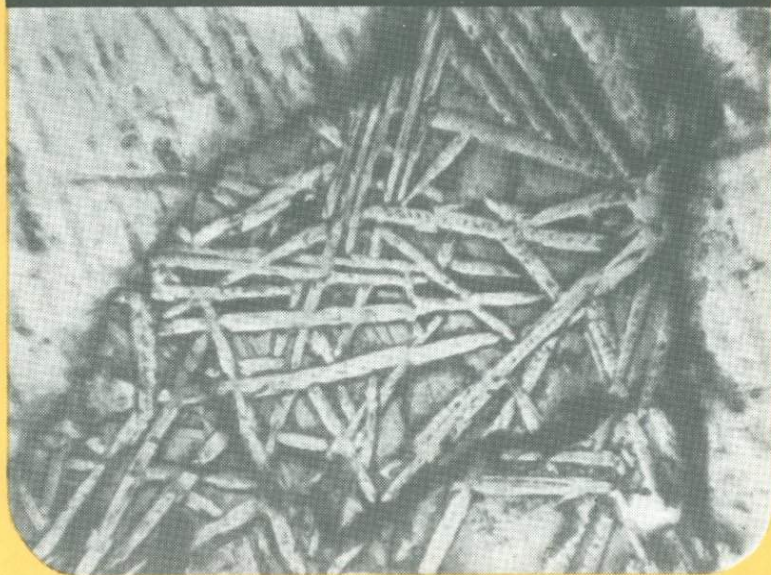


А. В. Гирнис, И. Д. Рябчиков, О. А. Богатилов

Генезис КОМАТИИТОВ И КОМАТИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ



• Наука •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

А. В. Гирнис, И. Д. Рябчиков, О. А. Богатилов

Генезис коматиитов и коматиитовых базальтов

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук Е.В. ШАРКОВ

6584



МОСКВА
"НАУКА"
1987



Гирнис А.В., Рябчиков И.Д., Богатиков О.А. Генезис коматитов и коматитовых базальтов. — М.: Наука, 1987.

В работе на примере пород зеленокаменных поясов Восточной Карелии рассматриваются вопросы образования ряда пород коматитовой серии. Теоретический анализ процессов плавления мантийного перидотита и экспериментальное изучение фазовых соотношений при высоких давлениях позволили установить физико-химические условия выплавления первичных магм и доказать ведущую роль кристаллизационной дифференциации при низких давлениях в процессах образования коматитовых базальтов. На основании изучения геохимии элементов-примесей в карельских вулканитах рассматривается эволюция химического состава мантии под Балтийским щитом.

Для геологов, минералогов, геохимиков.

Табл. 16. Ил. 38. Библиогр. 82 назв.

Рецензенты: В.В. НАСЕДКИН, Р.А. ИШБУЛАТОВ

Андрей Владиславович Гирнис
Игорь Дмитриевич Рябчиков
Олег Алексеевич Богатиков

ГЕНЕЗИС КОМАТИТОВ И КОМАТИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ

Утверждено к печати институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

Редактор Т.А. Касаткина

Художник С.Б. Генкина, Художественный редактор М.Л. Храмов
Технический редактор М.К. Серегина, Корректор Л.М. Сахарова

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35180

Подписано к печати 11.02.87. Т — 05524. Формат 60 × 90 1/16
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл. печ. л. 7,5. Усл. кр.-отт. 7,8. Уч.-изд. л. 9,1. Тираж 600 экз. Тип. зак. 1188. Цена 1 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

ВВЕДЕНИЕ

Проблема происхождения коматиитов и коматиитовых базальтов является одной из основных в магматической петрологии докембрия. Изучение этих пород началось менее 20 лет назад, но за это время они привлекали внимание большого числа исследователей, рассматривавших самые различные аспекты коматиитового магматизма. Некоторое представление о широком интересе к коматиитам может дать список литературы в обзорной работе [3]. Такое пристальное внимание обусловлено несколькими причинами.

Изучение продуктов ультраосновного магматизма позволяет оценивать химический состав магмогенерирующих зон верхней мантии. Кроме того, определение условий генерации этих расплавов позволяет воссоздать также и тепловой режим зон. Таким образом, информация, получаемая при исследовании коматиитов, может значительно дополнить данные, основанные на изучении глубинных нодулей. Помимо этого, поскольку полученные по коматиитам оценки имеют точную временную привязку, мы имеем возможность проследить эволюцию во времени химических и термодинамических параметров верхней мантии.

С другой стороны, изучение коматиитов и их производных актуально с точки зрения выяснения генезиса зеленокаменных поясов — специфических докембрийских образований, принимавших активное участие в формировании континентальной коры. Важную роль в поддержании интереса к коматиитам играет металлогенический аспект, а именно связь с коматиитовым магматизмом крупных сульфидных медно-никелевых месторождений.

Исследования большого числа геологов, геохимиков и геофизиков позволили разрешить многие проблемы, связанные с коматиитовым магматизмом, что способствовало развитию теоретической петрологии. При этом постепенное усложнение методов исследования и привлечение новых объектов приводит к возникновению новых, совершенно неожиданных проблем.

В первые годы главное внимание уделялось обнаружению коматиитов, их петрографическому описанию и изучению химизма в основном по главным элементам. В результате выяснилось широкое развитие коматиитов в архее. Были разработаны петрографические и химические критерии, позволяющие отделить коматиитовую серию от близкой к ней толеитовой. В то же время обнаружилось различия среди коматиитов и их производных, в результате чего первые были поделены на обедненные и не обедненные глиноземом.

Дальнейшее изучение уже обнаруженных коматиитов велось преимущественно в плане выявления особенностей геохимии элементов-примесей. Появляются первые экспериментальные работы. Полученные данные позволили построить модели генезиса коматиитовых магм и предоставили ценную информацию относительно химизма докембрийской мантии. При этом оказалось, что коматииты не столь однородны, как представлялось вначале — это связано с негомогенностью мантийного источника и различными условиями выплавления первичных расплавов.

Новые данные, полученные в последние годы, заставили во многом пересмотреть сложившиеся концепции и усложнить модели образования коматиитов и коматиитовых базальтов. Они включают результаты изотопных исследований, а также расчетов поведения расплавов в зоне генерации и на поверхности. Оказалось, что очень горячие коматиитовые магмы должны активно взаимодействовать с вмещающими породами, значительно изменяя свой первоначальный химический и изотопный состав. Кроме того, выявилось еще одно уникальное свойство коматиитовых расплавов. При повышении давления на относительно небольших глубинах они становятся более плотными, чем ликвидусные минералы. Это обстоятельство приводит к тому, что по механизму генерации коматиитовые магмы иногда отличаются от других расплавов и модели, построенные на основании аналогий с базальтовым магматизмом, оказываются совершенно неприемлемыми. Проблемы, возникшие при изучении коматиитов, в очень большой степени остаются неразрешенными, поэтому и количество работ, им посвященных, не уменьшается.

Задачей настоящего исследования является выяснение механизма и условий образования пород коматиитовой серии. В первой главе мы рассматриваем процессы плавления мантии на основании обобщения литературного материала по экспериментальному изучению равновесий минералы—расплав. Во второй главе представлены результаты опытов по кристаллизации пород коматиитовой серии при высоких давлениях. И наконец, в третьей — рассматривается геохимия элементов-примесей в коматиитах и коматиитовых базальтах Восточной Карелии в связи с проблемами их генезиса. При этом принимается исходное положение об образовании коматиитовых магм в результате частичного плавления мантии.

В качестве примера коматиитов в настоящей работе использованы образцы пород из зеленокаменных поясов Восточной Карелии. Эти пояса детально исследованы геологами Института геологии Карельского филиала АН СССР, показавшими их бесспорное сходство с подобными структурами других регионов и типичность обнаруженных там коматиитов. Использование карельских пород в качестве своего рода эталона не снижает общности большей части выводов, чему также способствует низкая степень метаморфизма. Выбор этого региона оказался очень удачным еще и потому, что в Восточной Карелии имеются коматииты архейского и протерозойского возрастов, что позволяет рассматривать эволюцию коматиитовых магм.

Круг лиц, причастных к проведению исследований, положенных в основу монографии, отнюдь не исчерпывается тремя авторами. Особо хочется отметить сотрудников Института геологии Карельского филиала АН СССР В.В. и В.С. Куликовых, любезно предоставивших образцы пород и обширный геологический и химический материал, а также научного сотрудника

Имперского колледжа (Лондон, Великобритания) Поля Саддеби, выполнившего химические анализы на элементы-примеси в образцах пород. Кроме того, на разных этапах работы авторы пользовались советами и помощью сотрудников ИГЕМ и ИЭМ АН СССР: А.Д. Бабанского, И.П. Солововой, Л.Л. Перчука, А.В. Косякова, Р.А. Ишбулатова, А.Р. Котельникова, В.М. Черняка, К.К. Подлесского, Л.Ю. Яковлевой. Большую помощь при проведении экспериментов оказали А.А. Симанин, Ю.А. Золкин, А.С. Ефимов и В.С. Демидов. Ценные критические замечания были высказаны Р.А. Ишбулатовым и В.В. Наседкиным при чтении рукописи. Получение большого количества микрозондовых анализов было бы невозможным без помощи и содействия сотрудников ДВГИ АН СССР В. Таскаева, Н. Кирюхиной и В. Сапина. Пользуясь случаем, авторы выражают свою искреннюю благодарность всем перечисленным товарищам.

ПЕТРОЛОГИЯ КОМАТИИТОВ
И ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ МАНТИИ

Проблема возникновения и развития ультраосновных магм имеет очень большое значение для петрологии. До недавнего времени сама возможность существования на Земле ультраосновных расплавов считалась весьма сомнительной. Между тем изучение ультраосновных вулканитов имеет более чем 100-летнюю историю. Широко используемый ныне термин "пикрит" был предложен в 1866 г. Г. Чермаком для обозначения существенно оливковых субвулканических пород со стеклом. В конце XIX в. итальянские геологи рассматривали третичные серпентиниты Лигурии в качестве подводных лавовых потоков [68]. Однако развитию представления о существовании ультраосновных вулканитов в значительной мере препятствовали данные об очень высоких температурах соответствующих расплавов. Вслед за Н. Боуэном образование всех ультраосновных пород объяснялось аккумуляцией оливина в базальтовой жидкости. В последующие годы появились геологические данные, противоречащие этой концепции.

Эффузивы более основные, чем базальты, были описаны в Западной Гренландии и Турции [3]. Ранее ультраосновные лавовые и пирокластические образования были обнаружены советскими геологами в Маймеча-Котуйской провинции [20]. Экспериментальные исследования показали, что температура ультраосновных расплавов может быть существенно понижена при растворении в них воды. Однако известные в то время ультраосновные лавы имели, как правило, порфиновый характер с большим количеством фенокристаллов оливина. Соответствующие магмы могли представлять собой смесь кристаллов оливина с базальтовой жидкостью, так что наличие ультраосновного расплава не могло считаться доказанным. Поэтому чрезвычайно важную роль в развитии магматической петрологии сыграло обнаружение коматиитов, кристаллизация которых несомненно происходила из ультраосновного высокомагнезиального расплава.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Термин "коматиит" был введен в геологическую литературу в 1969 г. братьями М. и Р. Вильенами [76]. Описанные под таким названием породы из провинции Комати (ЮАР) имели явно лавовый характер, причем их необычные структуры свидетельствовали о кристаллизации из ультраосновного высокомагнезиального расплава.

Несколько раньше А. Нэлдреттом и Г. Мэсоном в зеленокаменных толщах Канадского щита были описаны породы, аналогичные по структуре и

составу коматиитам Барбертона, для которых предполагалось образование в малоглубинных условиях [3].

Целенаправленное изучение зеленокаменных поясов привело в последующие годы к обнаружению коматиитов в Западной Австралии, в пределах Канадского щита, в Индии, Зимбабве, Гренландии, Финляндии [3], Норвегии [43], Бразилии [70], Центральноафриканской республике [35], Китае [82].

В СССР коматииты впервые были обнаружены Е.М. Крестинным в пределах Курской магнитной аномалии. Затем последовали сообщения о коматиитах Балтийского [12], Украинского [19] и Алданского [2] щитов.

Одной из важнейших характеристик коматиитового магматизма является крайне неравномерное временное распространение. Коматииты являются обычным компонентом докембрийских зеленокаменных поясов и практически не встречаются в фанерозойских образованиях. В отношении генезиса зеленокаменных поясов выдвигались различные гипотезы. Эти структуры считались реликтами примитивной коры [76], океанической коры, островных дуг [26], континентальных рифтов [60], трапповых формаций платформ [54]. При этом находки в этих структурах ультраосновных вулканитов затруднили поиски современных аналогов и мало прояснили их тектоническую позицию. По-видимому, нет оснований считать, что все зеленокаменные пояса образовались в одинаковых условиях. Имеющиеся различия в строении и составе могут объясниться разными механизмами их образования.

Раннеархейские пояса, вероятно, представляют собой реликты наиболее древней коры, образованной до появления сиалического материала [5]. В серых гнейсах Гренландии В. Мак-Грегором и Б. Мэсоном обнаружены ксенолиты амфиболитов, образованных по толеитовым базальтам и коматиитам возраста 3,8 млрд лет. Древнейшие зеленокаменные пояса с возрастом > 3 млрд лет описаны также в ЮАР (пояс Барбертон) в блоке Пилбара (Западная Австралия), в Индии (пояс Карнатака) [62], Свазиленде [46], на Украинском щите [19].

Другая группа, позднеархейская, имеет возраст 2,7–2,9 млрд лет. Сюда относятся многочисленные зеленокаменные пояса, выделенные к настоящему времени почти на всех докембрийских щитах [62, 63]. Многие (может и все) были заложены на сиалическом фундаменте, о чем свидетельствует состав осадочных пород [61]. Образование их продолжалось и в протерозое, но в значительно меньших масштабах [80].

Строение всех зеленокаменных поясов в общих чертах одинаковое [9]. Нижняя часть разреза преимущественно вулканическая, в верхней части возрастает роль осадочных пород. Среди вулканитов резко преобладают основные, причем снизу вверх наблюдается тенденция к падению основной породы. Коматииты сменяются толеитовыми базальтами, в верхней части появляются андезиты и более кислые породы. Такая последовательность, впрочем, часто нарушается, так что в основании разреза наблюдаются толщи толеитовых базальтов [66]. Относительные количества различных пород также изменяются в самых широких пределах. Существует вполне определенная тенденция к уменьшению с возрастом количества основных и ультраосновных пород. В раннеархейских поясах андезитов, как правило,

нет, количество ультраосновных пород достигает 20%. В позднеархейских и протерозойских поясах средних и кислых пород может быть довольно много, но значительно меньше ультраосновных [32]. На фоне такой общей тенденции может сильно изменяться относительная доля коматиитовых и толеитовых пород — от полного отсутствия первых до их преобладания над вторыми

Различие в составе ранне- и позднеархейских зеленокаменных поясов К. Конди [32] связывает с изменением механизма их образования, вызванным необратимой эволюцией Земли. Раннеархейские пояса, по его представлениям, образовались над нисходящими конвективными потоками в мантии на границе океан—тоналитовый континент; позднеархейские — над восходящими мантийными струями в межконтинентальных троговых структурах.

Многие исследователи подчеркивали сходство зеленокаменных поясов с фанерозойскими офиолитовыми. Главное отличие — наличие в первых коматиитов — можно объяснить уменьшением теплового потока со временем [19]. Хорошей иллюстрацией к этим представлениям служат протерозойские зеленокаменные пояса, в которых отмечаются коматииты значительно менее основные, чем архейские (максимальное содержание MgO около 20 мас. % — [38]). Расплавы с таким содержанием MgO существовали и в фанерозое [20], однако большая часть этих пород отличается по химизму от коматиитов и относится к бонинитам, меймечитам и т.п. Бесспорными коматиитами считаются только мезозойские породы о-ва Горгона (Колумбия), обладающие не только химическими, но и структурными характеристиками типичных коматиитов [33]. К сожалению, геологическое положение острова неясное, так что это проявление мало проясняет генезис архейских зеленокаменных поясов.

Коматииты в зеленокаменных поясах образуют пачки мощностью до нескольких сотен метров, переслаиваясь с толеитовыми базальтами и маломощными прослоями мелководных осадочных пород [9]. Наиболее основные коматииты, как правило, начинают вулканизм, сменяясь коматиитовыми и толеитовыми базальтами. Характерна и более мелкая цикличность. Коматиитовый вулканизм проявляется в зеленокаменных поясах по нескольку раз, начинаясь с излияний тонких высокомагнезиальных потоков, сменяющихся более мощными и менее основными. В некоторых поясах отмечаются маломощные слои пирокластики коматиитового состава [64], однако в целом для коматиитового вулканизма характерна очень низкая эксплозивность. Исключением в этом плане являются зеленокаменные пояса Северной Финляндии с большим количеством пузыристых лав и туфов (М. Саверикко, 1983 г.).

Строение индивидуальных коматиитовых потоков наиболее детально описано в Мунро Тауншип, зеленокаменном поясе Абитибби (Канада) [68, 24], где имеются прекрасные обнажения, что для архейских кратонов — большая редкость. Здесь вскрыто до 60 ультраосновных потоков массивных и подушечных лав мощностью от 0,5 до 20 м. Кроме того, имеются два мощных расслоенных потока коматиитового и толеитового состава.

Коматиитовые потоки характеризуются специфической вертикальной зональностью, которая в общих чертах повторяется и в других поясах и служит хорошим диагностическим признаком. В верхней части потока

располагается закалочная зона (0,15–1,5 м), сложенная брекчированной стекловатой породой с небольшим количеством вкрапленников оливина. Ниже выделяется зона со своеобразной структурой, названной спинифекс за сходство с австралийской травой такого наименования.

Эта структура отмечалась еще в самых первых работах по коматиитам [76] и была детально описана и классифицирована Р. Несбиттом на примере пород Австралии. Структура спинифекс – один из важнейших диагностических признаков коматиитов, который в большинстве случаев является достаточным. Она очень устойчива к различным наложенным процессам; характерный облик породы сохраняется при полном замещении первичных минералов, при метаморфизме до амфиболитовой фации. Структура характеризуется развитием крупных скелетных кристаллов оливина (иногда пироксена) в стекловатой основной массе с мелкими кристалликами пироксена и хромита. По форме и ориентировке кристаллов выделяют три основных типа спинифекса [64]: пластинчатый (plate), беспорядочный (random) и порфиритовый (porphyritic). Пластины оливина, относящиеся к первому типу могут достигать 1 м при толщине не более 2 мм. Такие гигантские кристаллы складываются в пачки мощностью 10–30 см, ориентированные примерно перпендикулярно поверхности охлаждения. Размер кристаллов в беспорядочном спинифексе значительно меньше (1–3 см), располагаются они хаотично. Скелетные кристаллы оливина в порфиритовом спинифексе имеют изометричные или слегка удлинённые очертания. Пироксены также могут образовывать подобные структуры, но размер игольчатых кристаллов при этом не превышает 3–5 мм.

В ранних работах спинифекс трактовался как закалочная структура, образовавшаяся из сильно переохлажденного расплава. Позднее такие структуры были описаны К. Дональдсоном (1971) в интрузивных породах, кроме того, скорости остывания центральных зон потоков мощностью 100 и более метров не должны превышать 0,2 °С/ч, что для основных расплавов не может привести к сильному переохлаждению. Экспериментальное изучение морфологии оливина, приведенное К. Дональдсоном, показывает, что с увеличением основности расплавов уменьшается переохлаждение, необходимое для образования скелетных кристаллов. Увеличение скорости охлаждения уменьшает размеры пластин оливина вдоль оси *c*, так что размеры спинифексового оливина не свидетельствуют в пользу закалочного характера структуры. Таким образом образование структуры спинифекс происходило при достаточно медленном охлаждении высокомагнезиальных расплавов. Обязательным условием при этом является отсутствие центров кристаллизации (фенокристаллов). Иногда похожие структуры образуются при метаморфизме. Отличить магматический спинифекс можно по высоким содержаниям СаО в оливине (если есть реликты) и наличию скелетных кристаллов пироксена и хромита в основной массе. При сильных наложенных изменениях эти признаки стираются и за спинифекс могут быть приняты удлиненные кристаллы амфибола.

Образование того или иного типа спинифекс контролируется составом расплава и режимом охлаждения, что определяет смену структур внутри зоны спинифекс. Беспорядочный спинифекс непосредственно под закалочной брекчией сменяется ниже пластинчатым, причем размеры пластин сверху вниз увеличиваются. В пределах спинифексовой зоны сверху вниз

наблюдается некоторое снижение содержания MgO и магнезиальности скелетного оливина [24].

Нижняя часть потоков сложена существенно оливиновой породой с небольшим количеством пироксена и стекла. Здесь располагаются самые основные породы, происхождение которых явно кумуляционное. Под ними иногда наблюдается маломощная нижняя закалочная зона.

