внутриплитного магматизма Атлантического океана (Zr, Nb, Hf, Th, U). // в Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли» Москва: ГЕОХИ РАН, 2001. — 78 стр. 2001, С.7-8.
17. Когарко Л.Н., **Асавин А. М.**, Ряховский В.М. Петрохимическая типизация первичных расплавов – продуктов внутриплитного магматизма Атлантики. // Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли» Москва: ГЕОХИ РАН, 2001. — 78 стр. 2001, С.40-41.
18. **Asavin A. M.**, Kogarko L.N. Chesalova H.I. Application GIS method for calculation Atlantic ocean volcanic activity “. // In Abstracts International Conference “GIS in Geology” Geological State Museum, Moscow 2002, P.17-19
19. Когарко Л.Н., **Асавин А. М.**, Ряховский В.М. Сдвиг калий-натрового отношения в первичных щелочных расплавах внутриплитного океанического магматизма. // Труды

- научной школы «Щелочной магматизм Земли» Всероссийского семинара с участием стран СНГ «Геохимия щелочных пород» Москва 20-21 марта 2002 г 2002, С.49-50.
20. Когарко Л.Н., **Асавин А. М.**, Ряховский В.М. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики // Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли» Всероссийского семинара с участием стран СНГ «Геохимия щелочных пород» Москва 20-21 марта 2002 г 2002, С.48-49
21. Kogarko L.N., **Asavin A. M.**, Ryakhovsky V.I. Major Types of primary melts and petrochemical provinces of intraplate magmatism (Atlantic Ocean)" // Abstr. 2004 OIB Royal Soc. Astr. London 2004, P.25
22. **Asavin A. M.** Chesalova H.I. Hot spot Tenerife island – estimation of the petrochemical composition and evolution of volcanic activity by the GIS 3-D model" // Abstract of the 32 Geological Congress Italy 2004 G01.02, P.166
23. Riachovsky V. M., Asavin A. M, Kogarko L. N, Chesalova H. I. Mantle plume mapping compared with geochemical heterogeneity from the Atlantic ocean. // Abstr. 2004 OIB Royal Soc. Astr. London 2004, P.26-28
24. **Asavin A. M.**, Chesalova H.I. Hot spots and seamounts line from North Atlantic ocean – estimation of the petrochemical composition and evolution of volcanic activity by the GIS 3-D model." // GIS 2005 Extract of Lecture January 23-26 Poruba of VSB-University of Ostrava 2005, P.5-6
25. **Асавин А. М.**, Чесалова Е.И. Оценка цикличности вулканической активности горячих точек Атлантического океана.. // Тезисы докладов Вулканологического совещания г. Улан Удэ 2006, Т.3, С.21
26. **Asavin Alex M**, Nikita Shulga, Vladimir Riachovsky M, Helen Chesalova I. Joint Geo-informational web-portal of Russian Academy of Sciences // 5th European Congress on Regional Geoscientific Cartography and Information System 13-16 June Barcelona Catalonia, Spain 2006, V.2, S13, P.372-374
27. **Асавин А. М.**, Чесалова Е.И. Существовал ли временной сдвиг в активности толеитового и щелочного вулканизма Атлантического океана? // Тезисы вулканологического совещания Улан-Удэ 2006, Т.3, С.12-16
28. Асавин А.М Парадокс обедненности редкими элементами плутонических щелочных пород океана (часть I классификация) // Всероссийский семинар Геохимия магматических пород и Школа «Щелочной магматизм Земли».23-26 мая Санкт Петербург 2008, С. 8-10
29. **Асавин А. М.** Парадокс обедненности редкими элементами плутонических щелочных пород океана (часть II редкие элементы). // Всероссийский семинар Геохимия магматических пород и Школа «Щелочной магматизм Земли».23-26 мая Санкт Петербург 2008, С. 10-11
30. **Асавин А. М.** Петрохимическая зональность первичных щелочных магм Индийского океана // Всероссийский семинар Геохимия магматических пород и Школа «Щелочной магматизм Земли».23-26 мая Санкт Петербург 2008, С. 12-14
31. Когарко Л.Н., **Асавин А. М.** Латеральная гетерогенность мантийных источников щелочных магм в океане, причины и следствия // Итоговая конференция посв. памяти Лаппо по программе ОНЗ РАН "Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология" Москва ноябрь 2008, С.44-46
32. **Asavin Alexey**, Chesalova Helena, Shulga Nikita Internet GIS project and database on geochemistry oceanic volcanoes // in book of Abstracts International Confer. Marine Data and Information Systems IMDIS-2008 31March- 2 April 2008 Athens, Greece 2008, P.168-169
33. **Asavin A. M.** Two type of ultrabasic melts - alkaline picrite and meimechite. Was there a united general magma? // EGU General Assembly 2009, held 19-24 April, 2009 in Vienna, Austria 2009, P.12839A

34. **Asavin A. M.**, Senin V.G Evolution of the meimechite magmas by the data of the microprobe research meimechite tuffolavas // Geochemistry of magmatic rocks. XXVI International Conference School "Geochemistry of alkaline rocks". Moscow, Russia, May 11-15, 2009 2009, P.15-16.