Относительные размеры зон могут сильно меняться: есть потоки почти полностью сложенные породами со структурой спинифекс, есть — с преобладанием кумулятивных пород. Зональное строение, так же как структура спинифекс, не обязательно для коматиитов, встречаются потоки однородные по составу и строению с характерной полиэдрической отдельностью [23].

В качестве доказательства лавовой природы этих тел приводят [24, 63]: согласный характер, асимметрию в строении краевых зон, подушечные текстуры, близость состава закалочной брекчии к среднему составу потока, а также наличие туфов того же состава.

Для объяснения зональности коматиитовых потоков Н. Арндт [24] предложил следующую модель. В подводных условиях происходит излияние большого количества расплава с 10–20% взвешенных кристаллов оливина. Быстро образуется закалочная зона, движение расплава прекращается. При этом сразу начинается интенсивное осаждение взвешенного оливина, чему способствует низкая вязкость расплава (по модели Боттинга и Вейля — порядка 10 пуаз). В результате в верхней части потока появляется зона чистой жидкости без фенокристаллов, из которой образуются породы со структурой спинифекс. Согласно такой модели состав исходной магмы (с кристаллами оливина) фиксируется составом закалочной брекчии, а зона спинифекс соответствует чистой жидкости. В действительности все могло происходить несколько сложнее. Движение магмы в нижней части потока может продолжаться и после образования зоны спинифекс. Традиционно принимаемое отождествление составов расплава и зоны спинифекс не всегда правомерно [29].

Рост крупных пластин оливина от кровли потока к его внутренним частям может приводить к изменению состава породы, особенно при условии постоянного конвективного перемешивания нижележащего расплава. В этом случае валовый состав зоны с пластинчатым спинифексом может оказаться несколько обогащенным оливиновой составляющей. На изменение состава указывает постепенное снижение содержания MgO в зоне с крупнопластинчатым спинифексом. Исходный расплав при этом ближе всего фиксируется породой с беспорядочно ориентированным спинифексом, находящейся непосредственно под закалочной коркой.

Помимо потоков, ограниченно распространены субвулканические тела коматиитового состава [23]. Встречаются мелкие дайки и силлы, похожие на потоки, но лишённые структур, образованных при быстром остывании. Описаны крупные мощностью несколько сотен метров расслоенные силлы [24]. Интересны мощные (до 1500 м) линзовидные интрузии, сложенные дунитами в центральной части и перидотитами на краях, которые, возможно, представляют собой остатки промежуточных очагов [60].

В собственно коматиитах с содержанием $MgO > 20$ мас. % магматические минералы — оливин, шпинель и клинопироксен. Пластины оливина из пород со структурой спинифекс, как правило, имеют зональное строение, изменяясь от $Fo_{9,3-9,4}$ в ядре до $Fo_{8,5-9,0}$ на краях [42]. Оливин кумулятивных зон нередко на 2–3 мол.% более магнезиальный, чем оливин из зоны со структурой спинифекс [24]. Магматический оливин содержит (в мас. %) 0,4–0,5 NiO; 0,2–0,3 Cr_2O_3 ; 0,2–0,4 CaO [24, 42, 68]. Скелетный клинопироксен из основной массы также зонален. В ядрах отмечается пижонит (в мас. %) с 4CaO и 2 Al_2O_3 [23], либо авгит с высоким содержанием (в мас. %) Al_2O_3 (до 8,5); 18–21 CaO, 0,5–1 TiO_2 , 0,3–0,5 Cr_2O_3 и 0,2 Na_2O [24, 68]. Края имеют авгитовый состав с невысокой глиноземистостью (< 4 мас. % Al_2O_3).

Такой же минеральный состав имеют коматиитовые базальты о-ва Горгона с 15–17 мас. % MgO [33]. Оливин здесь несколько более железистый ($Fe_{0,8-9,0}$) и кальциевый (до 0,4 мас. % CaO). Первый моноклинный пироксен очень глиноземистый (до 13 мас. % Al_2O_3), к краям содержание Al_2O_3 падает до 2 мас. %.

В коматиитовых базальтах с 12–15 мас. % MgO основным минералом может быть оливин или авгит, причем видимой связи между составом породы и минеральным составом нет [23]. Эксперименты с коматиитами при 1 атм [21] показали, что клинопироксен начинает кристаллизоваться только при содержании MgO в расплаве менее 9 мас. %. В природе же появление клинопироксена отмечается еще при 14 мас. % MgO . Для объяснения этого противоречия выдвигалась гипотеза о неравновесной кристаллизации пироксена при быстром охлаждении расплава [29]. Однако требуемое для этого переохлаждение оказывается очень большим ($\sim 170^\circ C$) и, чтобы его обеспечить, скорость остывания расплава должна быть порядка $1000^\circ C/ч$ [34]. Возможность такого быстрого охлаждения кажется сомнительной даже при условии интенсивной конвекции. Видимо, состав пород с клинопироксеном заметно отличается от состава расплава, из которого эти пироксены кристаллизовались.

В породах с 9–12 мас. % MgO основной минерал всегда пироксен, оливина мало или нет вообще, есть плагиоклаз. В еще менее магнезиальных породах появляется кварц, оливин исчезает, много плагиоклаза [23]. Данные о химическом составе минералов мафических коматиитов весьма скудные. В коматиитовом базальте из Мунро Тауншип проанализирован скелетный клинопироксен [24]. По составу он близок к пироксену из основной массы коматиита с оливиновым спинифексом (8,8% Al_2O_3 , 20 CaO, 1,2% TiO_2). Реликты авгита из коматиитового базальта Миннесотты, изученные Дж. Грином и К. Шульцем (см. [3]) имеют неожиданно низкие содержания (в мас. %) Al_2O_3 (0,79) и TiO_2 (0,17), что, впрочем, может быть следствием метаморфической перекристаллизации.

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей геохимии, остановимся на вторичных процессах, которые могут изменять химический состав пород. Все ныне известные коматииты, за исключением мезозойских пород о-ва Горгона (со стеклом!), в той или иной степени метаморфизованы. В целом для зеленокаменных поясов характерен метаморфизм невысоких

степеней — не выше низов амфиболитовой фации. Слабыми изменениями характеризуются породы некоторых поясов Канадского щита, блока Йилгарн (Западная Австралия), Балтийского щита и Южной Африки [6]. Однако в ряде зеленокаменных поясов Индии, Финляндии, Украинского щита и Гренландии степень метаморфизма повышается до амфиболитовой и даже гранулитовой фации. Для этих регионов вопрос об изменении состава пород стоит особенно остро, поскольку здесь первичные структурные признаки, как правило, отсутствуют и разделить серии можно только на основании химического состава.

Наибольшей подвижностью при метаморфизме обладают летучие и щелочи [25]. Несколькo менее подвижны Si, Ca и Eu, но их содержания также могут меняться. При этом различные виды вторичных изменений вызывают или обогащения или обеднение мобильными элементами [63, 45]. Подвижность Mg, Al, Fe, Ti, Y, Cr, V и PЗЭ (кроме Eu и, иногда Ca) ограничивается масштабами зерен минералов, и валовый состав породы по этим элементам не меняется. При наиболее сильных изменениях С. Барнс с соавторами [3] отмечалась существенная миграция Mg. Максимальная неизохимичность метаморфизма наблюдается в тектонически нарушенных зонах — вблизи разломов, контактов и т.п.

В качестве критерия неизменности химического состава принимается корреляция содержаний элементов с содержанием Mg. Существенное отклонение от линии фракционирования оливина свидетельствует об изменении первичного химического состава породы. При этом степень такого изменения растет со степенью метаморфизма и наибольшее отклонения отмечаются для глубокометаморфизованных пород Индии (рис. 1).

Вопрос о геохимии коматиитов тесно связан с проблемой определения этих пород. В настоящее время в этом плане имеются две основные тенденции. С одной стороны, есть стремление к объединению коматиитов с другими высокомагнезиальными вулканитами — пикритами [13], меймечитами [20]. С другой — делаются попытки разработать критерии отличия коматиитов от похожих пород [54, 62]. Вторая тенденция кажется более справедливой, поскольку небольшое отличие в химизме от фанерозойских высокомагнезиальных вулканитов, по-видимому, связано с существенными изменениями в составе и термальном режиме мантии между археем и фанерозоем. Поэтому в этой работе под коматиитами подразумеваются специфические докембрийские породы, петрографические особенности которых были рассмотрены ранее, а геохимическим — посвящен этот раздел. Подробнее на вопросах отличия коматиитов от других высокомагнезиальных вулканитов мы остановимся позже.

Впервые [76] коматииты были определены как серия пород с содержанием $MgO > 9$ мас. %, высоким отношением $CaO/Al_2O_3 (> 1,5)$ и низким содержанием щелочей ($K_2O < 1$ мас. %). В зависимости от содержания MgO коматииты разделялись на перидотитовые и базальтовые. Ц. Брукс и С.Р. Харт [3] показали, что, используя только эти признаки, можно отнести к коматиитам самые различные ультраосновные породы и предложили считать коматиитами не кумулятивные породы с $CaO/Al_2O_3 > 1$, $MgO > 9$ мас. %, K_2O и $TiO_2 < 0,9$ мас. %. Продолжая развивать определение, Н. Арндт с соавторами [24] разделили коматииты на (в мас. %) перидотитовые ($MgO > 20$), пироксенитовые (12–20) и базальтовые

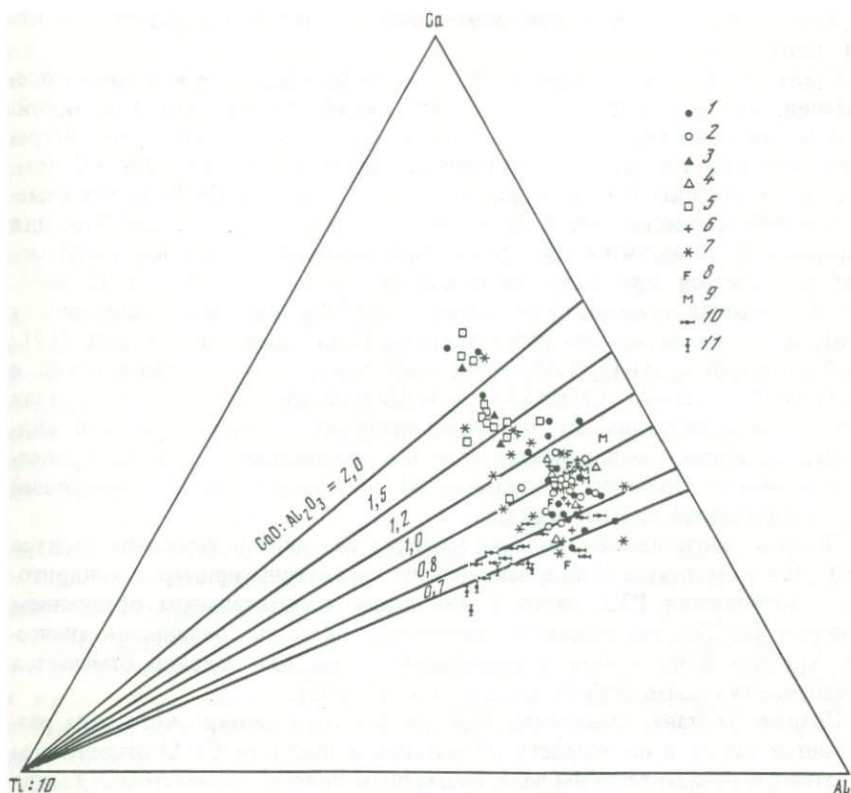


Рис. 1. Диаграмма Ca-Ti-Al (атомн.) для коматитов и коматитовых базальтов из различных районов

1 - Восточная Карелия [12, 15]; 2 - Канада, зеленокаменный пояс Абитиби [24]; 3 - Австралия, блок Пилбара [63]; 4 - Австралия, блок Йилгарн [61]; 5 - ЮАР, зеленокаменный пояс Барбертон [63]; 6 - Зимбабве, зеленокаменный пояс Белингве [64]; 7 - Индия, зеленокаменный пояс Холенарисипур, по С. Хуссейну и др., 1982 г. [3]; 8 - Финляндия по Б.-М. Яну и др., 1980 г. [3]; 9 - примитивные мантийные нодулы [49]; 10 - толеитовые базальты срединно-океанических хребтов по С.-С. Суну и др., 1979 г., Дж. Уилкинсону, 1982 г. [3]; 11 - толеитовые базальты архейских зеленокаменных поясов [24]

(< 12). Отмечалось высокое содержание Ni и Cr [23]. Однако и такие рамки оказались не совсем приемлемыми из-за близости коматитов по составу к толеитовым базальтам и возможности изменения химизма пород при метаморфизме. Неудовлетворительность чисто химического определения привела к предложению принять за основу лавовую природу и считать коматитами ультраосновные (основные) вулканиты, кристаллизовавшиеся из расплавов, содержащих не менее 18 мас. % MgO [54]. Породы с меньшим содержанием MgO (пироксенитовые и базальтовые коматиты по предыдущей классификации Н. Арндта и др. [24]) предложено называть коматитовыми базальтами.

Большое значение при этом придается структурным и текстурным признакам (спинифекс, подушечные текстуры и т.д.). В случаях, когда струк-

туры не сохранены, коматииты можно выделить, используя ряд геохимических критериев.

Очень высокое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, использованное в первом определении, как выяснилось, не является универсальной характеристикой. В коматиитах Канадского щита, Родезийского кратона, Западной Австралии, Балтийского щита это отношение лежит в пределах 0,8–1,0 (см. рис. 1). Р. Несбитт и С. Сун показали, что отношение Ca/Al может изменяться при метаморфизме и не может служить основным параметром для определения коматиитов. Во время карбонатизации отношение Ca/Al может повышаться при сохранении хондритового отношения Al/Ti [63]. В неизмененных коматиитах отношение CaO/TiO_2 близко к хондритовому (16), в то время как по отношению Al/Ti выделяются два типа [62]: барбертонский с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 10$; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1,5$ и йилгарнский с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 21\text{--}25$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$. Низкие содержания Al в породах первого типа, по-видимому, отражают специфику состава первичной жидкости, поскольку маловероятен какой-то наложенный процесс, приведший к выносу большого количества Al , но совершенно не затронувший такой подвижный элемент, как Ca .

Помимо соотношения Ca и Al , имеются различия в характере спектра РЗЭ. Для коматиитов йилгарнского типа характерны примерно хондритовые соотношения РЗЭ, часто с небольшим относительным обеднением легкими [9, 25], что похоже на толеитовые базальты срединно-океанических хребтов. В коматиитах барбертонского типа, как правило, отмечается обеднение тяжелыми РЗЭ $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 1,1\text{--}1,6$ [62].

Помимо состава, коматииты барбертонского и йилгарнского типа различаются также и по возрасту. Коматииты с высоким Ca/Al отношением тяготеют к раннеархейским зеленокаменным поясам с возрастом > 3 млрд лет [62, 19, 46], хотя такие расплавы, вероятно, существовали и позднее (обедненные глиноземом коматииты из Южно-Выгозерского пояса Восточной Карелии [15], Бразилии [70] и Норвегии [43] датируются поздним археем). Подавляющее большинство позднеархейских и более молодых коматиитов относится к йилгарнскому типу.

Характерная черта всех коматиитов — низкие содержания и близкие к хондритовым отношениям нелетучих литофильных элементов: Ti/Zr , Ti/Y , Zr/Nb , Zr/Hf и др. [63]. Это отличает коматииты от ультрамафитов офиолитовых поясов, кимберлитов, бонинитов и т.п. [62].

Химический состав пород в пределах коматиитовой серии закономерно меняется (в мас. %) от ультраосновных коматиитов с 30–33 MgO до коматиитовых базальтов с 9–10 MgO .

При этом с падением магнезиальности линейно повышаются содержания Ca , Al , Ti , Si , РЗЭ, щелочей и падает — Ni . Концентрация Cr примерно постоянна в породах с 30–18 мас. % MgO , в менее основных она быстро снижается.

Начиная примерно с 14 мас. % MgO рост содержаний CaO несколько замедляется, так что отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для коматиитовых базальтов снижается до 0,7–0,8. Возникает проблема разделения коматиитовых и толеитовых базальтов, тесно ассоциирующих в зеленокаменных поясах. Для пород из Мунро Тауншип Н. Арндт с соавторами [24] использовали для этой цели диаграммы $X_{\text{Mg}}\text{--SiO}_2$ и MgO--TiO_2 . Толеитовые базальты

оказались несколько более железистыми и титанистыми, чем коматиитовые при одинаковых содержаниях $MgO(SiO_2)$. Однако эти диаграммы можно применять только при сопоставлении пород из одной толщи, от пояса к поясу граница между сериями может смещаться. В ряде регионов такого четкого разделения, как в поясе Абитибиде, не наблюдается, существуют породы переходного состава [61]. Вообще, вариации составов коматиитовых базальтов возрастают с уменьшением основности, что приводит к перекрытию полей химических составов толеитовых и коматиитовых базальтов. В таком положении разделение двух серий пород в низкомагнезиальной области может оказаться невозможным. Для протерозойских коматиитов из пояса Кейп Смит показана принципиальная возможность образования из них толеитовых базальтов в результате кристаллизационной дифференциации [38]. Правда, эти протерозойские коматииты имеют состав, промежуточный между архейскими коматиитами и толеитовыми базальтами. Для настоящих архейских коматиитов такой процесс невозможен, в частности, из-за очень высоких содержаний Ni в коматиитах [44].

Близость к толеитовым базальтам не отрицает самостоятельности коматиитовой серии, поскольку широкое развитие высокомагнезиальных лав не характерно для толеитовой серии, а ультраосновные коматииты, помимо высокого содержания MgO , обладают рядом специфических черт, не свойственных другим породам. Однако близость дифференциатов говорит в пользу безусловного отнесения к коматиитам только ультрамафических некумулятивных вулканитов. Для выделения коматиитовых базальтов необходимы доказательства их генетической связи с высокомагнезиальными коматиитами.

Особенности геохимии пород коматиитовой серии определяют их металлогеническую специализацию. Практическое значение изучения коматиитов связано в первую очередь с никелевой минерализацией. Сульфидные медно-никелевые месторождения, связанные с коматиитами, есть в Австралии, Зимбабве, Канаде [3]. Рудопроявления имеются почти во всех зеленокаменных поясах, в том числе и в Восточной Карелии [11]. По оценкам А. Налдретта и Л. Кабри, если не считать месторождения Сэдбери больше половины оставшихся мировых запасов никеля связано с коматиитовым магматизмом.

Отмечается тяготение никелевых месторождений к породам позднего архея (2,7–2,9 млрд лет, йилгарнский тип). Только одно месторождение — Рут Уэлл в блоке Пилбара (Западная Австралия) связано с породами барбертонского типа возрастом около 3,5 млрд лет [3].

Сульфидная минерализация приурочена к нижним частям мощных потоков коматиитов, либо к субвулканическим линзам дунитов [23]. Самые нижние зоны сложены массивными сульфидами и сменяются выше вкрапленными или сетчатыми рудами. Такое строение может быть следствием гравитационного осаждения оливина и сульфидов. Вообще, геологические и геохимические данные свидетельствуют о магматическом происхождении руд: ликвации с образованием силикатного и сульфидного расплава и гравитационном отделении последнего [59]. Актуальной проблемой при этом остается определение источника серы и места отщепления сульфидного расплава. Во всех случаях сульфидная минерализация связана с

наиболее магнезиальными породами. Наложенный метаморфизм может приводить к обогащению первичных магматических руд [58].

Помимо никеля, возможна связь с коматитами некоторых месторождений сурьмы и золота [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Впервые плавление пород коматитовой серии в лабораторных условиях проведено в 1971 г. В.С. Куликовым и Ю.К. Калининым. Задачей этого исследования было воспроизведение структуры спинифекс, наблюдаемой в потоке коматитового базальта (псевдоинтерсентальная структура в пикритовом базальте по терминологии авторов). Для опытов использовался природный коматитовый базальт с кряжа Ветренный пояс, содержащий примерно 14,5 мас. % MgO. Как оказалось, такой расплав имеет температуру ликвидуса при 1 атм более 1300 °С и первым из силикатных минералов появляется оливин, а спинифексоподобные структуры образуются при сравнительно медленном охлаждении расплава.

В последующие годы были опубликованы результаты еще нескольких экспериментальных работ, посвященных кристаллизации коматитов и коматитовых базальтов [42, 21, 27, 28]. Все эти работы проводились с природными коматитами (табл. 1) с отношением CaO/Al₂O₃ ≈ 1. Образец коматита из зеленокаменного пояса Барбертон, использованный Д. Грином с соавторами имеет высокое отношение Ca/Al, но это скорее следствие вторичного обогащения Ca, поскольку отношение в нем Al/Ti близко к хондритовому [63].

Работа Д. Грина с соавторами [42] показала очень высокие температуры ликвидусов расплавов (рис. 2). Коматит с 32 мас. % MgO при 1 атм плавится полностью только при 1650 °С. Первым кристаллизуется оливин,

Т а б л и ц а 1
Химические составы (в мас. %) экспериментально изученных коматитов
(литературные данные)

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45,3	47,3	47,4	47,8	48,6	46,0
TiO ₂	0,39	0,22	0,29	0,36	0,42	0,20
Al ₂ O ₃	7,5	5,10	6,34	7,43	8,43	3,72
Cr ₂ O ₃	0,40	0,44	0,42	0,41	0,43	—
FeO	12,9	10,68	10,78	11,35	12,07	11,18
MnO	0,28	0,14	0,17	0,20	0,19	0,22
MgO	25,1	22,0	28,1	24,3	20,4	32,7
CaO	7,4	5,07	5,90	7,45	8,57	5,37
Na ₂ O	0,73	0,02	0,16	0,64	0,39	0,44
K ₂ O	—	0,03	0,44	0,06	0,50	0,17

Примечание. Анализы приведены к 100%; все железо — в форме FeO; образцы: 1 — SA-3091 [21]; 2—5 [27, 28]; 2 — NG-152, 3 — NG-157, 4 — NG-7638, 5 — NG-7621; 6 — 49 J [42]

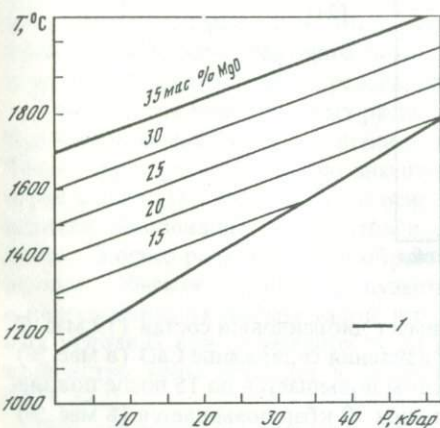
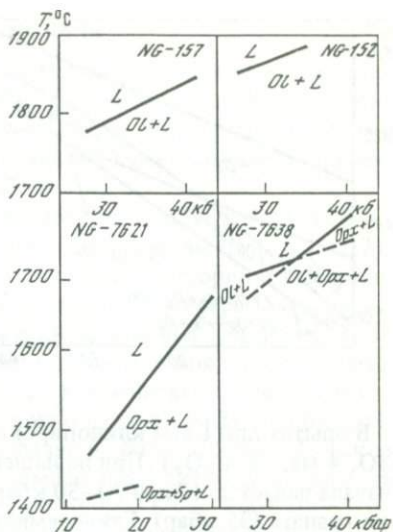


Рис. 2. Температуры ликвидуса коматиитовых расплавов (по экспериментальным данным [21, 27, 28])

l — солидус мантийного перидотита

Рис. 3. Близиквидусные части фазовых диаграмм коматиитов зеленокаменного пояса Белингве (см. табл. 1), изученные М. Биклем [27]



идентичный по составу реликтам спинифексового оливина из этой породы, что является доказательством существования в архее расплавов со столь высоким содержанием MgO.

Более подробно изучены фазовые соотношения нескольких коматиитов из Зимбабве [27, 28]. Составы и фазовые диаграммы для этих пород приведены в табл. 1 и рис. 3.

Для всех этих образцов ликвидусный минерал при низких давлениях — оливин. При повышении давления он сменяется пироксеном. Состав равновесного с расплавом оливина практически не меняется при повышении давления. $K_D^{Ol-L} = 0,34-0,36$, что очень близко к коэффициенту распределения, полученному П. Рёдером и Р. Эмсли (1971) для базальтовых составов. Магнезиальность ортопироксена примерно такая же: $K_D^{Opx-L} = 0,33-0,35$. Давление, при котором расплав насыщается одновременно оливином и ортопироксеном, зависит от магнезиальности и меняется от 40 кб для расплава с 25 мас. % MgO до 15 кб при 21 мас. % MgO.

Для образца коматиита из Мунро Тауншип (см. табл. 1) Н. Арндтом [21] изучена близиквидусная область, вплоть до 40 кб (рис. 4). При всех давлениях ликвидусная фаза представлена оливином. Следующий минерал при низких давлениях — шпинель, затем — моноклинный пироксен. Появление клинопироксена контролируется концентрацией CaO в расплаве. Если отношение CaO/Al_2O_3 в расплаве близко к 1, пироксен появляется при $1200^\circ C$ (1 атм) в жидкости с 9 мас. % MgO, а при $CaO/Al_2O_3 = 1,6$ уже при $1290^\circ C$ и 12,7 мас. % MgO.

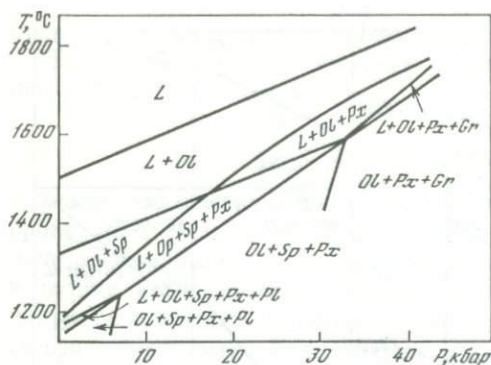


Рис. 4. Фазовая диаграмма коматиита SA-3091 (см. табл. 1), Канада, зеленокаменный пояс Абитиби по данным Н. Ардта [21]

В опытах при 1 атм клинопироксен имеет диопсидовый состав (19 мас. % CaO, 4 мас. % Al_2O_3). При повышении давления содержание CaO (в мас. %) сначала падает до 12 при 20–30 кбар, потом повышается до 15 после появления граната (35 кбар). Глиноземистость при 30 кбар повышается (в мас. %) до 6–8, с появлением граната падает до 4–5. Магнезиальность пироксена близка к магнезиальности оливина. Глиноземистые фазы появляются лишь вблизи солидуса. При низких давлениях это плагиоклаз и шпинель, при 10–30 кбар – шпинель и при 40 кбар – гранат.

Растворение 5 мас. % H_2O снижает температуру ликвидуса коматиита 49 J [43] на 230 °C при 10 кбар общего давления. Однако растворимость воды очень низкая; 5 % H_2O в расплаве соответствует $P_{H_2O} > 7$ кбар. При $P_{H_2O} = 1$ кбар расплав содержит не более 0,5 мас. % H_2O , что снижает температуру ликвидуса на 30–50 °C.

В экспериментах по плавлению ультраосновных пород отмечается образование расплавов, близких по составу к коматиитам. При 15 кбар в опытах А. Жака и Д. Грина [50] расплавы с содержанием $MgO > 20$ мас. % получены при 40–50 % плавления пиролита и лерцолита. Остаточная минеральная ассоциация включает только *Ol* и *Orx*, так что соотношения между Ca, Ti и Al определяются исходным составом породы. Однако, эти расплавы несколько богаче кремнеземом, чем природные коматииты. При снижении давления расплавы становятся еще более кислыми.

Расплавы, очень близкие к коматиитам (но несколько богаче щелочами и титаном, что определяется исходным составом), получены в равновесии с *Ol* и *Orx* при плавлении перидотита при 30–35 кбар [75]. При снижении давления жидкость обедняется MgO . Эти опыты показывают, что жидкости, близкие по составу к коматиитам, можно получить плавлением мантийного перидотита при высоких давлениях (35–40 кбар). При снижении давления расплавы приближаются к высокомагнезиальным толеитовым базальтам с 16–17 мас. % MgO . Такие расплавы находятся в равновесии с мантийными минералами при 20–25 кбар. В еще менее глубинных условиях (5–10 кбар) высокие степени плавления мантии в присутствии воды приводят к образованию высокомагнезиальных пересыщенных кремнеземом расплавов, приближающихся к бонинитам.

Проблемы, связанные с коматиитовым магматизмом, весьма разнообразны. Первая из них, на которую указывал еще Н. Боуэн, связана с очень высокими температурами ликвидуса коматиитов. Эта проблема прямо касается вопросов тектонического положения зеленокаменных поясов и эволюции температурного режима Земли.

Температура коматиитовых расплавов на поверхности достигала 1650 °С. При высоких давлениях в мантии она должна быть еще выше (см. рис. 2). Температуру расплава можно значительно понизить, растворив в нем некоторое количество воды. На этом основана гипотеза К. Аллегра [54], связывающая образование коматиитов с субдукцией влажной ультраосновной плиты. Однако роль воды при образовании коматиитов вряд ли была очень велика. Обычное отсутствие пузырьков в коматиитах свидетельствует о недосыщенности магмы водой, что возможно даже в самых глубоководных условиях при содержании воды в расплаве не более 0,5 мас. %. Такое количество воды приведет к снижению температуры ликвидуса всего на 50 °С [42].

При современном геотермическом градиенте коматиитовые расплавы могли бы образоваться на глубине 400 км [42, 41]. Такие глубины магмогенерации кажутся маловероятными, особенно если принять во внимание, что при этих условиях расплав становится более плотным, чем равновесные с ним оливины и пироксены [65], и вероятность поступления его на поверхность оказывается очень небольшой. Возможно, этим объясняется отсутствие коматиитов в фанерозое. Вместе с тем широкое распространение коматиитов в архее и снижение количества и максимальной основности ультрамафических эффузивов со временем прямо указывает на более высокий геотермический градиент на ранних этапах истории Земли. Изменение формы геотермы позволяет получить высокомагнезиальный расплав на глубинах 80–230 км [42]. Экспериментальные исследования показывают, что коматиитовые расплавы, содержащие 30–32 мас. % MgO равновесны с мантийным реститом при давлении 40–50 кбар (см. предыдущий раздел).

Вопрос о температурном режиме архейской мантии пока остается открытым. Температура коматиитовых магм была на 250–300 °С выше, чем примитивных фанерозойских базальтов. Возможно, на 250–300 °С была горячей и архейская мантия, на чем основываются некоторые глобальные геофизические модели. Однако оценки по условиям метаморфизма в гранулитовых комплексах дают значение архейского геотермического градиента лишь немного выше современного и явно не согласуются с моделью очень горячей мантии, на что указывал М. Бикль. Попытка разрешить это противоречие предпринята Г. Джарвисом и Я. Кэмпбеллом [51]. Численные эксперименты, проведенные этими исследователями показывают, что повышение средней температуры мантии всего на 100 °С приведет к значительно повышению интенсивности мантийной конвекции. Причем характер конвекции становится нестационарным, что выражается в спорадическом появлении мантийных струй и диапиров на нижней границе конвекционной ячейки (границы ядро–мантия или верхняя–нижняя мантия). В результате мы получаем геотерму с резкими температурными пиками, обеспечивающими высокие степени плавления мантийного материала.

Надо сказать, что модели мантийного диапиризма привлекались и раньше для объяснения образования коматиитов и сопутствующих им толеитовых базальтов [42 и др.] Однако изоэнтропийное плавление мантийного диапира привело бы к образованию очень больших объемов коматиитовых магм, превосходящих объемы толеитовых базальтов, в то время как в действительности базальтов в зеленокаменных поясах всегда больше, чем коматиитов [32]. Количественные соотношения пород на поверхности, впрочем, могут не отражать реальных соотношений соответствующих выплавов, поскольку высокоплотные коматиитовые расплавы в значительной мере могли задерживаться в низах коры.

Высокие плотности ультраосновных расплавов послужили основой интересной гипотезы, развиваемой Е. Нисбетом с соавторами [54]. Более высокая сжимаемость расплавов по сравнению с кристаллическими фазами приведет к тому, что на глубинах 120–150 км (по другим оценкам [65], около 200 км) коматиитовый расплав, содержащий 32 мас. % MgO станет более плотным, чем равновесный с ним оливин. Такая инверсия плотности может привести к образованию в мантии полностью расплавленного слоя коматиитового состава при условии достаточно высокого теплового потока. По предположению Е. Нисбета, такой слой существовал в архее и служил источником массовых излияний коматиитов. По мере остывания Земли верхняя граница расплавленного слоя перемещалась вниз до тех пор пока он полностью не застыл, оставив сейсмический раздел на глубине 670 км. Различия в составах одновременно изливающихся коматиитов объясняются подплавлением кроули перед извержением. Критической для этой модели остается экспериментальная проверка инверсии плотности, что представляет технически очень сложную задачу.

Наконец, завершая обзор тектонофизических моделей, следует упомянуть гипотезу Д. Грина (1972 г.) об индуцировании коматиитового магматизма ударами крупных метеоритов.

Следующий круг вопросов касается особенностей геохимии коматиитов. Интенсивное изучение, проводимое в последние годы, показало, что породы коматиитовой серии не столь уж химически однородны, как представлялось вначале. Помимо различий пород, обедненных и необедненных глиноземом, в пределах каждой из этих групп наблюдаются вариации составов, особенно заметные в отношении малых элементов (здесь имеются в виду вариации составов первичных магм, процессов дифференциации мы пока не рассматриваем). По-видимому, существуют, региональные различия в составах коматиитах, но выявить какие-либо закономерности сложно, поскольку они маскируются разной степенью вторичных изменений. Поэтому мы остановимся на геохимических особенностях, общих для коматиитов всех докембрийских кратонов.

Высокие содержания Mg, Ni и Cr в коматиитах, а также низкие — нелетучих литофильных элементов указывают на то, что соответствующие расплавы являются продуктом интенсивного плавления мантии. При этом, близость к хондритовым значениям отношений нелетучих литофильных элементов в коматиитах йилгарнского типа позволяет предположить следующее: во-первых, материал, из которого эти расплавы выплавлялись, был близок к недифференцированной примитивной мантии; во-вторых, если верно первое предположение, то в остатке после выплавления комати-

итов могут оставаться только оливин и ортопироксен. Это требует высоких степеней плавления (мантия необедненная!), что согласуется и с низкими содержаниями нелетучих литофильных элементов. Оценки степеней плавления колеблются от 45 до 70–80% [44, 63]. Первое предположение, как выяснилось, может быть принято только в качестве первого приближения, поскольку реальные источники часто (но, видимо, не всегда) отличаются от примитивной мантии. Более того, мантия, из которой выплавлялись коматииты, по-видимому, была химически гетерогенна, что выражается в изменениях отношений редких элементов и изотопов в пределах одного зеленокаменного пояса [25, 30]. Наиболее обычные отклонения от хондритовых соотношений выражаются в относительном обеднении коматиитов наиболее некогерентными элементами, в частности легкими редкими землями. Такое обеднение не может быть объяснено эволюцией расплава и должно отражать специфику состава участков архейской мантии.

Участие обедненной мантии в процессах генерации коматиитов совместно с постоянной ассоциацией коматииты–толеитовые базальты послужило основой для гипотезы о двухстадийном плавлении, в ходе которого сначала выплавляются толеитовые базальты, а потом — из источника, обедненного некогерентными элементами, — коматииты [24, 25]. Эта модель привлекает еще и тем, что не требует высоких степеней плавления. Дело в том, что, как отмечал Н. Арндт [3], расплав должен отделиться от кристаллов уже при содержании 30–35 мас. % и достижение 50–70% плавления требует каких-то особых условий. Между тем при двухстадийном механизме количество расплава на каждом этапе не превышет 25–30%.

Однако коматиитов с хондритовыми соотношениями некогерентных элементов (в частности, Al/Ti) при этом получиться не может вследствие существенного изменения состава источника после отделения базальтовой жидкости [62]. Во времени коматиитовый магматизм, как правило, предшествует толеитовому, что также не согласуется с этой моделью. Кроме того, как уже отмечалось образование коматиитовых расплавов может происходить в гетерогенном источнике. В ряде случаев коматииты, видимо, выплавлялись из необедненной или даже обогащенной некогерентными элементами мантии (см. гл. III).

Таким образом, представление о высоких степенях плавления кажется более правильным. Несколько модифицированная двухстадийная модель включает первоначальное отделение расплава, образованного при очень низких степенях плавления (значительно ниже, чем необходимо для образования толеитовых базальтов). В результате источник обедняется Ti и редкими землями, в особенности легкими [63]. Неясно, что стало с этим первым расплавом; возможно, он пошел на формирование сиалической коры, как предположили Б.-М. Ян с соавторами (1980 г.).

Особенности геохимии коматиитов барбертонского типа (обедненных Al и тяжелыми RЗЭ) не могут быть объяснены двухстадийным плавлением или низкобарной кристаллизационной дифференциацией. Такие расплавы можно получить из источника, обедненного алюминием. Так, Р. Котторном и Д. Стронгом (см. [3]) было выдвинуто предположение о вертикальной расслоенности мантии. Коматииты по их представлениям выплавлялись на небольших глубинах из мантии с высоким отношением Ca/Al, а в более

глубоких горизонтах с нормальным отношением Ca/Al о образовывались толеитовые базальты.

Получить расплавы с высоким Ca/Al можно и из обычной, близкой к примитивной мантии при условии сохранения в остатке высокоглиноземистой фазы (либо ее отделении на каком-то этапе). Единственный глиноземистый минерал, стабильный на ликвидусе коматиита, — гранат (некоторое количество Al содержит и ортопироксен, однако явно не достаточное для получения расплавов с $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1,5$). Участие граната также могло бы объяснить характер спектра редких земель, поскольку коэффициенты разделения РЗЭ между гранатом и расплавом возрастают с увеличением атомного номера [26]. Еще одно подтверждение этой гипотезы — относительно низкое содержание в породах Sc, входящего в заметных количествах в гранат [64]. Настораживает только одинаковое отношение Sc/Ti в коматиитах, обедненных и не обедненных Al, в то время как Sc и Ti должны удаляться из расплава при фракционировании граната в разной степени. Впрочем, достаточно точных данных по распределению Sc между расплавом и минералами мы пока не имеем, так что это противоречие может быть кажущимся [62].

Гранат появляется на ликвидусе коматиита при давлении > 40 кбар [42]. Коматииты, обедненные Al должны, следовательно, образовываться на большей глубине, чем коматииты с хондритовым отношением Al/Ti. Изменение глубины генерации магмы может быть связано со снижением геотермического градиента. Помимо гетерогенности мантии, химической и изотопная неоднородность коматиитов может быть вызвана контаминацией расплавов коровым материалом. Этот фактор очень важен для коматиитов, поскольку течение очень горячего высокомагнезиального расплава с низкой вязкостью должно иметь турбулентный характер [47]. Такой турбулентный поток будет интенсивно подплавлять породы, по которым он движется. При этом, поскольку усваиваться будут преимущественно основные и ультраосновные породы, состав расплава изменится незначительно, но могут быть существенно модифицированы изотопные соотношения. Недавние работы по изотопной геохимии коматиитов [30] показали реальность и значимость процессов контаминации; их действительные масштабы пока неизвестны, однако ясно, что игнорирование этого фактора может привести к серьезным ошибкам при изотопном датировании, в особенности при использовании Sm-Nd изохронного метода.

Еще одна проблема связана с механизмом образования ряда пород коматиитовой серии от ультраосновных с 30–32 мас. % MgO до базальтов, содержащих 8–10 мас. % MgO. Эти породы всегда тесно ассоциируют в зеленокаменных поясах. Существуют все промежуточные разновидности, однако в отдельных поясах отмечается разрыв в серии между коматиитами и коматиитовыми базальтами [73]. При этом близость геохимических характеристик указывает на общий источник для всего ряда пород. Проблема состоит в разделении процессов частичного плавления и кристаллизационной дифференциации. Наиболее магнезиальные коматииты, по-видимому, приближаются по составу к мантийным выплавкам, хотя и они, возможно, уже претерпели некоторую дифференциацию. Последующее фракционирование оливина приведет к образованию ряда расплавов вплоть до базальтов с 8–12 мас. % MgO. Этот механизм несомненно играл ведущую

роль в образовании наименее магнезиальных членов серии (менее 14 мас. % MgO). Что касается более основных пород, то высокая магнезиальность позволяет предположить их первичную мантийную природу как альтернативу процессам фракционирования оливина при низких давлениях.

Геохимические критерии в принципе позволяют разграничить эти два процесса. В отношении главных элементов, состав пород вплоть до содержания MgO ~ 12 мас. % согласуется с моделью их образования в результате отделения одного оливина от расплава с 30 мас. % MgO. В дальнейшей дифференциации принимают участие пироксены и плагиоклаз [61, 64]. Однако данные по малым элементам зачастую противоречат такой модели, но могут быть объяснены различными степенями плавления мантии [25]. Для объяснения особенностей геохимических трендов пород коматиитовой серии района Карнатака (Индия) С. Хусейном и др. [3] привлекалась гипотеза о существовании двух первичных расплавов с 30 и 18 мас. % MgO, каждый из которых подвергся потом кристаллизационной дифференциации. Для вулканитов Квебека обосновывалось предположение о происхождении коматиитов разной основности в результате различных степеней плавления мантии. Коматиитовые базальты при этом считались дифференциатами одного из коматиитовых расплавов [73].