35. **Asavin A. M.**, Seduch I.A., Romashova T.V., Filimonov A.V. About the composition of the rare sulfate-pikerengite from the Vend-Paleozoic paleoguyots from West Transbaykal region // Geochemistry of magmatic rocks. XXVI International Conference School "Geochemistry of alkaline rocks". Moscow, Russia, May 11-15, 2009 2009, P.17-18.
36. **Асавин А. М.**, Сенин В.Л. Особенности состава туфовых и лавовых меймечитов (Маймеча-Котуйская провинция). // 26-ая Международная конференция «Геохимия магматических пород» 11-15 мая 2009, Москва 2009, С.11-12
37. **Asavin A. M.**, Senin V.G, Rudko D. Simandite the new type of the high ferrous of picrite (Africa. Guinea) // International conference Geochemistry of magmatic rocks. School «Geochemistry of Alkaline rocks» 9-16 September 2010 Moscow- Donetsk 2010, P.20-22
38. **Асавин А. М.** Удинцев.Б.Г. Горы Южного океана. Генезис подводных гор Мэри Берд по данным петрографического исследования пород. // Вулканизм и связанные с ним процессы Вулканизм и связанные с ним процессы. Петропавловск-Камчатский 29 – 30 марта 2012 г. 2012, С.57-59

Список рисунков

№ Рисунок	Название	Стр.
1.1.	Логическая структура базы данных по геохимии вулканических пород	32
1.2.	Структура данных базы GIM реализованная в СУБД ACCESS.	33
1.3.	Схема взаимодействия Интернет протоколов, процессов и служб передачи ...	34
1.4.	Локализация проявлений внутриплитного магматизма из базы данных GIM. ..	38
1.5.	Рисунок 1.5. Копия экранного интерфейса базы данных GIM реализованная на ...	39
1.6.	Копия регистрационного свидетельства на разработанную базу данных GIM	40
1.7.	Гистограмма распределения кремнезема в продуктах внутриплитного магматизма	42
1.8.	Гистограмма распределения магния в продуктах внутриплитного магматизма	42
1.9.	Классификация по выборке первичных расплавов	45
1.10.	Диаграммы распространенности различных типов вулканитов Атлантики....	46
1.11.	Изменение распространенности различных типов первичных расплавов ..	47
1.12.	Гистограмма распределения отношения Na ₂ O/K ₂ O ...	50
1.13.	Гистограмма распределения TiO ₂ в продуктах внутриплитного магматизма ...	51
1.14.	Распределения отношения TiO ₂ к Na ₂ O и K ₂ O ..	52
1.15.	Составы высоко кальциевых пород первичных магм (ларнит нормативных). ...	53
1.16.	Карта соотношения типов первичных расплавов в вулканических центрах...	55
1.17.	Крупномасштабная петрохимическая зональность ...	56
1.18.	Крупномасштабная петрохимическая зональность....	57
1.19.	Гистограммы распределения Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U в вулканических сериях ...	60
1.20.	Гистограммы распределения Zr в вулканитах океанических островов ...	61
1.21.	Гистограммы распределения Nb в вулканитах океанических островов ...	61
1.22.	Карта распределения Zr и Nb в вулканитах океанических островов ...	62
1.23.	Карта распределения Th и U в вулканитах океанических островов ...	63
1.24.	Карта распределения Ba и Sr в вулканитах океанических островов ...	64
1.25.	Гистограммы распределения Ba и Sr в первичных расплавах ...	64
1.26.	Гистограммы распределения La в разных типах первичных расплавов ...	65
1.27.	Гистограммы распределения в La/Yb отношения в разных типах ...	66
2.1.	Места опробования дайкового и вулканического комплекса ...	70
2.2.	Стратиграфические колонки различных районов траппового магматизма ...	73
2.3.	Схема латеральной зональности лавового поля арыджангской свиты ...	74
2.4.	Фотографии меймечитов – дайкового -87-216 и туфового-87_218 и пикрита -9771	79
2.5.	Валовые составы (А-Б) меймечитов по данным: ..	81
2.5.	Валовые составы (В) меймечитов по данным: ..	82
2.6.	Валовые составы (А,Б) меймечитов по литературным данным (см Рис.2.4)...	83