Таким образом, вопрос заключается в том, каковы наименее магнезиальные коматииты, которые представляют собой первичные мантийные выплавки. Эта проблема имеет важное значение для разработки критериев поиска никелевых месторождений, связанных с коматиитами.

Фракционирование оливина приводит к обеднению расплавов никелем, причем, поскольку коэффициент разделения никеля между оливином и расплавом, как показали опыты Б. Мисена и И. Куширо (1976 г.), падает с ростом давления, особенно эффективным будет этот процесс в приповерхностных условиях. Поэтому сульфидное никелевое оруденение связано всегда с наиболее магнезиальными, близкими к примитивным расплавами. В качестве одной из сторон этой проблемы интересен вопрос о возможности прямого выплавления из мантии коматиитовых базальтов, содержащих 17–18 мас. % MgO.

Надо отметить, что данные по геохимии редких элементов при решении этих вопросов допускают, как правило, неоднозначную интерпретацию. Это связано, во-первых, с возможным изменением химизма в результате ассимиляции пород коры и мантии коматиитовым расплавом и при вторичных изменениях пород; во-вторых, коэффициенты распределения малых элементов между минералами и коматиитовым расплавом определены только предположительно (кроме Ni, для которого есть экспериментальные данные [22]), а вариации их значений могут существенно влиять на петрогенетические выводы.

Вопрос о первичности расплавов 17–18 мас. % MgO может быть решен экспериментально путем изучения ликвидусных соотношений для этих расплавов. Такие работы проводились для высокомагнезиальных толеитовых базальтов с 17 мас. % MgO [37] и показали, что эти породы могут представлять первичные мантийные выплавки. Для коматиитовых базальтов таких работ пока нет, а их отличия от образца NT = 23, использованного Д. Элтоном и С.Скарфом [37], по содержаниям Al, Ti и щелочей достаточно значительны для изменения ликвидусных соотношений.

Таким образом, приведенный обзор показывает, что за последние годы накоплено большое количество данных по геологии и геохимии пород коматиитовой серии, позволивших успешно решать вопросы их генезиса. Вместе с тем выявилось большое количество проблем, решение которых имеет как теоретическое, так и практическое значение. Количество экспериментальных работ пока очень невелико, в то время как многие вопросы могут быть решены методами экспериментального моделирования.

Одними из основных проблем являются выяснения условий генерации наиболее основных расплавов с содержанием MgO около 30 мас. % и проверка гипотез образования ряда пород коматиитовой серии до 8–10 мас. % MgO.

В настоящей работе сделана попытка решения этих вопросов методами теоретического и экспериментального моделирования поведения главных петрогенных элементов в ходе плавления мантии и кристаллизации коматиитовых расплавов. Прежде чем приступить к изложению наших результатов, остановимся подробнее на соотношении коматиитов и фанерозойских высокомагнезиальных эффузивов.

КОМАТИИТЫ И ДРУГИЕ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВУЛКАНИТЫ

Расплавы с очень высокими содержаниями MgO (более 20 мас.%) существовали на всех этапах развития Земли — от раннего архея и до конца фанерозоя, — и в этом отношении коматииты не являются уникальными. В связи с этим в ряде работ ставится под сомнение целесообразность выделения их в особую группу и коматииты считаются структурными разновидностями пикритов, меймечитов и т.п. Особенно интенсивно этот вопрос дебатировался в отечественной литературе. Это связано, видимо, с тем, что ультраосновные вулканы описывались и изучались советскими геологами задолго до открытия коматиитов. Так, еще в 1943 г. В.К.Котульским были выделены субвулканические дуниты со стеклом, названные меймечитами. В дальнейшем этот термин был распространен на ультраосновные лавы Маймеча-Котуйской провинции и других регионов. К ультрамафическим эффузивам относятся также сравнительно широко распространенные и давно известные породы базальт-пикритового ряда.

Сопоставление составов пород в широком интервале магнезиальностей показывает, что первичные магмы ультрамафических эффузивов характеризуются широкими вариациями геохимических параметров, позволяющими выделить несколько вулканических серий. Особенно информативны в этом плане соотношения Ca, Ti и Al, на основании которых можно выделить не менее трех типов ультраосновных магм, различия химизма которых связаны с разными условиями их образования [8].

Породы коматиитовой серии характеризуются хондритовыми отношениями некогерентных элементов. Заметно более высокие содержания Ti и значения отношения Ti/Al устанавливаются в породах кимберлитового и меймечитового ряда, а также в некоторых пикритах. Очень низкое отношение TiO_2/Al_2O_3 (~0,02 при хондритовом 0,05) характерно для марианит-бонинитовых серий. Используя эти особенности, а также другие геохимические параметры (содержание щелочей, SiO_2 и др.) можно достаточно уверенно разделить указанные серии.

Наиболее сложным является вопрос о разделении коматиитовой и базальт-пикритовой серий, очень мало отличающихся в отношении валового химизма. Однако детальное сопоставление коматиитов и пикритов обнаруживает некоторые отличия, связанные с различным генезисом этих пород. Данные по пикритам для такого сопоставления заимствованы из монографии Б.А.Марковского и В.К.Ротмана [13]. В этой работе приводится детальное описание пикритов Камчатки, которые могут считаться эталонными в плане петрографии, минералогии и химизма.

Прежде всего следует отметить различное поведение коматиитовых и пикритовых лав на поверхности. Коматииты представлены, как правило, потоками и только иногда пирокластическими образованиями. Для пикритов характерно обилие глыбовых лав и пирокластики, что указывает на высокую вязкость поступающих на поверхность магм. Высокомагнезиальные пикриты всегда содержат большое количество вкрапленников оливина (до 50% и более), что и определяет их высокую вязкость. Такое строение пород ставит под сомнение наличие ультраосновного расплава. Однако в случае камчатских пикритов эти сомнения, видимо, не обоснованы. Наиболее магнезиальный оливин из вкрапленников содержит до 94 мол.% форстерита; он мог кристаллизоваться из расплава, содержащего около 30 мас.% MgO. Таким образом, пикритовые расплавы, очень близкие к коматиитовым по составу, действительно существовали. Однако существовали они только на больших глубинах, о чем свидетельствует низкое содержание Са в магнезиальных оливинах вкрапленников. На поверхность поступала лава, состоящая примерно на 50% из кристаллов оливина и расплава, содержащего 10–14 мас.% MgO, равновесного с внешними зонами вкрапленников, имеющих магнезиальность 0,82–0,85.

Существенные различия имеются и в минералогии. В коматиитах на поверхности кристаллизуется оливин, затем шпинель и моноклинный пироксен. Среди закалочных фаз пикритов отмечается только пироксен и никогда оливин, что опять-таки указывает на базальтовый состав расплава. Но в пикритах встречаются вкрапленники граната и флогопита, чего в коматиитах никогда не бывает. В интрузивных коматиитах отмечен амфибол [23], но он появляется только на самых поздних стадиях кристаллизации. Шпинель в пикритах, как, правило, более окисленная, чем в коматиитах. Наконец, в первых имеется большое количество газовых пузырьков (до 20 об.%), во вторых их значительно меньше.

С точки зрения геохимии, учитывая довольно широкие вариации составов обеих групп пород, провести резкую грань между коматиитами и пикритами, видимо, невозможно. Однако сопоставление средних составов типичных коматиитов и пикритов позволяет выявить некоторые систематические различия. Для пикритов характерно высокое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (> 1), но обусловлено оно повышенной кальциевостью ($\text{CaO}/\text{TiO}_2 \approx 20$ при 16 — для хондритов), хотя, несомненно, имеется и некоторое обеднение глиноземом ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 \approx 18$ при хондритовом 20). Пикриты, кроме того, богаче Sr, Ba и беднее Ni, Cr, чем коматииты с тем же содержанием Mg. Эта черта отличает коматииты и от всех других фанерозойских лав.

Проведенное сопоставление позволяет предположить, что главная причина различия текстурных, структурных и минералогических характеристик коматиитов и пикритов заключается в различном флюидном режиме их

образования. Пикритовые магмы в отличие от практически сухих коматиитовых, видимо, содержали большое количество летучих, определивших высокую степень эксплозивности и интенсивную кристаллизацию на путях подъема в связи с быстрой дегазацией расплава. Это согласуется и с наличием флогопита и большей степенью окисленности шпинели в пикритах. Состав флюидных включений в высокомагнезиальных лавах о-ва Кипр свидетельствует о высоком содержании воды в расплавах (до 2 мас.%) [18]. Видимо, в условиях современного (фанерозойского) геотермического градиента ультрамафические расплавы могут образовываться только в зонах повышенного содержания летучих (это справедливо не только для пикритов, но и для меймечитов, кимберлитов, бонинитов и т.п.), в то время как в архее подобные расплавы могли генерироваться и в сухой мантии. Таким образом, текстурные и структурные различия между коматиитами и пикритами имеют, вероятно, генетическую природу. Это обстоятельство не позволяет распространять петрогенетические выводы, полученные в настоящей работе, на фанерозойские пикриты. По этой же причине объединять пикриты и коматииты, видимо, нецелесообразно.

Особое значение при их разделении должно придаваться текстурным и структурным признакам. Учитывая сложившуюся литературную традицию, за всеми ультрамафическими вулканитами докембрийских зеленокаменных поясов с несохранившимися магматическими структурами следует, видимо, закрепить термин "коматиит". Надо отметить условность такого деления, поскольку породы, очень близкие к пикритам, по всем признакам имеются и в докембрийских структурах. Примером таких пород могут служить уже отмечавшиеся лавы и туфы Северной Финляндии и Норвегии. Наконец, подчеркнем, что во всех случаях при выделении как коматиитов, так и пикритов необходимы доказательства некумулятивного генезиса вулканитов, существования расплавов, содержащих более 18–20 мас.% MgO.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ МАНТИЙНОГО МАТЕРИАЛА

Представление об образовании коматиитовых магм при высоких температурах плавления мантии позволяет произвести теоретическую проверку имеющихся гипотез. Такая проверка основывается на анализе равновесий между расплавом и минералами. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал позволяет оценивать равновесные составы минералов и расплавов в широком диапазоне составов. В частности, возможен теоретический расчет составов расплавов, образующихся при плавлении ультраосновного материала, представляющего мантию, при произвольных давлениях. Сопоставление теоретически рассчитанных составов с составами реальных пород позволяет оценить условия генерации коматиитов. Данные по геохимии коматиитов позволяют предположить, что материал, из которого они выплавлялись, по крайней мере в отношении главных петрогенных компонентов, был близок к примитивной мантии. Имеющиеся оценки состава этого примитивного материала в отношении главных элементов близки между собой и похожи на пиролит. Расчет равновесий минералов и расплава позволяет произвести проверку этого предположения, поскольку

ку состав источника может быть представлен в виде линейной функции составов коматитового расплава и кристаллических фаз рестита.

Процессы плавления мантии мы рассматривали в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—FeO—MgO—CaO—Na}_2\text{O}$, считая, что влиянием остальных компонентов на распределение основных элементов можно пренебречь. Соотношения компонентов в исходном субстрате заимствованы из работы [49], в которой обобщаются данные по составам примитивных мантийных нодул (табл. 2, № 1). В значительном интервале температур и давлений мантийные перидотиты состоят преимущественно из оливина и пироксенов с небольшим количеством глиноземистых фаз (граната или плагиоклаза). Мы будем рассматривать фазовые соотношения при высоких давлениях в поле стабильности гранатовых перидотитов. Таким образом, процессы плавления будут описываться равновесием расплава с произвольным набором фаз из числа возможных: оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат. Как показывают экспериментальные исследования, при плавлении перидотитов, близких к мантийным, последним плавится оливин, предпоследним — ромбический пироксен при давлениях до 50 кбар. Таким образом, нам необходимо рассмотреть равновесия оливин—расплав, оливин—ортопироксен—расплав, оливин—ортопироксен—клинопироксен—расплав, а также, возможно, все те же равновесия с добавлением граната.

Рассмотрим сначала равновесие оливина, двух пироксенов и расплава. Задача заключается в определении состава жидкости при заданных P и степени плавления перидотита. В качестве побочных продуктов при таких расчетах мы получаем составы кристаллических фаз и их относительные количества. Для полного описания системы необходимо вычислить составы расплава, минералов и их количественные соотношения. Составы фаз будем выражать катионными долями элементов: X_i^j — катионная доля элемента i в фазе j . Состав расплава задается семью величинами X_i^L , причем, поскольку $\sum X_i^L = 1$, только 6 из них являются независимыми. Моноклинный пироксен представляется в виде трехпозиционного твердого раствора с двумя октаэдрическими позициями (M1 и M2) и одной тетраэдрической. Позиция M1 занимает Mg, Fe, Al и Ti, M2 — Mg, Fe, Ca, Na. Тетраэдрическую позицию оккупируют Si и Al. Таким образом, состав моноклинного пироксена задается десятью катионными долями: $X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}$, $X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}$, $X_{\text{Al}}^{\text{M1}}$, X_{Ti} , $X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}$, $X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}$, X_{Ca} , X_{Na} , X_{Si} и X_{Al}^{T} . Требования стехиометрии и электронейтральности выражаются четырьмя уравнениями связи между катионными долями: $\sum X_i^{\text{Cpx}} = 0,25$ для позиций M1 и M2, $\sum X_i^{\text{Cpx}} = 0,5$ для тетраэдрической позиции и $X_{\text{Al}}^{\text{T}} = 2X_{\text{Ti}} + X_{\text{Al}}^{\text{M1}} - X_{\text{Na}}$. Кроме того, мы принимали, что $X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}/X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} = X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}/X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}$. Учитывая эти соотношения, состав клинопироксена задается пятью независимыми параметрами. Принимая те же соотношения для ромбического пироксена и учитывая, что Na практически в него не входит, получаем еще 4 независимых параметра для этого минерала. Пренебрегая небольшими количествами Ca и Al в оливине, получаем один параметр ($X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}}$ или $X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}$), определяющий его состав. Таким образом, мы должны определить 16 неизвестных, фиксирующих составы фаз. Кроме того, неизвестными являются относительные количества фаз: α_L , α_{Ol} , α_{Opx} , α_{Cpx} одно из которых (α_L) задается по условиям задачи и еще одно определяется из соотношения $\sum \alpha_i = 1$. Итого имеем 18 неизвестных. При

Таблица 2

Составы магм, минералов и примитивной мантии (в мас.%), необходимые для проверки моделей генезиса коматиитов

Оксиды	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45,49	46,98	46,79	44,82	45,0	51,06
TiO ₂	0,20	0,33	0,36	0,29	0,3	0,66
Al ₂ O ₃	3,99	7,16	7,12	6,24	5,6	10,80
FeO	7,88	10,58	10,21	10,04	10,4	10,92
MgO	38,59	28,52	28,35	33,00	33,0	15,20
CaO	3,52	6,41	6,53	5,59	5,2	9,99
Na ₂ O	0,33	0,02	0,64	0,02	0,5	1,37

Примечание. 1 — примитивная мантия по [48]; 2 — средний коматиит со структурой спинифекс по [12]; 3 — расплав, полученный из примитивной мантии при $\alpha = 0,5$, $P = 35$ кбар; 4 — гипотетический первичный расплав, дающий состав (2) после фракционной отсадки оливина; 5 — рассчитанный состав расплава для случая плавления примитивной мантии при $\alpha = 0,63$, $P = 50$ кбар; 6 — средний состав кома-

этом, если заданы составы минералов, число неизвестных сокращается до 8. Для их определения необходимо 8 независимых уравнений, связывающих параметры состава расплава и относительные количества фаз (α). Записывая баланс массы каждого из компонентов в виде $\alpha_L X_i^L + \alpha_{Ol} X_i^{Ol} + \alpha_{Opx} X_i^{Opx} + \alpha_{Cpx} X_i^{Cpx} = X_i^0$, где X_i^0 относится к исходному составу перидотита, получаем 6 независимых уравнений. В качестве дополнительных условий мы использовали значения $X_{Ca}^L / (X_{Mg}^L + X_{Fe}^L)$ и X_{Si}^L . Первое отношение для расплавов в равновесии с орто- и клинопироксенами может быть определено по эмпирическому уравнению [16]:

$$\ln [X_{Ca}^L / (X_{Mg}^L + X_{Fe}^L)] = -0,6162 - 0,0175 P.$$

Зависимость X_{Si}^L от давления в расплавах, равновесных с оливином и ромбическим пироксеном, выражается соотношением

$$\ln X_{Si}^L = -0,7698 - 0,00559 P [16].$$

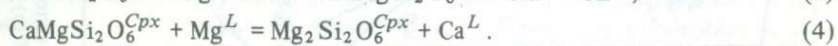
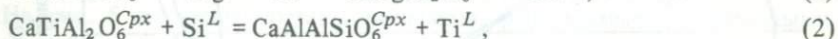
В общем случае, когда составы минералов неизвестны, необходимо добавить еще 10 уравнений, в которые входят параметры составов кристаллических фаз. Эти уравнения получены в результате анализа экспериментальных данных по равновесиям минералов с основными—ультрасновными расплавами при различных давлениях. Распределение железа и магния между оливином и расплавом, как отмечали многие исследователи, описывается простым соотношением $X_{Mg}^L X_{Fe}^{Ol} / X_{Mg}^{Ol} X_{Fe}^L = 0,3 \pm 0,03$, справедливым для широкого интервала температур, давлений и составов. Учитывая высокие температуры и высокие магнизиальности сосуществующих фаз, можно принять с достаточной точностью: $X_{Mg}^{Cpx} / X_{Fe}^{Cpx} = X_{Mg}^{Opx} / X_{Fe}^{Opx} = X_{Mg}^{Ol} / X_{Fe}^{Ol}$.

Содержания Ti и Al в сосуществующих пироксенах связываются соотношениями $X_{Al}^{Opx} / X_{Al}^{Cpx} = 0,7$ и $X_{Ti}^{Opx} / X_{Ti}^{Cpx} = 0,6$, основанными на результатах опытов И.Д.Рябчикова и Д.Грина [16]. Катионная доля Ca в ортопироксене, сосуществующем с клинопироксеном, рассчитывалась с учетом параметров уравнений Маргулеса и свободных энергий реакций фазовых пере-

7	8	9	10	11	12	13
40,87	47,12	50,09	39,68	51,94	54,50	50,47
0	0,40	0,72	0	0,42	0,26	0,58
0	6,62	15,02	0	4,63	3,6	11,64
9,79	10,48	11,33	16,15	6,47	10,36	11,13
49,34	28,42	9,29	44,17	17,69	28,90	15,04
0	6,12	11,97	0	18,74	2,38	10,00
0	0,84	1,58	0	0,11	0	1,14

титовых базальтов с 15 мас.% MgO по [12]; 7 – оливин, равновесный с расплавом (6); 8 – 0,613(6) + 0,387(7); 9 – средний состав коматитовых базальтов с 10 мас.% MgO по [12]; 10 – оливин, равновесный с расплавом (9); 11 – клинопироксен, равновесный с расплавом (9); 12 – ортопироксен, равновесный с расплавом (9); 13 – 0,054(10) + 0,054(11) + 0,181(12) + 0,715(9); все составы приведены к 100 мас.%.

ходов для систем $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6\text{--Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [16]. Кроме того, использовались еще четыре уравнения, представляющие собой константы равновесий следующих обменных реакций между клинопироксеном и расплавом:



При вычислении констант равновесия мы считали расплав идеальным раствором, т.е. активности компонентов приравнивались соответствующим катионным долям X_i^{L} . Активности миналов твердого раствора пироксена аппроксимировались произведениями катионных долей для соответствующих структурных позиций (M1, M2, T). Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что вычисленные таким образом константы равновесия слабо зависят от состава и температуры и могут быть определены следующими уравнениями [16] (P – в кбар):

$$\ln K_1 = 3,3004 - 0,0314 P,$$

$$\ln K_2 = 0,0188 - 0,0562 P,$$

$$\ln K_3 = 4,5238 - 0,0906 P,$$

$$\ln K_4 = -1,0143 + 0,0187 P.$$

Таким образом, мы получаем в результате систему из 18 уравнений, решение которой позволяет определить составы и соотношения фаз в пределах применимости выведенных барических зависимостей.