2.7.	MgO-(Na ₂ O+K ₂ O) Составы изученных у/о вулканитов	85
2.8.	MgO-CaO-Al ₂ O ₃ . Составы изученных ультраосновных вулканитов	85
2.9.	TiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ . Составы изученных ультраосновных вулканитов ...	86
2.10.	Составы порода - основная массы, изученных у/о вулканитов ...	87
2.11.	Составы порода - основная массы, изученных у/о вулканитов ...	92
2.12.	Распределение S в меймечитах.	94
2.12.	Распределение S в меймечитах. Валовые составы ультраосновных вулканитов ...	95
2.13.	Разница между рассчитанной по модели [Li & Ripley 2005] концентрацией ...	96
2.14.	Схема разреза бинарной системы (тугоплавкий компонент слева) ...	98
2.15.	Расчетная фугитивность кислорода в пикритовых расплавах ...	108
2.16.	Расчетная фугитивность кислорода в меймечитовых расплавах ...	109
2.17.	Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для пикритовых расплавов. ...	118
2.18.	Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для меймечитовых расплавов.	119
2.19.	Составы слюд 1 – наши данные; 2- экспериментальные данные по плавлению ...	122
2.20.	Составы слюд. Условные обозначение см. Рис. 2.18.	124
2.21.	Фугитивности кислорода (Табл. 2.11-2.12) в равновесиях оливин-расплав ...	125
2.22.	Фото гематитовые шарики из протоочки меймечитовой пробы ...	126

2.23	Относительная ошибка определения (Sr) содержаний редких элементов (А. Б)...	130
2.24.	Относительная ошибка определения (KSr) коэффициентов распределения ...	131
2.25.	Рис.2 из работы [Лактионова и др. 1971]. Ошибки определения КЭС методом ...	132
2.26.	Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому ...	137
2.27.	Распределение редкоземельных элементов...	138
2.28.	Распределение редкоземельных элементов (нормировано с хондритовому ...	138
2.29.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному ...	139
2.30.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному ...	139
2.31.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному ...	140
2.32.	Вариации коэффициентов распределения никеля для оливина в пикритах ...	142
2.33.	Вариации коэффициентов распределения кобальта для оливина в пикритах ...	147
2.34.	Вариации коэффициентов распределения марганца для оливина в пикритах ...	147
2.35.	Вариации коэффициентов распределения бария для оливина в пикритах ...	148
2.36.	Вариации коэффициентов распределения меди для оливина в ...	148
2.37.	Вариации коэффициентов распределения стронция для оливина в пикритах ...	149
2.38.	Вариации коэффициентов распределения хрома для оливина в пикритах ...	149
2.39.	Коэффициенты распределения редких элементов оливина в пикритах ...	150
2.40.	Коэффициенты распределения редких элементов пироксенах из основной массы ...	151
2.41.	Составы закалочных пироксенов из основной массы в пикритах ...	154
2.42	Сопоставление полученных значений Кр оливина с литературными данными ...	155
2.43	Вариации температур и щелочности расплавов, равновесных с оливином, ...	156
3.1.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] – мелилититов ...	165
3.2.	Составы исследованных мелилититов на диаграмме La-Ab-Fo [Peterson 1989] ...	165
3.3.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитан на нормы ...	166
3.4.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитан на нормы по ...	167
3.5.	Составы (А, Б, С) нормализованные к примитивной мантии по ...	169
3.6.	Составы нормализованные к хондритам по ...	170
3.7.	Кр оливина мелилитового нефелинита обр. 11073 (синие точки)....	171
3.8.	Kd оливина на диаграмме [Gee & Sack 1988]. Наши данные синие точки. ...	172
3.9.	Составы оливина на диаграмме Fo-La-Fa. Керштенитовый состав ...	173
3.10.	Вариации Кр оливина Mn (А) и Ni (Б) в исследованных вулканитах. ...	175