В поле оливин–ортопироксен–расплав достаточно 13 уравнений для полного описания системы. Помимо уже использованных 6 балансовых уравнений, двух уравнений, связывающих магнезиальности фаз и выраже-

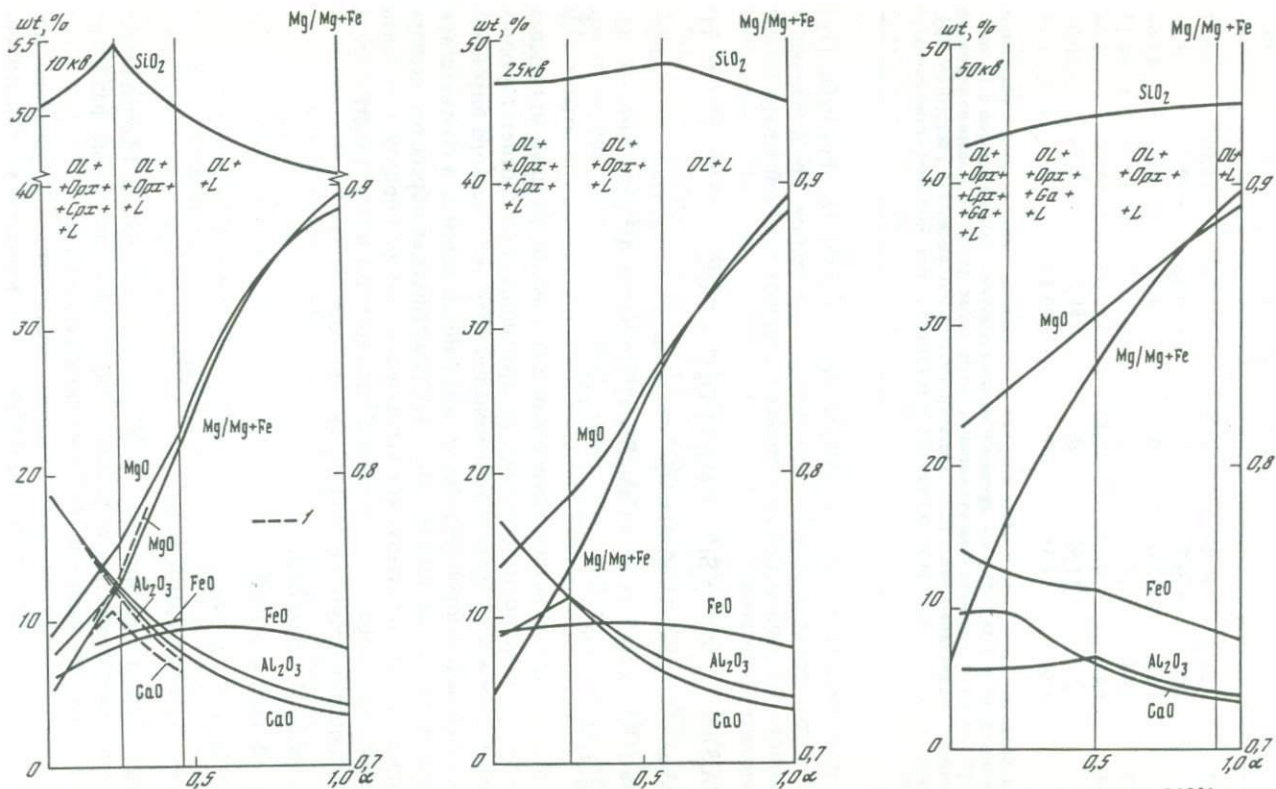


Рис. 5. Химический состав продуктов равновесного плавления примитивного мантийного лерцолита (состав по [49]) в зависимости от степени плавления (α) при 10 (а), 25 (б) и 50 (в) кбар

1 — данные экспериментов А. Жака и Д. Грина [50]

ния для значения катионной доли Si в расплаве, необходимы еще три уравнения, связывающие составы ортопироксена и расплава. В качестве дополнительных уравнений мы использовали величины коэффициентов разделения Ca, Al и Ti между ортопироксеном и расплавом $K_i^{Opx-L} = X_i^{Opx}/X_i^L$, принимая их значения такими же, как в случае равновесия оливин-ортопироксен-клинопироксен-расплав.

Когда в равновесии с расплавом остается один оливин, для определения состава фаз достаточно балансовых уравнений и значения коэффициента распределения железа и магния между оливином и расплавом.

До сих пор мы предполагали, что весь Al входит в состав пироксенов. Однако в них может раствориться ограниченное количество глинозема, зависящее от давления. В тех случаях, когда концентрация Al в ортопироксене оказывалась выше предельной, определяемой по данным Д.Перкинса и Р. Ньютона [16], из состава исходного лерцолита вычиталось определенное количество граната. Состав граната в лерцолитах сравнительно мало меняется при вариациях температуры и давления, что доказывается как экспериментальными данными, так и на основе анализа природных парагенезисов. Мы использовали состав граната, равновесного с мантийными минералами при 30 кбар и 1450 °C по данным Т.Мори и Д.Грина [16]. После вычитания граната вся расчетная процедура повторяется.

Подробная схема решения приведенных систем уравнений описана в работе [16]. Здесь мы приведем только результаты расчетов, касающиеся вопросов генезиса коматиитов и коматиитовых базальтов.

На рис. 5 показаны составы расплавов, равновесных с остаточными минералами мантийного лерцолита, в зависимости от α_L для давлений 10,25 и 50 кбар. На основании этих данных построена диаграмма в координатах $\alpha_L - P$ близкая по топологии к $P-T$ диаграмме мантийного лерцолита (рис. 6).

Сопоставление средних составов карельских коматиитов, приведенных в работе [12] с рассчитанными составами расплавов, позволяет оценить параметры генераций первичных коматиитовых магм. Состав первичных расплавов принимался равным среднему составу коматиитов со структурами спинифекс (табл. 2, № 2) (28,5 мас.% MgO, $Mg/(Mg + Fe) = 0,83$). Различный наклон линий равной магнезиальности и изоплет MgO на диаграмме $\alpha_L - P$ позволяет приблизительно определить давление и степень плавления. Для средних составов карельских коматиитов получаем значения $P \approx 35$ кбар, $\alpha_L \approx 0,5$. При этом остаточная ассоциация представлена оливином и ортопироксеном, что позволяет уточнить параметры генерации на основании значения X_{Si}^L . Для нашего предположительного исходного расплава получаем в результате $\alpha_L = 0,5$ и $P = 37$ кбар. Проверка производится путем сравнения реального состава с рассчитанным при данных параметрах (табл. 2, № 3). Концентрации всех окислов в этих двух составах оказываются очень близкими. Исключение составляет Na, что, очевидно, отражает его высокую подвижность при метаморфизме.

Несмотря на высокомагнезиальный характер спинифексовых коматиитов Карелии, можно предположить, что расплавы с 28–29 мас.% MgO не отвечают первичным и претерпели некоторую дифференциацию с удалением части оливина. В этом случае полученные оценки могут рассматри-

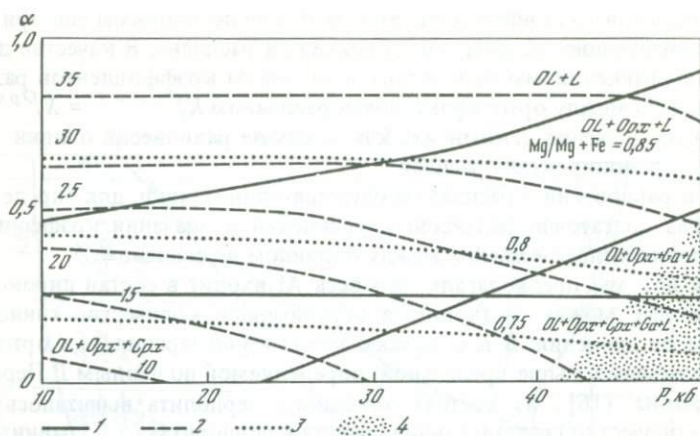


Рис. 6. α - P диаграмма примитивного мантийного лерцолита (состав по [49])

1 — границы фазовых полей; 2 — изоплеты MgO в расплаве (в %); 3 — линии равных магнизальностей расплавов; 4 — область генерации расплавов с $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$

ваться как минимальные значения параметров генерации первичной магмы. Материал по архейским зеленокаменным поясам показывает, что содержание MgO в коматитовых расплавах может достигать 33 мас.%. В табл. 2 (№ 4) приведен состав гипотетического расплава, содержащего 33 мас.% MgO, из которого путем отделения оливина может быть получена жидкость, идентичная среднему карельскому коматиту. Расчет условий генерации такого расплава дает $P = 50$ кбар, $\alpha_L = 0,63$. Рассчитанный при таких условиях состав выплавки из примитивного мантийного лерцолита (см. табл. 2, № 5) хорошо согласуется с гипотетическим составом первичного расплава карельских коматитов. Результаты проведенных расчетов убедительно показывают, что соотношения петрогенных элементов в составе источника карельских коматитов очень близки к составу примитивной мантии по Е.Ягуцу и др. [48].

Хотя гранат появляется на солидусе мантийного перидотита примерно при 25 кбар (рис. 6) его влияние на состав жидкой фазы становится ощутимым лишь при давлениях более 40 кбар, когда при низких степенях плавления возникают расплавы с отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, область устойчивости которых растет с повышением давления. Расплавы с содержанием MgO около 30 мас.% и высоким отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (коматиты барбертонского типа) могут быть получены плавлением примитивной мантии при давлении более 50 кбар. Сохранение в остатке граната обеспечивает, помимо высокого отношения Ca/Al , фракционированный характер спектра редких земель с обеднением тяжелыми относительно легких.

Если для коматитов можно легко найти аналоги по составу среди выплавки из примитивной мантии, то для высокомагнезиальных коматитовых базальтов, средний состав которых приведен в табл. 2 (№ 6), этого сделать не удастся. Расплавы с 15 мас.% MgO и $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) = 0,7$ образуются при низких степенях плавления и давлении около 30 кбар. Однако полученный при этих условиях расплав содержит заметно меньше SiO_2 и больше Al_2O_3 , чем реальные коматитовые базальты. С другой стороны,

на основании X_{Sj} в базальтах мы получаем давление около 10 кбар. При таком давлении (см. рис. 5) расплав с 15 мас.% MgO и $Mg/(Mg + Fe) = 0,7$ образоваться не может ни при каких степенях плавления. Такие расплавы, следовательно, не могут представлять собой первичных мантийных выплавов и, видимо, являются производными коматиитового расплава.

Для проверки последнего предположения мы провели расчет путей дифференциации коматиитового расплава при атмосферном давлении. Ликвидусным минералом при этом будет оливин. Расчет по методу наименьших квадратов показал, что коматиитовые базальты с 15 мас.% MgO могут быть получены из коматиитового расплава с 28 мас.% MgO в результате отсадки одного оливина (табл. 2, № 8). Как и в случае расчетов процессов плавления мантии, реальные и расчетные составы оказываются очень близкими по всем компонентам, за исключением щелочей. Вклад форстерита и фаялита при этом оценивался независимо, так что полученный состав оливина ($Fo_{0,9}Fa_{0,1}$) (табл. 2, № 7) может служить дополнительным критерием достоверности предположения. Сопоставление составов оливина и расплава коматиитового базальта дает величину $K_D^{Ol-L} = (Fe/Mg)^{Ol} : (Fe/Mg)^L = 0,28$, что укладывается в разброс значений, измеренных экспериментально различными авторами.

Для расчета дальнейшей дифференциации необходимо иметь составы пироксенов, равновесных с расплавами коматиитовых базальтов. С этой целью были проведены расчеты, базирующиеся на величинах констант равновесия реакций (1)–(4), вычисленных для атмосферного давления как средние из соответствующих значений, полученных в результате пересчета экспериментальных данных работы Д.Уолкера и др. [16]. В качестве расплава мы взяли средний состав коматиитового базальта с 10 мас.% MgO по данным В.В.Куликовой и В.С.Куликова (1981 г.) (табл. 2, № 9). Составы ортопироксена рассчитывались с использованием тех же коэффициентов разделения Ca, Al и Ti, что и при расчетах плавления лерцолита. Полученные составы пироксенов и оливина приведены в табл. 2, № 10–12. Дальнейшие расчеты по методу наименьших квадратов показывают, что состав, очень близкий к коматиитовому базальту с 15 мас.% MgO (табл. 2, № 6), может быть получен добавлением к расплаву с 10 мас.% MgO оливина, ортопироксена и клинопироксена (табл. 2, № 13).

Таким образом, наблюдаемые вариации составов пород коматиитовой серии хорошо согласуются со схемами кристаллизационной дифференциации. Допущение о превалирующей роли каких-либо иных процессов (ликвация, метасоматоз) предполагает, что совпадение рассчитанных и наблюдаемых составов пород являются чисто случайным, что весьма маловероятно. Проведенный анализ показывает, что, хотя метаморфизм пород и привел к полному изменению их минерального состава, поведение всех петрогенных компонентов, за исключением летучих и щелочей, в ходе этого процесса было инертным.

ВЫВОДЫ

Анализ опубликованных данных по коматиитам и коматиитовым базальтам позволяет выделить следующие закономерности, которые приняты за основу при теоретическом и экспериментальном моделировании процессов генерации и эволюции соответствующих магм.

1. Породы со структурами спинифекс близки по составу к изливавшимся на поверхность расплавам. Максимальное содержание MgO в расплавах составляет 30–32 мас.%, причем высокомагнезиальные магмы были широко распространены в архее.

2. По крайней мере наиболее магнезиальные из коматиитов со спинифекс-структурами приближаются по составу к мантийным выплавкам. Процессы генерации таких жидкостей могут моделироваться частичным плавлением мантии в сухих условиях. Состав источника по основным элементам можно считать практически идентичным недифференцированной мантии с хондритовыми соотношениями элементов. При этом необходимо учитывать, что отношения редких элементов могут отклоняться от хондритовых.

3. С ультрамафическими коматиитами всегда ассоциируют породы с меньшими содержаниями окиси магния (до 8 мас.%), имеющие сходные геохимические характеристики. Общность источника коматиитов и коматиитовых базальтов устанавливается как по главным, так и по редким элементам. Разнообразие пород серии определяется либо различными степенями плавления мантии, либо процессами кристаллизационной дифференциации коматиитового расплава.

Теоретический анализ плавления примитивного мантийного лерцолита при высоких давлениях показал:

1. Расплавы, близкие по составу к карельским коматиитам с 30 мас.% MgO, могут образоваться в результате примерно 50%-го плавления мантии при давлении 35 кбар.

2. Коматиитовые базальты с содержанием MgO около 15 мас.% не могут быть первичными выплавками из примитивной мантии. Очень близкие составы могут быть получены отделением оливина от расплава коматиита с 30 мас.% MgO.

3. В ходе зеленокаменного метаморфизма содержания главных элементов, за исключением щелочей и летучих элементов, в изученных породах коматиитовой серии из Восточной Карелии практически не изменились.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ КОМАТИИТОВ И КОМАТИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ

Приведенные в первой главе теоретические изыскания условий генерации и эволюции коматиитовых расплавов могут быть проверены и уточнены на основании изучения ликвидусных соотношений соответствующих расплавов. При этом разработанный теоретический способ расчетов равновесных составов минералов и расплавов сам основан на обобщении экспериментальных данных на основании принятых термодинамических моделей. Несвершенство этих моделей, особенно в отношении силикатного расплава, в принципе может приводить к значительным ошибкам при экстраполяции на большой интервал составов. Для коматиитов это обстоятельство весьма существенно из-за их необычного химического состава. Поэтому с целью проверки теоретических построений нами было предпринято экспериментальное изучение кристаллизации пород коматиитовой серии при высоких давлениях.

ВЫБОР ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

Образцы пород коматиитовой серии из Восточной Карелии были переданы нам В.В. и В.С.Куликовыми. Содержания главных петрогенных элементов в этих образцах представлены в табл. 3. На особенностях геохимии редких элементов в этих породах мы остановимся позднее.

Образцы отобраны из вулканогенно-осадочных толщ синклинорной зоны Ветреного пояса, расположенной между Беломорским геоблоком и Водлозерским блоком на юго-восточной окраине Балтийского щита (рис. 7). В пределах этой зоны отчетливо выделяются образования двух

Т а б л и ц а 3
Химический состав (в мас.%) пород коматиитовой серии
Восточной Карелии

Компоненты	127-4	1774	1782	919	3516	95/265	52
SiO ₂	42,4	49,2	48,0	47,5	47,6	46,9	49,8
TiO ₂	0,25	0,57	0,57	0,66	0,56	0,48	0,44
Al ₂ O ₃	6,15	11,45	11,05	11,90	12,10	10,00	13,50
Fe ₂ O ₃	6,64	1,75	2,54	0,58	2,08	1,23	2,23
FeO	3,02	8,77	8,24	8,35	8,39	10,28	6,72
MnO	0,19	0,15	0,16	0,14	0,16	0,18	0,16
MgO	26,7	16,9	15,8	14,48	14,10	13,35	12,27
CaO	5,82	7,97	8,54	9,63	8,54	10,48	10,95
Na ₂ O	0,09	1,80	1,92	1,65	1,22	2,15	0,97
K ₂ O	0,04	0,50	0,38	0,13	1,36	0,24	0,07
H ₂ O ⁻	0,71	0,15	0,24	0,22	0,26	0,28	0,17
H ₂ O ⁺	7,51	1,59	1,89	3,84	3,51	3,72	2,69
Сумма	99,52	99,80	99,33	99,08	99,88	99,29	99,97

Таблица 3 (окончание)

Компоненты	918-2	8039	49	5-1	7010-3	7010
SiO ₂	51,5	48,5	44,7	48,7	48,2	48,5
TiO ₂	0,55	0,83	0,46	0,72	0,75	0,80
Al ₂ O ₃	11,95	13,80	16,3	13,65	15,4	15,1
Fe ₂ O ₃	2,15	1,61	2,63	3,41	2,06	3,05
FeO	6,12	8,90	8,52	6,74	9,58	8,55
MnO	0,14	0,17	0,22	0,17	0,17	0,17
MgO	11,51	10,31	10,00	9,15	7,99	7,84
CaO	10,29	11,51	11,43	14,62	12,21	12,24
Na ₂ O	1,98	1,01	1,56	0,70	1,61	1,31
K ₂ O	1,42	0,07	0,50	0,50	0,26	0,09
H ₂ O ⁻	0,19	0,22	0,29	0,23	0,23	0,19
H ₂ O ⁺	2,29	2,31	3,50	1,25	1,82	1,86
Σ	100,09	99,24	100,11	99,84	100,28	99,70

Компоненты	8038	127-20*	127-8*	345-4*	345-18*
SiO ₂	48,3	37,1	44,8	45,3	51,2
TiO ₂	0,86	0,17	0,22	0,42	0,69
Al ₂ O ₃	16,1	3,83	4,85	7,33	13,20
Fe ₂ O ₃	3,10	7,30	7,88	1,82	1,90
FeO	7,51	0,29	3,00	9,60	8,37
MnO	0,15	0,05	0,20	0,19	0,16
MgO	7,60	37,4	25,5	21,7	8,47
CaO	10,80	не обн.	7,28	7,28	9,94
Na ₂ O	2,76	0,01	0,01	0,02	3,15
K ₂ O	0,10	0,01	0,01	0,01	0,08
H ₂ O ⁻	0,25	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	2,70	12,5	5,30	5,46	2,69
Σ	100,23	98,66	99,05	99,13	99,85

Аналитики Г.С.Есикова, С.И. Вронская.

* Анализы предоставлены В.В.Куликовой.

П р и м е ч а н и е. Анализы выполнены в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР.

структурных этажей, содержащих породы коматитовой серии, — лопийского (верхнеархейского) и карельского (нижнепротерозойского) [11].

Лопийские породы слагают реликты локальных зеленокаменных структур, объединяемых в Сумозерско-Кенозерский и Южно-Выгозерский зеленокаменный пояса [15]. Вулканогенно-осадочные образования, слагающие эти структуры, обладают чертами, типичными для зеленокаменных поясов других регионов. Среди лопийских образований (AR) в настоящее время выделяются три толщи: нижняя — осадочно-вулканогенная, средняя — преимущественно эффузивная и верхняя — вулканогенно-осадочная с пре-

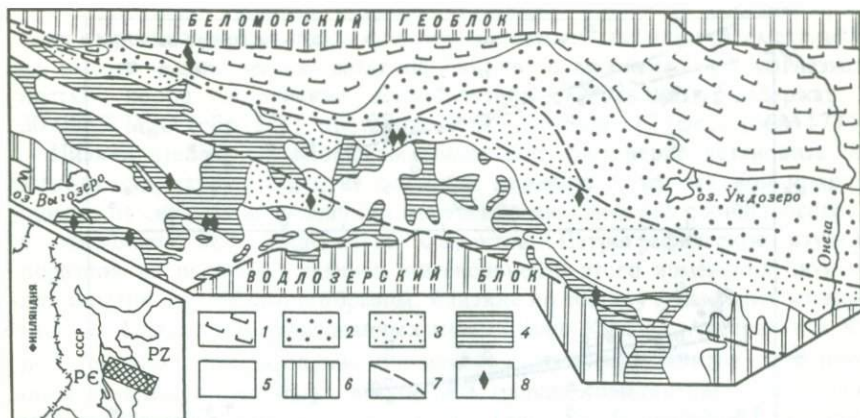


Рис. 7. Схема геологического строения синклирной зоны Ветреный пояс (по В.С. Куликову, В.В. Куликовой)

1-3 - нижний протерозой (карелий): 1 - коматииты и коматиитовые базальты свиты ветреный пояс; 2 - базальты, кварциты, карбонаты кожозерской и аргиллиты, адеролиты, туффиты виленгской свит; 3 - кварциты, андезито-базальты, базальты, коматииты киричской и конгломераты калгачинской свит; 4, 5 - верхний архей (лопий): 4 - осадочные породы, базальты, коматииты, риолиты вожминской серии; 5 - гранитоиды; 6 - нижний архей: гнейсы, амфиболиты, тоналиты; 7 - разломы; 8 - местоположения проанализированных пород; 9 - синклирная зона Ветреный пояс

обладанием средних и кислых вулканитов. В средней толще широко представлены metabазальты с подушечной текстурой и потоки коматиитов и коматиитовых базальтов. Типичные коматиитовые потоки со спинифексовыми и кумулятивными зонами описаны на участке Золотые Пороги [12]. Мощность отдельных коматиитовых потоков на этом участке превышает 10 м. Коматиитовые базальты слагают потоки массивной и подушечной текстуры и выделяются по химическому составу. Породы метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации, реликтов первичных минералов нет. Ультраосновные коматииты (обр. 127) сложены псевдоморфозами серпентина по пластинам оливина, образующим структуру спинифекс, с тонким агрегатом актинолита и талька, замещающего стекловатую основную массу. Породы, отвечающие по составу коматиитовым базальтам, в настоящее время представляют собой актинолит-хлоритовые сланцы с эпидотом и магнетитом.