3.11.	Кр мелилита оцененные нами для обр.87 48 (красная линия) и ...	177
3.12.	Вариации состава мелилитов из обр. 87 48 (красные точки) на диаграмме ...	178
3.13.	Составы пироксенов оцененные нами для обр.87 48 (красные точки) и ...	179
3.14.	Расчет давления по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. ...	181
3.15.	Расчет давления по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. ...	181
3.16.	Расчет температур по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. ...	182
3.17.	Кр пироксена оцененные нами для обр.11073 (красная линия) и литературные ...	183
3.18.	Кр пироксена по литературным данным: цветные тонкие штриховые линии ...	183
3.19.	Зависимость предела обнаружения (C _{min}) от величины ускоряющего напряжения ..	189
3.20.	Зависимость при анализе мнимого Hf от содержаний Zr. ...	190
3.21.	Зависимость относительного стандартного отклонения (Sr) при определения Zr, ..	190
3.22.	Сравнение инструментальной точности δ/k (отн.%) и относительного ..	191
3.23.	Изменение состава расплава в опытах по кристаллизации мелилитового ..	194
3.24.	Составы пироксенов из опытов и природные пироксены – Обр 11073 и 87 48.	195
3.25.	Коэффициенты распределения Zr и Hf пироксен-расплав при разных температурах.	197
3.26	Коэффициенты распределения Zr и Hf магнетит-расплав при разных температурах.	198
3.27	Изменение состава расплава турьяита при разных температурах.	201
3.28	Изменение состава мелилитов в опытах по плавлению турьяита. ..	203
3.29.	Кр оливина в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды ..	208
3.30.	Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды ..	208
3.31.	Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным ..	209
3.32.	Вариации состава стекол по основным компонентам (масс.%) ..	211
3.33.	Вариации состава пироксенов в опытах при различных температурах. ...	212
3.34.	Вариации состава флогопитов в опытах при различных температурах. ...	214

3.35.	Содержание Hf (слева) и Zr (справа) в стеклах и пироксене ..	216
3.36.	Содержание Hf (слева) и Zr (справа) в стеклах и слюде и оцененные величины ...	216
4.1.	Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. ..	222
4.2.	Составы исследованных пород на классификационной диаграмме..	223
4.3.	Нормативные (CIPW) составы пород щелочно-базальтовых серий. ..	227
4.4.	Нормативные (CIPW) составы пород исследованных щелочно-базальтовых серий ..	228
4.5.	Фракционирование элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях ...	235
4.6.	Фракционирование слабо когерентных элементов группы железа ...	236
4.7.	Фракционирование Sr, Ba в щелочно-базальтовых сериях океанических островов ...	238
4.8.	Фракционирование некогерентных элементов в щелочно-базальтовых сериях ...	239
4.9.	Фракционирование TR в щелочно-базальтовых сериях океанических островов ...	240
4.10.	Фракционирование (в зависимости от магнезиальности – Mg#, породы) ...	242
4.11.	Распределение редкоземельных элементов в щелочно-базальтовых сериях. ..	243
4.12.	Гистограммы реперных отношений в щелочно-базальтовых сериях	244
4.13.	Расчет равновесных температур формирования вкрапленников оливина ...	248
4.14.	Составы пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий.	253
4.15.	Расчетные параметры кристаллизации пироксенов в вулканитах ...	255
4.16.	Составы в мольных долях катионов (xTi, xAl, Mg# - магнезиальность) ...	256
4.17.	Вариации Kp оливина в щелочно-базальтовых сериях.	258
4.18.	Вариации Kp оливина в щелочно-базальтовых сериях.	263
4.19.	Сопоставление Kp оливина в анкарамитах и пикрите. ...	264
4.20.	Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав ...	265- 266
4.21.	Kp пироксена редкоземельных и редких литофильных элементов в анкарамитах..	268