Раннепротерозойский коматиитовый магматизм связан с формированием рифтогенной структуры на границе с Беломорским геоблоком [11]. Породы коматиитовой серии отмечены в составе нижнекарельских образований, в частности здесь описан мощный расслоенный поток Калья, сходный со знаменитым потоком Фред на Канадском щите [10]. Особенно широко распространены в регионе среднекарельские породы коматиитовой серии, слагающие свиту Ветреного пояса мощностью более 2 км [10]. Для протерозойских пород характерна несколько более низкая степень метаморфизма, так что в ряде образцов отмечаются реликты магматических оливинов и клинопироксенов.

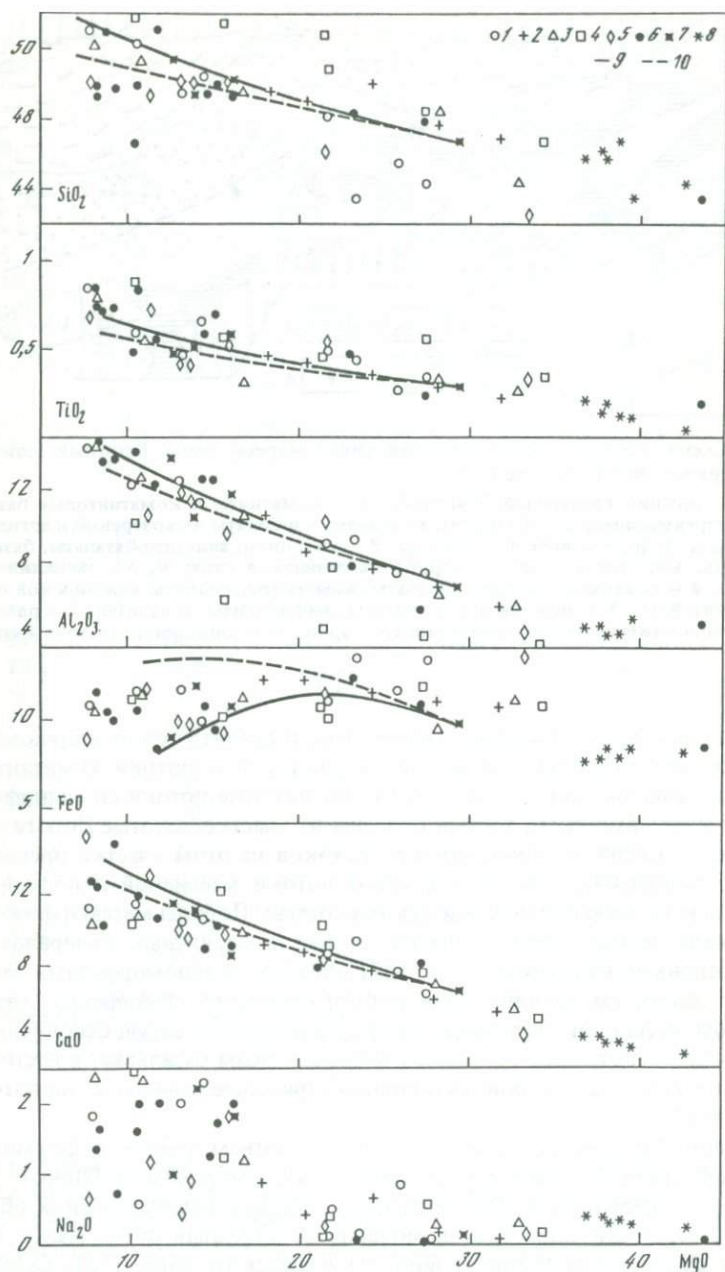


Рис. 8. Вариации содержаний главных петrogenных окислов (в мас. %) в породах коматитовой серии

1 — Канада, зеленокаменный пояс Абитибид [24]; 2 — Зимбабве [64]; 3 — Австралия, блок Йилгарн [61]; 4 — ЮАР, зеленокаменный пояс Барбертон [61]; 5 — Финляндия по Б.-М. Яну и др., 1980 г., [3]; 6 — Восточная Карелия (табл. 3); 7 — породы, использованные в опытах (см. табл. 4); 8 — примитивные мантийные нодулы [49]; кристаллизация оливина: 9 — равновесная, 10 — фракционная

Относительно главных породообразующих элементов составы архейских и протерозойских пород идентичны, поэтому здесь они рассматриваются вместе. Единственное различие связано с максимальной магнезиальностью пород. Архейские некумулятивные вулканиты содержат до 30 мас.% MgO (обр. 127), протерозойские – не более 17 мас.% (обр. 1774).

Низкая степень метаморфизма позволяет достоверно установить первичную структуру пород, не оставляя сомнений в их лавовой природе, однако не снимает возможности изменения химического состава, особенно в отношении легкоподвижных элементов. Петрографическое изучение образцов не позволяет оценить интенсивность этого изменения, поэтому для опытов мы отбирали образцы, близкие по составу к наименее измененным из слабометаморфизованных комплексов Канады, Австралии и Южной Африки. Использование большого количества анализов этих пород позволяет достаточно четко оконтурить тренды коматиитовых серий на вариационных диаграммах MgO–окисел (рис. 8). В пределах содержаний MgO – 30–12 мас.% эти тренды контролируются отделением оливина от высокомагнезиального расплава и любое существенное отклонение от них свидетельствует о заметном изменении состава пород при метаморфизме. На это указывает корреляция разброса точек со степенью метаморфизма (наибольший разброс характерен для метакоматиитов Индии, метаморфизованных в условиях амфиболитовой и гранулитовой фации). При содержаниях MgO < 12 мас.% вариации составов становятся довольно значительными даже для слабометаморфизованных пород, что связано с неоднозначностью пути дифференциации таких расплавов из-за возможного участия пироксенов и плагиоклазов.

Для опытов были взяты образцы, попадающие на вариационных диаграммах в поле наименее измененных пород коматиитовой серии. Возможно, что эти образцы изменили свой первоначальный состав, однако это изменение не вывело их состав за рамки серии и поэтому породы достаточно представительны для изучения условий петрогенезиса коматиитов и коматиитовых базальтов. По этой же причине результаты данной работы могут быть распространены на породы других районов (за исключением коматиитов барбертонского типа с повышенным отношением Ca/Al). Несколько неопределенным остается содержание щелочей в неизмененных коматиитах, поскольку они подвижны даже в самых низкотемпературных условиях. Это приводит к широким вариациям содержаний K₂O и Na₂O при постоянном содержании MgO. Можно лишь с уверенностью утверждать, что концентрации K и Na в породах коматиитовой серии несколько ниже, чем в толеитовых базальтах, о чем свидетельствует сопоставление больших групп анализов пород этих серий из одной толщи. Одно из определений коматиитов в связи с этим включает условие K₂O < 0,9%, которое выполняется почти во всех наших образцах. В ряде случаев можно предположить некоторое обогащение Na₂O (до 2,25 мас.%), однако коматиитовые базальты с данным содержанием Na₂O в изобилии встречаются и в других районах, так что при выборе пород для опытов мы не пренебрегали такими образцами.

Среди пород, отвечающих по химическому составу коматиитовой серии, дальнейший отбор производился исходя из круга проблем, определяющих задачи экспериментального изучения коматиитовых расплавов. Образец

Таблица 4

Химические составы пород (в мас.%), использованных в опытах

Компо- ненты	127		1774		95/265		52	
	Х.А.	С	Х.А.	С	Х.А.	С	Х.А.	С
SiO ₂	46,5	48,6	50,0	51,3	49,1	52,7	51,3	52,3
TiO ₂	0,27	0,28	0,58	0,57	0,50	0,52	0,45	0,53
Al ₂ O ₃	6,74	6,52	11,65	11,58	10,48	9,55	13,90	13,94
FeO	9,86	7,58	10,53	9,38	11,94	8,62	8,99	8,26
MgO	29,3	30,7	16,2	16,9	13,99	14,76	12,63	12,68
MnO	0,21	0,30	0,15	0,25	0,19	0,17	0,16	0,29
CaO	6,38	5,81	8,11	7,56	10,98	10,86	11,27	10,75
K ₂ O	0,04	0,23	0,51	0,82	0,25	0,64	0,07	0,42
Na ₂ O	0,10	0,07	1,83	1,70	2,25	2,23	1,00	0,89
Cr ₂ O ₃	0,39	—	0,31	—	0,22	—	0,13	—
V ₂ O ₅	0,02	—	0,04	—	0,04	—	0,05	—
NiO	0,20	—	0,063	—	0,027	—	0,046	—
CoO	0,012	—	0,0089	—	0,0091	—	0,0084	—
X _{Mg}	0,84	0,92	0,73	0,76	0,62	0,75	0,72	0,73
CaO/Al ₂ O ₃	0,95	0,89	0,70	0,65	1,05	1,14	0,81	0,77

Примечание. Х.А. — химический анализ породы, С — микрозондовый анализ стекла из опыта; все Fe — в виде FeO; анализы приведены к сумме 100%.

127 — единственный собственно коматиит, близкий по составу к наиболее магнезиальным спинифексовым коматиитам из других регионов. Такие расплавы являются хорошими кандидатами на роль первичных мантийных вышлавков, и условия их генерации в этом случае соответствуют параметрам равновесия с мантийными минералами. Коматиитовые базальты с содержанием MgO—15—17 мас.% могут быть либо прямыми вылавками из мантии, либо дифференциатами коматиитовых расплавов. Для проверки этих гипотез были изучены образцы коматиитовых базальтов с высокой магнезиальностью. Мы выбрали два образца коматиитовых базальтов с содержанием MgO—15—17% и с существенно различным содержанием CaO (обр. 1774 — CaO/Al₂O₃ = 0,65 и обр. 95/265 — CaO/Al₂O₃ = 1,14). Кроме того, проводились опыты с коматиитовым базальтом обр. 52 (12 мас.% MgO), приближающимся по составу к высокомагнезиальным толеитовым базальтам, но отличающимся от них очень низким содержанием K₂O (здесь возможно обеднение при метаморфизме) и TiO₂.

Эти четыре образца после соответствующей подготовки послужили исходным материалом для всех экспериментов (табл. 4).

Установка типа цилиндр—поршень

Аппараты, создающие давление путем осевого сжатия твердофазовой ячейки с образцом, помещенной в цилиндрический сосуд, применяются в физическом эксперименте с конца прошлого века. После 1960 г., когда Ф. Бойдом и Дж. Ингланом была описана установка цилиндр—поршень (ЦП), позволяющая получать давление 50 кбар при температуре 1750°С, началось массовое применение таких аппаратов для петрологических исследований. В настоящее время почти все исследования в интервале давлений 10—40 кбар проводятся на аппаратуре ЦП.

Гидравлическая система. Современные установки в принципе не отличаются от описанной Ф. Бойдом и Дж. Ингланом. В качестве сосуда высококого давления используются втулки из твердых материалов в основном твердые сплавы на основе карбида вольфрама, но возможно применение других сплавов и керамических материалов), запрессованные в поддерживающие кольца из прочных сталей. Поршень представляет собой цилиндр из твердого сплава диаметром на 0,1—0,2 мм меньше внутреннего диаметра камеры и перемещается с помощью гидравлического пресса. Помимо рабочего, как правило, имеется пресс для торцевого нагружения твердосплавной втулки, что позволяет значительно повысить верхний предел камеры по давлению без изменения ее конструкции. Подробнее остановимся на устройстве установки ЦП, разработанных и изготовленных в ИЭМ АН СССР, на которых были проведены все опыты (рис. 9). В отличие от традиционной конструкции здесь вместо двух отдельных прессов применен один двухкамерный конструкции Р.А. Ишбулатова и В.Н. Кропачева. Такая конструкция позволила несколько упростить гидросистему.

Пресс приводится в действие насосом НГР-2500, развивающим давление до 2500 атм. Давление масла измеряется при помощи гидравлических манометров класса 0,1. Пресс закрепляется на нижней траверсе двухколонной рамы. Внутренний поршень используется в качестве рабочего, перемещающего твердосплавный пуансон. На внешнем поршне поджима размещается нижняя опорная плита с отверстием для пуансона ϕ 13—14 мм. Камера помещается на этой плите и сверху закрывается верхней опорной плитой с твердосплавным сердечником, в котором имеется отверстие ϕ 1,6—1,7 мм для ввода термопары. Выемки на поверхности опорных плит позволяют осуществлять охлаждение торцов камеры постоянным потоком воды. Верхняя опорная плита через стальные прокладки упирается в верхнюю траверсу. Подъем давления производится сначала во внешнем цилиндре, потом — во внутреннем. Эмпирически было установлено, что для наилучшей работы камер давление поджима должно в 2 раза превышать давление в рабочем цилиндре. При меньших поджатках в твердосплавной втулке быстро появляются поперечные горизонтальные трещины. При однократном нагружении наши камеры легко выдерживали давления до 40 кбар. При этом, как правило, предельное давление ограничивается разрушением пуансона, а не камеры. Однако при нагрузках ≥ 30 кбар камеры обычно выдерживали не более 10 циклов нагружения. Высокая материалоемкость и трудоемкость изготовления камер привела к необходимости снижения верхнего предела работы по давлению до 20 кбар.

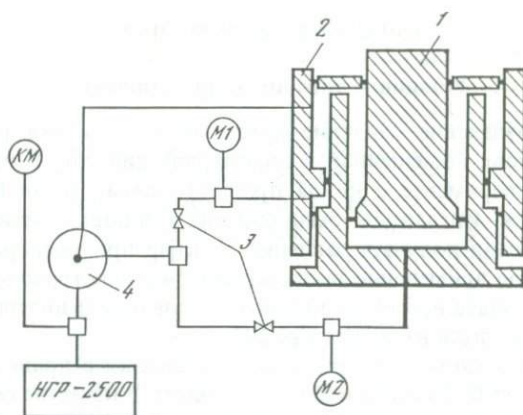


Рис. 9. Гидравлическая схема пресса установки "цилиндр-поршень"

1 — рабочий поршень; 2 — порошок торцевого нагружения камеры; 3 — запорные вентили; 4 — распределительный вентиль; M1, M2 — гидравлические манометры; KM — контактный манометр

Схема нагрева. Применение внутренних графитовых цилиндрических нагревателей в твердофазовых установках позволяет проводить опыты в очень широком диапазоне температур — до 2000°C и может быть более. Очень низкое сопротивление графитового нагревателя требует низковольтного источника питания большой мощности. В наших установках (рис. 10) использовались понижающие трансформаторы мощностью 10 квт и с максимальным напряжением на вторичной обмотке 10 в. Первичная обмотка питается от сети переменного тока напряжением 220 в через тиристорный усилитель У-252. Регулировка температуры осуществлялась при помощи высокоточного регулятора ВРТ-2 с разрешением $0,2^{\circ}\text{C}$. Для измерения термо-ЭДС термопары использовался высокоомный цифровой вольтметр В7-23 класса 0,5 или потенциометр постоянного тока ПП-63 класса 0,05. Конструкция установки и твердофазовой ячейки позволяет вводить в рабочую зону только одну термопару, что определяет необходимость ее использования одновременно как измерительной и как регулирующей. В некоторых конструкциях установки ЦП в рабочую зону вводится две термопары, однако такая схема, предусматривающая применение пуансонов с отверстием, сильно снижает верхнее рабочее давление аппарата. Применение контрольных и измерительных приборов с очень высоким входным сопротивлением позволяет параллельно подключать ВРТ и вольтметр к одной термопаре. Незначительность ошибки при измерении температуры подтверждается при этом неизменностью показаний термопары при кратковременном отключении регулирующего прибора. На случай аварийных ситуаций в электрическую схему включались плавкие предохранители и датчики напора воды, автоматически отключающие нагрев при падении давления в системе охлаждения. Надо отметить, впрочем, что все эти предохранители, оказавшиеся очень полезными на стадии подготовки и запуска установки, во время основной работы не срабатывали ни разу, что говорит о высокой надежности установок ЦП, изготавливаемых в ИЭМ АН СССР.

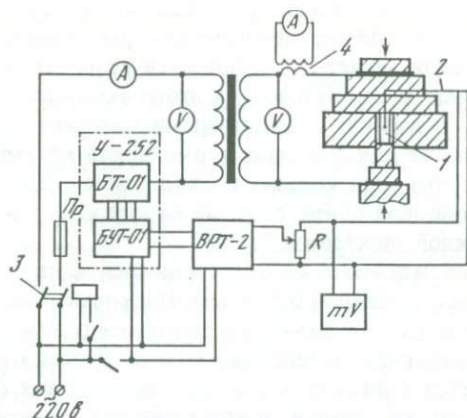


Рис. 10. Электрическая схема установки "цилиндр-поршень"

1 — нагревательный элемент ячейки; 2 — термопара; 3 — магнитный пускатель; 4 — трансформатор тока (реостат используется при работе с вольфрам-рениевыми и хромель-алюмелевыми термопарами)

Твердофазовые ячейки. Со времени опубликования работы Ф. Бойда и Дж. Ингланда (1960 г.) основной принцип конструкции ячеек несколько не изменился. Однако размеры, форма и материалы для отдельных деталей определяются задачами эксперимента, условиями опытов, материальными и техническими возможностями, а также личными симпатиями и антипатиями экспериментатора. Все это привело к тому, что за 20 лет появилось очень большое количество ячеек и их модификаций, так что практически в каждой лаборатории, занимающейся работой с ЦП, имеется свой набор ячеек. Поэтому нет никакой возможности охарактеризовать все это многообразие и мы остановимся только на наиболее общих моментах устройства ячеек для камер ϕ 12,0–12,7 мм. Нагревательным элементом во всех ячеек служит цилиндрическая графитовая палочка с внутренним диаметром 5–6 мм. Использование нагревателей из других материалов, как показывают опыты с ячейками, для установки типа "наковальня с лункой", в принципе возможно (например, Pt, Mo), но для ЦП это, по-видимому, нецелесообразно. В последнее время появились публикации об использовании конических нагревателей с очень низким градиентом температуры в рабочей зоне. Однако такие нагреватели чаще используются в ячейках большего диаметра (18–25 мм) с образцами больших размеров.

Нагреватель вставляется во втулку из электро- и теплоизолирующего материала. Внутри располагается образец примерно в центральной части нагревателя, оставшееся пространство заполняется также электроизолирующим материалом. При этом снизу вставляется сплошной цилиндр, сверху — с отверстием ϕ 1,5–1,7 мм для ввода термопары (в наиболее часто используемой схеме рабочий пуансон помещается снизу, сверху вводится термопара, что, впрочем, не принципиально и определяется только удобством в работе). Как правило, в верхней части камеры помещается неподвижный стальной пуансон с отверстием для термопары, изолированный от камеры пиррофилитовой втулкой.

Верхний пуансон необходим для разгрузки края твердосплавной втулки. При работе без этой детали верхний край камеры — наиболее уязвимое место. Для этой же цели может использоваться коническое пиррофиллитовое кольцо, вставляемое в специально для этого выточенную фаску в твердосплавной втулке. В ячейках с пластичными материалами (соли) верхний пуансон служит также для фиксации термпарной керамики. Схема нагрева составлена так, что один контакт подводится к рабочему пуансону, другой — к верхней опорной плите, поэтому между камерой и верхней плитой помещается слюдяной электроизолятор.