4.22.	Вариации Kp магнетита в щелочно-базальтовых сериях. Линии на графиках ...	272- 273
4.23.	Kp магнетит-расплав рассчитанные для анкарамитов – обр.ТК40, ТК34; ...	274
4.24.	Сопоставление Kp магнетита рассчитанных нами и литературных данных. ...	275
4.25.	Kp Sr и Ba плагиоклаза. Легенда соответствует Рис.4.20.	277
4.26.	Kp TR плагиоклаз-расплав.	279
4.27.	Изменение щелочности расплава в зависимости от температур равновесия ...	481
4.28.	Сопоставление температур равновесия рассчитанных для вкрапленников ...	282
5.1.	Коэффициенты распределения полевых шпатов и гаюина (Gn) в ...	290
5.2.	Коэффициенты распределения щелочных пироксенов в наших фонолитах ...	293
5.3.	Оценка температур равновесия по геотермометру [Soesoo 1997] в ...	294
5.4.	Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах.	296
5.5.	Макросостав исследованного образца (красная точка) и сопоставление с ...	298
5.6.	Kp минералов вкрапленников в эвдиалитовом луюврите. Серая область Kp Crx ...	299
5.7.	Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах луюврита. ...	302
5.8.	Kp пироксен-амфибол для исследованного образца (синия линия с точками) ...	302
5.9.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Святая Елена. ...	310
5.10.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Тристан да Кунья. ...	311
5.11.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Гран Канария. ...	312
5.12.	Вариации содержаний нормативного нефелина в вулканитах островных серий.	313
5.13.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. ...	315
5.14.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. ...	316
5.15.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. ...	317

Список таблиц

№ Табл.	Название таблицы	Стр.
1.1.	Открытые в Интернете для использования базы данных по петрохимии ..	27
1.2.	Краткое описание формата данных IGBA	29
1.3.	Средние составы и интервалы содержаний главных компонентов ...	44

2.1.	Воспроизводимость анализа основных масс.	84
2.2.	Составы меймечитов по основным компонентам (вес%) (начало).	88-89
2.3.	Составы щелочных пикритов (вес%)	90
2.4.	Составы основных масс ультраосновных вулканитов (вес%)	90-91
2.5.	Составы шпинелей и магнетитов в пикритах и расчетные температуры ..	100-101
2.6.	Составы шпинелей и магнетитов в меймечитах и расчетные температуры ..	102-105
2.7.	Составы модельных расплавов пикритов ...	106
2.8.	Составы модельных расплавов меймечитов ...	106-107
2.9.	Составы оливинов из пикритов (окислы вес.%). ...	110-111
2.10.	Составы оливинов из меймечитов (окислы вес.%). ...	112-114
2.11.	Расчет условий равновесности для пикритовых расплавов оливинов ...	115
2.12.	Расчет условий равновесности для меймечитов оливинов с модельными ...	116
2.13.	Расчет равновесия для гомогенизированных стекол ...	120
2.14.	Расчет равновесия расплав-оливин по экспериментальным данным ...	121
2.15.	Составы слюд из пикритов и меймечитов. ...	123
2.16.	Составы гематита и меймечитов (вес%).	127
2.17.	Средние ошибки определения Кр для разных минералов и элементов ...	129
2.18.	Ошибки определения содержаний в стандарте С.М.Б КЭС методом	132
2.19.	Содержание редких элементов в основных массах и стеклах ...	134-136
2.20.	Содержание редких элементов в монофракциях оливина и пироксена ...	141
2.21.	Содержание редких элементов в монофракциях оливина по данным – КЭС.	141
2.22.	Расчет Кр оливина в пикритах и меймечитах	143-146
2.23.	Коэффициенты распределения оливин-расплав и оценочные величины Кр ...	152
2.24.	Составы закалочных пироксенов и пересчет на миналы ...	153
3.1.	Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов Африканской...	161
3.2.	Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов ...	162