Для обеспечения надежного контакта в нижней части ячейки располагается графитовый диск толщиной 0,5–1 мм. Поскольку диаметр пуансона несколько меньше, чем диаметр камеры, в зазор между ними при высоких давлениях может выдавливаться вещество ячейки. Чтобы этого не происходило, пуансон делается с фаской, в которую вставляется стальное запорное кольцо. Для уменьшения трения между ячейкой и стенкой камеры нижняя часть ячейки заворачивается в свинцовую фольгу, верхняя — смазывается молибденитовой (или графитовой) смазкой. Использовать фольгу по всей длине ячейки нельзя, т.к. свинец легко выдавливается в пространство между камерой и верхней плитой, что приводит к коротким замыканиям. Это, пожалуй, все, что касается общих черт строения ячеек. Все дальнейшее их многообразие определяется устройством внешней изолирующей втулки и внутреннего наполнения нагревателя. К материалам, используемым в этих частях, предъявляется целый ряд требований.

Они должны быть пластичными, термостойкими, непроводящими при высоких температурах и не взаимодействующими с другими частями ячейки, в частности с материалом ампулы, в особенности термпары. Нельзя использовать материалы, разлагающиеся при повышении температуры с выделением воды, поскольку повышение давления флюида может привести к выбросу материала ячейки (и ампулы) через отверстие в верхней опорной плите или между пуансоном и камерой. Это ограничивает применение в установках ЦП таких традиционных материалов, как пиррофиллит и тальк. Кроме того, желательна сжимаемость, близкая к сжимаемости графита, что позволяет устранить влияние анвильного эффекта [7].

Немаловажную роль играет также стоимость и трудоемкость изготовления, поскольку все детали, за исключением слюдяного изолятора и стального запорного кольца, могут быть использованы только один раз. Создать единую универсальную ячейку, удовлетворяющую всем требованиям, не представляется возможным. Поэтому, как правило, используются несколько ячеек, каждая — для определенного температурного интервала. При невысоких температурах наиболее удобны солевые ячейки из NaCl или KBr. Высокая пластичность солей и сжимаемость, близкая к сжимаемости графита, приводит к очень низким поправкам к номинальному давлению (обычно эти поправки для солевых ячеек не вводятся вовсе) [57]. Немаловажна также ее дешифрируемость и простота изготовления. Все солевые детали прессуются при давлении 10–15 кбар. Изготовление полного комплекта деталей на одну ячейку занимает не более 0,5 ч. Однако при высоких температурах (1100–1300 °C в зависимости от давления) происходит значительное плавление внешней солевой втулки, что может привести к существенным деформациям нагревателя. Это ограничивает применение солевых ячеек невысо-

кими температурами. Перспективным при этом представляется применение более тугоплавких солей, например CaF_2 , позволяющих повысить верхний температурный предел до $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ [4].

Для высокотемпературных опытов сейчас чаще всего используются ячейки со стеклом (пирекс). Наружный теплоизолятор состоит в таких ансамблях из двух частей: внутренняя втулка — стеклянная, внешняя — из материала с низкой термостойкостью (например тальк или NaCl). При высоких температурах стекло размягчается, однако высокая вязкость препятствует деформации нагревателя. Кроме того, стекло препятствует диффузии H_2O из внешней втулки, что позволяет использовать тальк. Градиент температуры вне нагревателя настолько высок, что при толщине стенок стеклянной втулки 1,2 мм заметного разложения талька не происходит даже в самых высокотемпературных опытах.

Традиционными материалами во внутренних частях ячеек являются нитрид бора и существенно периклазовая керамика "альсимаг". Нитрид бора при всех его прекрасных механических качествах обладает одним существенным недостатком — он взаимодействует с платиной ампулы и термопары. Недостатком обоих этих материалов является их высокая стоимость ("альсимаг" к тому же не выпускается отечественной промышленностью). Поэтому в последние годы наметился переход к более дешевым и доступным материалам, в частности к прессованным жаропрочным окислам (MgO , Al_2O_3).

Таким образом, при высоких температурах используются сложные ячейки, в состав которых входят несколько материалов с разными механическими свойствами. Это приводит к значительным поправкам к номинальному давлению, которые к тому же зависят от температуры, что определяет необходимость тщательной калибровки ячейки и рекалибровки с каждым изменением в составе и размере деталей.

В наших опытах использовались в основном ячейки, созданные по схеме ансамблей лаборатории Карнеги с заменой стекла "пирекс" на молибденовое стекло с весьма близкими свойствами и материала "альсимаг" на прокаленный при 1100°C пиррофиллит (ячейка Я-1, рис. 11). Несколько опытов было проведено в простых солевых ячейках (С-1), аналогичных используемым в ИГиГ СО АН СССР (г. Новосибирск). Повышение давления производится по схеме двустадийного сжатия [7].

С ячейками Я-1 применялась процедура "додавливания" — первоначальное сжатие примерно до рабочего давления — нагрев, во время которого давление падало на 3—4 кбар — последующее дожатие до условия опыта. С соевыми ячейками была применена процедура разгрузки — задавливание на 6—7 кбар выше рабочего давления — нагрев (давление практически не меняется) — сброс давления до необходимого уровня. Применение солевых ячеек позволило провести опыты при давлении 25 кбар (номинальное давление при этом было таким же, как в опытах при 20 кбар в ячейках Я-1). Для предотвращения деформации нагревателя в области $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ (это критические температуры, при которых ломается нагреватель) скорость нагрева снижалась до $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (обычная скорость нагрева — $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ для солевой ячейки и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ для тальковой) и на 1—2 кбар сбрасывалось давление. Однако даже при всех этих предосторожностях количество удачных опытов не превышало 50%. Кроме того, в солевых

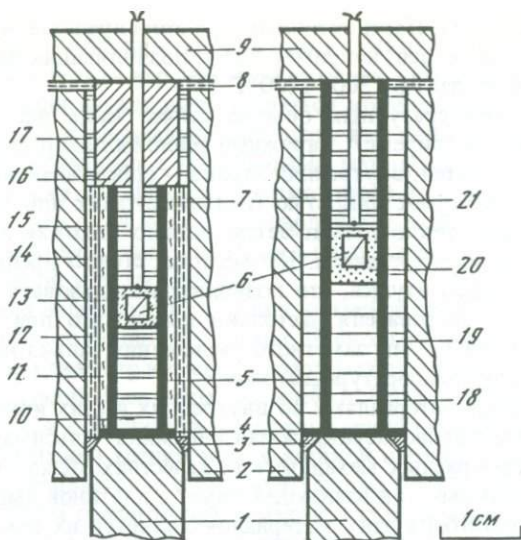


Рис. 11. Твердофазовые ячейки, использовавшиеся в опытах

1 — твердосплавный пуансон; 2 — камера; 3 — стальное запорное кольцо; 4 — графитовый диск; 5 — графитовый нагреватель; 6 — ампула с образцом; 7 — термопара в корундовой керамической трубке; 8 — слюдяной изолятор; 9 — верхняя опорная плита; 10, 15, 21 — втулки из прокаленного пиррофиллита; 11 — стеклянная втулка; 12 — втулка из талька; 13 — порошок "альсимаг"; 14 — свинцовая фольга; 16 — верхний стальной пуансон; 17 — втулка из необожженного пиррофиллита; 18, 19 — пресованный хлористый натрий; 20 — порошок окиси алюминия

ячейках нередко происходят обрывы термопары (\sim в 20% опытов). Все это заставило отказаться от ячеек из NaCl и ограничиться опытами при 10–20 кбар в тальковых ансамблях Я-1, очень надежных и стабильных в работе.

Измерение давления. Среди преимуществ аппарата ЦП перед другими твердофазовыми установками одним из наиболее серьезных является постоянство площади, на которую прикладывается усилие. Эта площадь определяется сечением отверстия камеры перпендикулярно оси нагружения и практически не зависит от давления вследствие очень низкой деформируемости твердых сплавов до давлений 40 кбар. Такое положение упрощает проблемы измерения давлений и обеспечивает высокую воспроизводимость рабочего давления при определенной нагрузке на поршень. Задача калибровки составляет нахождение зависимости давления между давлением в рабочей зоне ячейки и давлением масла в гидросистеме. Эта зависимость выражается в виде уравнения $P = P_{\text{ном}} + \Delta P$, где P — рабочее давление, $P_{\text{ном}}$ — номинальное, определяемое из соотношения площади поршня гидравлического пресса и сечения камеры $P_{\text{ном}} = P_{\text{м}} D_{\text{ц}}^2 / D_{\text{к}}^2$, где $P_{\text{м}}$ — давление масла в гидросистеме, $D_{\text{ц}}$ — диаметр гидроцилиндра, $D_{\text{к}}$ — диаметр отверстия камеры. Величина ΔP часто называется поправкой на трение и, исходя из общих физических соображений, может складываться из следующих составляющих, соответствующих различным эффектам:

1. Трение между цилиндром и поршнем гидросистемы.
2. Трение на границе поршень—камера.

3. Трение на границе ячейка—камера.
4. Внутреннее трение в материале ячейки, приводящее к появлению градиентов давления в однородных элементах.
5. Различная сжимаемость элементов ячейки и вследствие этого неоднородное распределение давления в поперечном сечении ячейки (анвильный эффект — термин, введенный П. Беллом и Х. Мао в 1971 г.).
6. Перераспределение давления при нагревании за счет больших градиентов температуры, различных коэффициентах теплового расширения. Используемых материалов и возможных фазовых переходов (например, плавление).

Таким образом, величина ΔP зависит от конструкции установки, типа используемой ячейки и условий опыта. Кроме того, она связана еще и с режимом набора давления и температуры. Независимое определение поправки по каждому из перечисленных эффектов представляется очень сложным и малополезным для наших целей занятием. Отдельно мы определяли только трение в гидроцилиндре. Для этого рабочим поршнем гидросистемы нагружались специально изготовленные тарельчатые пружины, обеспечивающие ход ~ 2 мм в интервале рабочих давлений. Измеряя микроиндикатором положение поршня относительно неподвижной поверхности, строим график зависимости смещения поршня от давления масла в цилиндре при прямом и обратном ходе. Расстояние между линиями соответствует сумме сил трения на прямом и обратном ходе. Принимая, что эти две силы равны (применение круглых резиновых прокладок делает такое предположение правомерным), делим сумму пополам и получаем поправку на трение в гидроцилиндре. Эта величина составляет для наших установок 1,2–1,8 кбар. Она меняется в процессе длительной эксплуатации пресса, поэтому такие измерения периодически повторялись на каждом прессе. При работе по схеме дожатия эта поправка отрицательная, при разгрузке — положительная.

Все остальные составляющие поправки к номинальному давлению определялись совместно в ходе калибровки по твердофазовым равновесиям. Для этого использовались две реакции: $Ab = Jad + Oz + En + Sp = Fo + Gr$.

Первая из этих реакций давно используется для калибровки твердофазовых аппаратов [52], она изучалась неоднократно в газовых установках, легко обратима и является лучшим репером для средних температур (600–1100°С) [45]. Мы использовали чистые синтетические фазы, смешанные в эквимольной пропорции. Смесь в количестве 10–20 мг заваривалась в Pt-ампулу без предварительной просушки. Небольшое количество поровой воды, попадающее в ампулу, способствует ускорению реакции. Продукты опытов изучались рентгенографически на аппарате ДРОН-1,5 в ИЭМ АН СССР (оператор Т. Докина). Во всех случаях сдвиг равновесия был достаточно очевидным по изменению относительных интенсивностей основных пиков фаз.

Используя равновесие $En + Sp = Fo + Gr$, мы опирались на данные Д. Перкинса с соавторами, полученные на установке ЦП [67]. Для опытов использовались стехиометрические синтетические фазы, Orx содержал 6 мас.% Al_2O_3 . Смесь помещалась в Pt-ампулу вместе с небольшим количеством воды или щавелевой кислоты. Смещение равновесия, как и в предыдущем случае, фиксировалось по изменению относительной величины рентгеновских пиков.

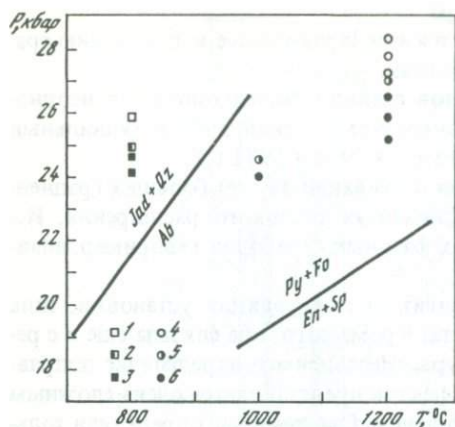


Рис. 12. Результаты калибровочных опытов (указано номинальное давление)

Фазовый состав продуктов опытов: 1 — $Jad + Qz$; 2 — $Ab + Jad + Qz$; 3 — Ab ; 4 — $Py + Fo$; 5 — $Py + Fo + En + Sp$; 6 — $En + Sp$; моновариантные линии реакций по [45, 67]

Результаты калибровки показаны на рис. 12 и табл. 5. Очевидно, что в изученном интервале T и P поправка к номинальному давлению зависит от температуры. Для определения реального значения давления использовалась формула $P = P_{\text{ном}} + 0,7 - 0,005 T^{\circ}\text{C} \pm 1,3$ кбар, предполагающая линейный характер связи ΔP и T . Надо отметить, однако, что полученные значения ΔP при 800, 1000 и 1200 $^{\circ}\text{C}$ допускают и другую интерпретацию, поскольку при 1000 и 1200 $^{\circ}\text{C}$ они практически идентичны. Для более надежного определения зависимости ΔP от T необходимы калибровочные опыты при температурах более 1200 $^{\circ}\text{C}$. Однако при этом равновесия $Ab-Jad-Qz$ и $En-Sp-Gr-Fo$ располагаются при очень высоких давлениях, поэтому такие опыты не проводились. Учитывая это обстоятельство, необходимо признать, что экстраполяция калибровочной зависимости на высокие температуры может привести к большим ошибкам, поэтому для температур выше 1400 $^{\circ}\text{C}$ принята точность измерения давления ± 3 кбар.

Калибровка солевой ячейки была проведена Р.А. Ишбулатовым по $Ab-Jad-Oz$ равновесию и показала, что при работе по схеме разгрузки рабочее давление практически равно номинальному (с учетом поправки на трение в гидроцилиндре).

Измерение температуры. Температура измерялась при помощи стандартных термопар ПП-1 (до 1550 $^{\circ}\text{C}$) и Пр-30/6 (> 1550 $^{\circ}\text{C}$) ϕ 0,2–0,3 мм, вводимых в рабочую зону ячейки через отверстия в верхней опорной плите, пуансоне и пиррофиллитовой втулке. Возможная погрешность при измерении температуры образца может быть следствием следующих причин:

- температурный градиент внутри ячейки;

- снижение сопротивления керамического изолятора при высоких параметрах;

- влияние давления на термо-ЭДС термопары;

- изменение термо-ЭДС в результате взаимодействия королька термопары с материалом ячейки.

Температурный градиент вдоль оси ячейки с цилиндрическим нагревателем может быть довольно значительным [55]. Для измерения его мы использовали специальную 4-канальную керамику, с помощью которой в рабочую зону вводилось одновременно три королька, располагавшихся вбли-

Т а б л и ц а 5
Условия и результаты калибровочных опытов в ячейке Я-1

№ опыта	Про- цедура	T , °C	P_M , атм	$P_{НОМ}$, кбар	Дли- тель- ность, ч	Результат опыта
I. $Ab = Jad + Qz$						
K-1	out	800	345	22,3	23	Сдвиг в сторону Ab
K-2	out	800	380	24,6	24	Сдвиг в сторону $Jad + Qz$
K-3	in	800	380	24,6	18	$Ab + Qz$
K-4	in	800	400	25,9	18	$Jad + Qz$
K-5	in	800	390— 373*	25,2— 24,1	20	Много Ab ; $Jad + Qz < 15\%$
K-6	in	800	383	24,8	10	$Ab + Jad + Qz$ рентгенограмма нечеткая
K-7	in	800	383	24,8	23	Равновесие $Ab + Jad + Qz$
II. $En + Sp = Pyr + Fo$						
0-1	in	1200	390	25,2	6	Умеренный сдвиг реакции в сторону $En + Sp$
0-2	in	1200	400	25,9	7	Исчезновение Pyr
0-3	in	1200	390	25,2	8	То же
0-4	in	1200	410	26,5	8	"
0-5	in	1200	450	29,1	5	Почти полное исчезновение $En + Sp$
0-6	in	1200	430	27,8	10	$En + Sp$ — очень мало
0-7	in	1200 ± 20**	420	27,2	6	Сдвиг реакции в сторону $Pyr + Fo$
0-8	in	1200	480	27,2	10	Небольшой сдвиг к Pyr Близко к равновесию
0-9	in	1000	370	24,0	8	Исчезновение Pyr
0-10	in	1000	380	24,6	7	Присутствуют все фазы. Близко к равновесию.

*В ходе опыта давление упало от 390 до 373 атм. Закалка произведена при $P_M = 373$ атм.

**Температура поддерживалась в интервале 1180—1220°С из-за неисправности регулирующего прибора.

П р и м е ч а н и е. Out — процедура разгрузки, in — додавливания (см. текст).

зи оси ячейки на расстоянии 2,5 мм друг от друга (расстояние измерялось после опыта). Верхний королек находился в точке, куда обычно вводилась рабочая термопара, средний — примерно в области расположения образца и нижний — на месте нижнего края Рт-ампулы. Результаты измерений приведены в табл. 6. Градиент температуры в рабочей зоне довольно велик (~10°С/мм). При этом в интервале температур 1250—1550°С характер распределения температур практически не изменяется. Самую низкую температуру показывает "рабочая" термопара. Температура в "образце" на 17—21°С выше; ниже температура падает и разница между показаниями крайних термпар составляет 6—9°С. Расположение образца в наиболее горячей зоне определило необходимость введения поправки к показанию термопа-

Т а б л и ц а 6
Распределение температуры в рабочей части ячейки (опыт Т-5)

$T_I, ^\circ\text{C}$	$T_{II}, ^\circ\text{C}$	$T_{III}, ^\circ\text{C}$	$T_{II}-T_I$	$T_{III}-T_I$	$T_I, ^\circ\text{C}$	$T_{II}, ^\circ\text{C}$	$T_{III}, ^\circ\text{C}$	$T_{II}-T_I$	$T_{III}-T_I$
322	325	319	+3	-3	1400	1417	1407	+17	+7
580	585	574	+5	-6	1454	1472	1466	+16	+12
765	775	761	+10	-4	1484	1502	1495	+18	+9
942	952	939	+10	-3	1520	1538	1531	+18	+11
1164	1177	1165	+13	+1	1542	1560	1552	+18	+10
1275	1289	1281	+14	+6	1554	1572	1556	+16	+2
1371	1387	1377	+16	+6					

П р и м е ч а н и е. Температура измерялась в точках, соответствующих положению в нормальной ячейке: I — королька термопары; II — центральной части образца; III — нижнему краю платиновой ампулы.

ры, которую мы приняли равной $+20^\circ\text{C}$. Высокая теплопроводность материала ампулы (Pt) должна способствовать снижению градиента температуры, так что колебания температуры в пределах образца (диаметр 1,5 мм, толщина 1 мм), видимо, не превышают 5°C . Это подтверждается тем, что в опытах при температуре на $5-10^\circ\text{C}$ ниже ликвидуса кристаллизация идет равномерно во всем объеме расплава.

Термопара в ячейку вводилась в корундовой (99% Al_2O_3) керамике ϕ 1,6 мм с двумя отверстиями ϕ 0,25–0,35 мм. Совместно с А.В.Косяковым на установке типа "наковальня с лункой" группы мантийных магм ИЭМ АН СССР были проведены измерения электрического сопротивления различных видов использованной керамики. Эти измерения показали, что при высоких температурах проводимость керамики резко возрастает, однако даже в экстремальных условиях ($> 1700^\circ\text{C}$) ее электрическое сопротивление составляет несколько десятков Ом. Учитывая, что сопротивление рабочей части термопары порядка сотых долей Ома, возможная ошибка за счет проводимости керамики составляет не более 0,1% или 2°C . В нашей установке ошибка будет еще меньше, поскольку термопара в ячейку аппарата НЛ вводится через графитовый нагреватель, температура которого вероятно, выше, чем в центре ячейки.

Повышение давления несколько снижает термо-ЭДС платиновых термопар. Это требует введения дополнительных поправок при измерении температуры порядка $5-10^\circ\text{C}$ при давлении 10–20 кбар [78]. Однако в большинстве работ этот эффект не принимается во внимание. Такие поправки не вводились в работах по изучению калибровочных реакций [46, 68], а также в большинстве экспериментальных работ, посвященных изучению основных и ультраосновных расплавов при высоких давлениях. Поэтому мы также не учитывали влияния давления, считая, что термо-ЭДС зависит только от температуры.