3.3.	Содержание редких элементов (ppm) в породах (val) и основных массах ...	162-163
3.4.	Составы оливинов (Ol – оливины, K _{rs} h –...	164
3.5.	расчет температур равновесия оливин-расплав по методике...	173
3.6.	Содержание редких элементов (в ppm) в минералах и рассчитанные Кр.	174
3.7.	Составы (вес. %) пироксенов и мелилитов из обр. мелилитита ...	176
3.8.	Расчет формульных единиц и миналов пироксенов из мелилититов ...	180
3.9.	Состав (масс.%) стекол 1 и 2, отобранных в качестве образцов сравнения	188
3.10.	Сопоставление результатов определения Zr и Hf в стеклах (масс.%) ...	191
3.11.	Условия фазовых равновесий в расплаве оливинового мелилитита	192
3.12.	Состав стекол, оливина и магнетита в опытах.	193
3.13.	Состав пироксена в опытах.	194
3.14.	Расчет долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода.	195
3.15.	Содержания Zr и Hf в стекле и пироксенах и величины Кр ...	196
3.16.	Содержания Zr и Hf в стекле и магнетитах и величины Кр. ...	197
3.17.	Условия опытов с расплавом турьяита и фазовый состав системы.	199
3.18.	Составы стекол в опытах по плавлению турьяита.	200
3.19.	Составы оливина и магнетита в опытах по плавлению турьяита ...	202
3.20.	Составы пироксенов и мелилитов в опытах по плавлению турьяита ...	204
3.21.	Содержания в стекле микроэлементов (ppm) по данным микрозондового ...	205
3.22.	Содержания в оливине микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр ...	205
3.23.	Содержания в пироксене микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр ...	206
3.24.	Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр ...	206
3.25.	Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр ...	207
3.26.	Состав стекол (основной массы) в опытах по данным микрозондового ...	210
3.27.	Состав минералов в опытах по данным микрозондового анализа. ...	213
3.28.	Состав слюд в опытах по данным микрозондового анализа. ...	215
3.29.	Содержание Zr и Hf в продуктах опытах (ppm) по данным микрозондового ...	217
4.1.	Содержание основных компонентов в вулканитах (om-основная масса) ...	224-226
4.2.	Содержание (ppm) микроэлементов в вулканитах(val – порода в целом, om...	230

4.2	Продолжение Серия о-ва Тристан да Кунья	231
4.2.	Продолжение Серия о-ва Святая Елена	232-233
4.3.	Составы (вес. %) оливиновых вкрапленников в анкарамитах, ...	247
4.4.	Расчет равновесий вкрапленников оливина в анкарамитах, ...	248
4.5.	Состав вкрапленников пироксенов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях ...	249
4.5.	Продолжение Расчет мольных долей катионов в пироксене на 6 атомов ...	250-251
4.6.	Состав магнетитов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях ...	252
4.7.	Расчет Кр оливин-расплав в щелочно-базальтовых сериях ...	259
4.8.	Расчет Кр пироксен-расплав в щелочно-базальтовых сериях ...	260-262
4.9.	Распределение редких элементов (в ppm) и расчет величин Кр магнетит-...	270-271
4.10.	Состав плагиоклазовых вкрапленников (вес%).(Расчет на миналы: ...	276
4.11.	Содержания в плагиоклазе Sr и Ba (ppm) и расчет величин Кр ...	278-279
5.1.	Составы основных масс фонолитов и трахитов.	288
5.2.	Содержания редких элементов и Кр полевых шпатов фонолитах и трахитах.	289
5.3.	Усредненные составы вкрапленников щелочных полевых шпатов ...	291
5.4.	Содержания редких элементов и Кр пироксенов из фонолитов и трахитов.	292
5.5.	Усредненные составы вкрапленников клинопироксенов ...	293
5.6.	Расчет значений Кр для луяврита, обр. 0933 ...	300
5.7.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Гран Канария ...	306
5.8.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Святая Елена.	307-308
5.9.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Тристан да Кунья	308-309
5.10.	Расчетные отношения геохимически парных элементов ...	318