Наиболее серьезные ошибки могут возникать при насыщении корольки термопары посторонними веществами. Вредное влияние на платиновые термопары оказывает контакт с графитом, элементами группы железа и их соединениями [57] (некоторое количество Fe содержит используемый в ячейках пиррофиллит). В наших ячейках избежать такого контакта не

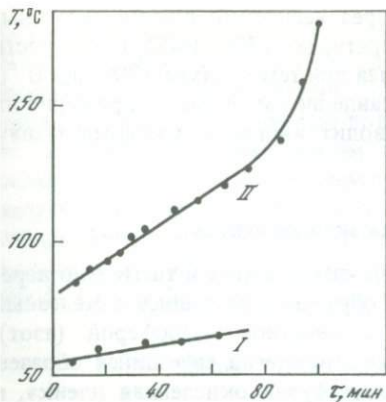


Рис. 13. Изменение разницы в показаниях термопар ПП-1 и W-W Re в одном опыте со временем

I — начальная температура — 1300° С; II — начальная температура — 1500° С

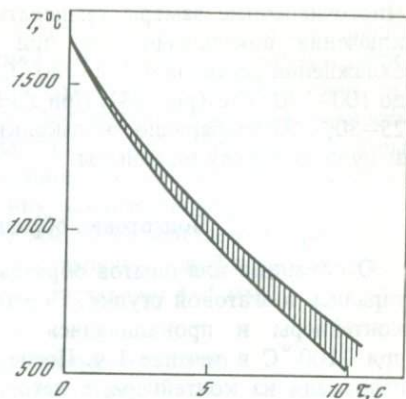


Рис. 14. Изменение температуры в рабочей зоне ячейки в ходе закалки

представляется возможным. Поэтому были проведены специальные опыты по проверке стабильности показаний термопары. Через 4-канальную керамику в стандартную ячейку вводились две термопары — ПП-1 и W-WRe₃₀. Интервал температур 1300–1500° С далек от предельного для вольфрам-рениевой термопары, кроме того, она менее чувствительна к посторонним примесям [57], что определило выбор ее в качестве реперной. Результаты таких опытов приведены на рис. 13. При 1300° С разница в показаниях двух термопар увеличилась на 10° С за 1 ч. При 1500° С эта разность растет значительно быстрее и за час изменилась на 100° С (температура поддерживалась на уровне постоянной термо-ЭДС платиновой термопары). В дальнейшем температура (по W-Re термопаре) стала расти еще быстрее и через 1,5 ч после начала опыта термопара расплавилась ($T > 1700$ ° С). Такое расхождение между действительной температурой и показаниями термопары вынудило нас ограничить опыты при $T > 1400$ ° С небольшими выдержками (10–20 мин). За это время при 1500° С дрейф термопары не превышает 10° С.

Учитывая все вышеизложенное для определения температуры, мы к значению, найденному из термо-ЭДС, прибавляли 25° С (20° на градиент и 5° на возможный дрейф). Точность измерения температуры при этом составляет примерно ± 10 ° С. Для проверки правильности температурной шкалы мы определяли температуру плавления Di при 10 кбар (1531° С, по данным Д. Вильямса и Г. Кеннеди [78]). Опыты проводились с диоксидом, раскристаллизованным из геля, в сваренных платиновых ампулах с предварительной просушкой в течение 1 ч при 1000° С. Определенная нами температура плавления, с учетом поправки, оказалась равной 1520° С, что согласуется с данными [78] в пределах принимаемой ошибки, если учесть, что в этой работе вводилась поправка к термо-ЭДС по давлению (+4° С).

Закалка опытов осуществлялась отключением напряжения питания.

Многочисленные замеры температуры через несколько секунд после включения показывают, что при температурах 1700–1400 °С скорость охлаждения составляет 150–180 °С/с, падая при температуре 1300–1000 °С до 100–120 °С/с (рис. 14). При закалке давление уменьшается примерно на 25–30%. Неизобаричность закалки приводит иногда к разгерметизации ампулы и обрыву термопары.

Подготовка образцов для экспериментов

Отобранные для опытов образцы пород измельчались и тщательно перетирались в агатовой ступке. Перетертые образцы помещались в железные контейнеры и прокаливались в печи с инертной атмосферой (азот) при 1100 °С в течение 1 ч. После охлаждения слегка спекшийся образец извлекали из контейнера, с него счищалась бурая окисленная пленка, а центральная часть светло-серого цвета перетиралась в твердосплавной ступке под ацетоном и в дальнейшем использовалась в опытах.

Серьезной проблемой при изучении природных систем в условиях высоких температур и давлений является выбор материала контейнера. Сохранение флюида (или изоляции образца от флюида в "сухих" опытах) требует применения герметичных ампул. При высоких температурах (> 1100 °С) единственный возможный материал для ампул — Pt или ее сплавы (W-, Mo- и другие ампулы в твердофазовых аппаратах не обеспечивают герметичности вследствие их высокой хрупкости и неоднородности сжатия). Однако контакт образца с Pt нежелателен из-за потери элементов группы Fe за счет растворения в материале ампулы. Эти эффекты особенно велики при высокой температуре и низкой летучести кислорода, когда даже в очень коротких опытах образец может потерять более 50% железа. Для борьбы с этим явлением используются два метода. Первый из них предусматривает предварительное насыщение Pt железом. Этот способ широко практикуется в опытах при 1 атм по методу петли и описан, например, в работах Т. Гроува (1981 г.). Он довольно сложен из-за того, что количество железа, которое надо ввести в платину, зависит от состава образца и условий проведения опытов. Кроме того, сплавы Fe с платиной характеризуются значительной хрупкостью, что затрудняет их использование в установках высокого давления, в особенности твердофазных.

Другой метод заключается в помещении образца в контейнер из инертного материала, который не обеспечивает герметичности, но предохраняет образец от контакта с внешней заваренной Pt-ампулой. Проблема остается в подборе материала контейнера, что вообще говоря, тоже не всегда просто. Применение нитрида бора для этих целей ограничено низкими температурами вследствие его окисления с образованием B₂O₃, как отмечалось Р. Вендландом и Дж. Хюбнером (1982 г.). Для изучения высокоглиноземистых систем можно использовать контейнеры из корундовой керамики (Зырянов и др., 1984). В последние годы появились описания "минеральных ампул", используемых для изучения основных—ультраосновных расплавов. Такие ампулы изготавливаются из оливина, равновесного с изучаемым расплавом или прессованного порошка перидотита [75]. В группе мантийных магм ИЭМ АН СССР успешно применяется методика футеровки Pt-ампул вольфрамовой фольгой. Однако эти способы применяются довольно редко. Наи-

более часто используются контейнеры из графита, к числу преимуществ которого можно отнести доступность, легкость обработки и полную индифферентность ко всем петрогенным окислам. Из недостатков можно назвать низкий фиксированный потенциал кислорода и высокую активность по отношению к компонентам флюида, если таковой имеется. Авторы остановились на этом последнем традиционном способе. 15–20 мг вещества загружалось в графитовый контейнер с внутренним диаметром 1,5 мм, который затем помещался в Pt-ампулу ϕ 3 мм. Непосредственно перед заваркой ампула с образцом прокаливалась в пламени газовой горелки в течение 5–10 мин. Высота снаряженной ампулы составляет 4–5 мм.

Окислительно-восстановительный потенциал и режим летучих в опытах

Для проведения исследований с заданным потенциалом кислорода в аппарате ЦП могут использоваться двойные ампулы с твердофазовыми буферами в наружной ампуле. Однако из-за высоких градиентов температура буфера может заметно отличаться от температуры образца, что вносит неопределенность в оценку фугитивности кислорода. Поэтому в большинстве работ на установке ЦП кислородные буферы не используются и окислительно-восстановительный потенциал задается материалом образца и контейнера, помещенных в запаянную Pt-ампулу. Применение графитовых ампул без внешней платиновой приводит к практически полному восстановлению железа в образце и появлению металлической фазы.

Изоляция вещества платиновой ампулой возможна только при условии отсутствия водорода в рабочей зоне. Это определяет необходимость тщательной сушки элементов ячейки. Сушатся все детали ячейки, за исключением внешнего талькового изолятора. Тальк отделен от нагревателя стеклянной трубкой, предотвращающей диффузию воды во внутренней части ячейки. Детали из графита и пирофиллита обладают гигроскопичностью и для их обезвоживания достаточно обжига в пламени газовой горелки при 1100–1000 °С в течение 20 мин непосредственно перед опытом или в течение 0,5 ч при 700 °С. Высоко гигроскопичен порошок "альсимаг" и в особенности прессованные соли. "Альсимаг" периодически прокаливался при $T = 1000\text{--}1200$ °С и все время содержался в эксикаторе.

Детали из NaCl непосредственно перед опытом выдерживались при температуре 700 °С в течение 0,5–1 ч (при этом происходит небольшое уменьшение их размера). В опытах, проведенных без такой подготовки, происходит интенсивное восстановление образца. Термообработка самого образца перед опытом исключает возможность сохранения воды в ампуле. Таким образом, флюидный и кислородный режим внутри платиновой ампулы задается реакциями в образце и графитовом контейнере. Единственные летучие компоненты — CO и CO₂. В случае наличия газовой фазы реакция флюида с графитом однозначно определяет фугитивность кислорода при данных P и T . Так в опытах Р. Томсона и И. Куширо (1972 г.) со смесью графита и гематита в платиновой ампуле было показано, что буфер C–CO–CO₂ при температуре более 1100 °С устанавливает потенциал кислорода в поле стабильности вюститита, что согласуется с расчетами по реакциям $2C + O_2 = 2CO$ и $C + O_2 = CO_2$ [1].

В наших опытах отмечалось появление металлической фазы, представленной Fe—Ni сплавом вблизи ликвидуса обр. 127 и 1774. Это позволило произвести независимую оценку потенциала кислорода в опытах по равновесию металлической фазы с оливином и расплавом, описываемому реакцией $2\text{Fe}^{Me} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2^L = \text{Fe}_2\text{SiO}_4^{Ol}$, для которой $\lg K_p = 26524/T - 5,54 - 0,025(P - 1)/T$ [79]. Полагая $a_{\text{Fe}a}^{Ol} = (X_{\text{Fe}a}^{Ol})^2$ (для оливинов с высоким X_{Mg} отклонения от идеальности очень незначительны [81]), $a_{\text{Fe}}^{Me} = X_{\text{Fe}}^{Me}$ и $a_{\text{SiO}_2}^L = X_{\text{SiO}_2}^L$ (правомерность последнего допущения будет обсуждена далее), получаем (рис. 15) оценки $\lg f_{\text{O}_2}$ при 10 кбар, 1400 °С (обр. 1774) и 10 кбар, 1550 °С (обр. 127).

Как и следовало ожидать, фугитивность кислорода оказывается на 3—4 порядка ниже равновесной для буфера С—СО—СО₂ и ниже поля устойчивости вюстита. Фугитивности СО и СО₂ также на один—два порядка ниже углеродного буфера, при условии $P_f = P_S$. Приведенные данные не противоречат опытам Р. Томпсона и И. Куширо и расчетам А. Бабанского с соавторами [1]. Действительно, потенциал кислорода в равновесии с графитом может отличаться от равновесного для буфера С—СО—СО₂, если $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} \neq P_S$. Это возможно при использовании сложных флюидов с другими компонентами, помимо С и О. В наших опытах, поскольку, как мы полагаем, таких компонентов нет, очень низкие фугитивности О₂, СО и СО₂ свидетельствуют об отсутствии газовой фазы, что возможно благодаря высокой растворимости СО и СО₂ в основных расплавах при высоких давлениях. В этом случае летучесть кислорода уже не фиксируется буфером С—СО—СО₂, а зависит от состава системы и в первую очередь от количества кислорода. Окислительно-восстановительный потенциал тогда определяется, помимо реакций графита с кислородом, реакциями окисления—восстановления в образце, например $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{FeO} + 1/2\text{O}_2$ или в случае наличия металлической фазы $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ или $2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$. Используя эти реакции, вместо условия $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P_S$ можно рассчитать равновесные фугитивности компонентов флюида. Полученные очень низкие значения фугитивности СО и СО₂ указывают на очень небольшие содержания этих компонентов в расплаве, так что мы можем считать, что наши опыты проведены в условиях без летучих. На низкое содержание летучих в расплавах указывает также близость сумм окислов в анализах стекол к 100%.

В качестве параметра, характеризующего "сухость" стекла, взято отношение средней суммы окислов в анализах стекол к средней сумме окислов в анализах *Ol* и *Orx* в том же образце, поскольку отклонение этих сумм от 100% за счет ошибок зондового анализа может составлять 2—2,5%. Характерно снижение этого отношения по мере увеличения степени кристаллизации и уменьшения количества расплава (рис. 16). Отчасти это можно объяснить увеличением потери Na при микрозондовом анализе стекол, однако, учитывая исходно низкое содержание щелочей в образцах, можно объяснить это отклонение накоплением СО и СО₂ в остаточном расплаве. При этом потенциал кислорода приближается к графитовому буферу, что отмечается исчезновением металлической фазы в опытах далеко от линии ликвидуса.

Такое поведение кислорода в опытах с расплавами позволяет в принци-

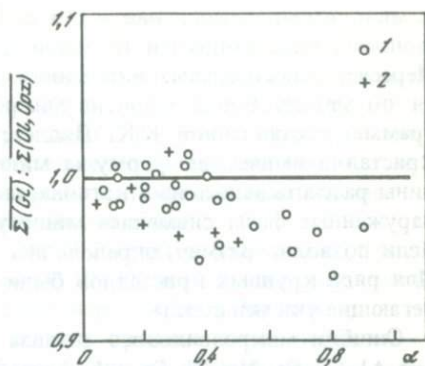
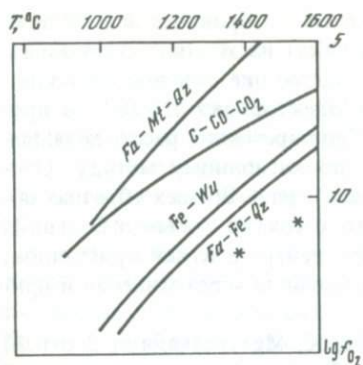


Рис. 15. Потенциал кислорода в опытах с коматитами при давлении 10 кбар

Линии буферов $Fe-Wu$, $Fe-Fa-Qz$ и $Fa-Mt-Qz$ по данным Х. Югстера и Д. Уонса, 1962 г.; $C-CO-CO_2$ по [1]

Рис. 16. Влияние степени кристаллизации в опыте (α) на отношение средней суммы окислов в микрозондовых анализах стекла ($\overline{\Sigma(Gl)}$) к средней сумме для минералов ($\overline{\Sigma(Ol, Opx)}$)

1 — 10 кбар; 2 — 20 кбар

пе регулировать окислительно-восстановительный потенциал в ампуле в области ниже буфера $C-CO-CO_2$. Вводя в ампулу кислород (помещая, например, Fe_2O_3 между стенкой Pt-ампулы и графитовым контейнером, как это делалось в опытах Бабанского и др. [1]), можно повышать f_{O_2} до уровня графитового буфера. Это позволяет предотвратить восстановление железа, однако тогда необходимо учитывать возможное влияние флюида (CO и CO_2) на фазовые соотношения в системе.

Анализ продуктов опытов

После опыта ампула вскрывалась и образец извлекался, как правило, в виде порошка с несколькими более крупными обломками (~0,5 мм). Часть образца измельчалась и изучалась оптически в иммерсионных препаратах. Крупные обломки запрессовывались в полистирол и полировались для дальнейшего исследования на электронном микрозонде. Составы фаз были определены на микроанализаторе для большинства экспериментальных образцов. Несколько образцов были изучены на микрозонде "Самбах" с полупроводниковой приставкой (ИЭМ АН СССР) и микрозонде "Самеса" MS-46 с четырьмя спектрометрами (ИГЕМ АН СССР, аналитик Муравицкая Г.Н.). Основная масса анализов была получена на микрозонде JEOL JXA-5A в ДВГИ ДВНЦ АН СССР (г. Владивосток). Микрозонд JEOL оснащен тремя спектрометрами и имеет угол отбора 40° . Все образцы анализировались на 9 элементов: Si, Al, Ti, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K (на микрозондах "Самбах" и "Самеса" определялись также Ni и Cr). Эталонами служили: на Mg, Ca — голубой диопсид, Si, Al, Na, K — санидин, Fe — оливин, Ti — ильменит и Mn — родонит. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ, размер зонда — порядка

5 мкм. время накопления — 10 с. Каждую смену проводился контроль фоновых интенсивностей (с одной стороны пика) на эталонах и образцах. Пересчет относительных интенсивностей на содержание окислов проводился по методу Бенца—Олби на микроЭВМ "Электроника ДЗ-28" по программе, составленной К.К. Подлесским. Одновременно рассчитывались кристаллохимические формулы минералов по катионному методу. Оливины рассчитывались на 3 катиона, пироксены — на 4. Во всех образцах обнаруженные фазы снимались минимум в трех точках (обычно больше). Если позволил размер, определялись составы центра и краев кристаллов. Для ряда крупных кристаллов были сняты профили через минерал и прилегающие участки стекла.

Ошибки микрозондового анализа для Na, K, Mg составляют 3 отн.%, для Al, Si, Fe, Mg, Ti, Ca — 1–2 отн.% [14]. Таким образом, в наших высокомагнезиальных образцах ошибка в сумме окислов может достигать 2–2,5%. Поэтому мы использовали анализы с суммами в пределах 97,5–102,5%, если состав минерала хорошо рассчитывался на кристаллохимическую формулу.

Вопросы равновесности и кинетики

Проблема достижения равновесия — одна из критических в экспериментальном изучении минеральных равновесий. В наших опытах рост кристаллов из расплава по крайней мере частично происходит в условиях, далеких от равновесных. Методика двустадийного сжатия с додавливанием включает повышенные давления на 4–6 кбар при температуре опыта. Скорости додавливания при этом довольно высоки (1 кбар/мин), что может приводить к кристаллизации фаз с составами, далекими от равновесных. В опытах вблизи ликвидуса во время этой процедуры может пересекаться линия первичной кристаллизации, т.е. при додавливании из чистого расплава выпадают кристаллы ликвидусных минералов. По форме они в этом случае могут походить на закалочные кристаллы. В частности, при 20 кбар вблизи ликвидуса коматитового базальта обр. 1774 отмечается появление длиннопризматических футляровидных кристаллов ромбического пироксена. Состав этих кристаллов между тем свидетельствует об их равновесном характере.

Процесс установления равновесия между расплавом и кристаллами, выросшими в условиях быстрого повышения давления, контролируется диффузией компонентов в минералах и расплаве. Для достижения равновесия нужно проводить опыты с достаточно большими выдержками. Необходимое время экспериментов можно в принципе оценить, проводя серии кинетических опытов при одних и тех же условиях. Критериями достижения равновесия при этом могут служить 1) однородность состава фаз; 2) близость коэффициентов разделения различных элементов между минералами и расплавом к некоторым значениям, с достаточной достоверностью определенным в различных экспериментальных работах, (с этой целью были использованы коэффициенты распределения Fe и Mg между оливином и расплавом ($0,33 \pm 0,03$) и ортопироксеном и расплавом ($0,32 \pm 0,03$), слабо зависящие от T , P и состава расплава [28]; 3) монотонность изменения состава фаз в зависимости от температуры в области

без появления новых фаз при наличии анализов нескольких заведомо равновесных кристаллов.

В наших опытах задача достижения равновесия облегчается высокими температурами и наличием (почти всегда) большого количества расплава, диффузия компонентов в котором происходит значительно быстрее, чем в твердых фазах. Однако есть и отрицательный момент, связанный с нестабильностью работы термопар при высоких температурах, что значительно ограничивает максимальную длительность опыта.

В опытах при температуре более 1550°C , когда в равновесии с расплавом находится один оливин, выдержек 10–15 мин вполне достаточно для достижения равновесия (по крайней мере по Fe и Mg). Вообще в обр. 127 в области кристаллизации оливина проблем с равновесностью не возникает. Легкость Fe-Mg обмена приводит к образованию чрезвычайно однородных оливинов (за исключением краевых зон, что будет обсуждено в дальнейшем). Колебания составов от зерна к зерну и в пределах одного зерна, как правило, не превышают 0,01 по X_{Mg} . Несколько медленнее происходит обмен Ca между Ol и расплавом. В отношении этого элемента в наших опытах равновесие, видимо, не достигалось, на что указывает отсутствие корреляции кальциевости оливина с давлением, хотя такая зависимость должна существовать из-за высокого объемного эффекта реакции $\text{Ca}_2\text{SiO}_4^{\text{Ol}} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4^{\text{L}}$. Несколько хуже обстоит дело с пироксенами. При выдержках 1–2 ч и температурах 1300–1400 $^{\circ}\text{C}$ получены ортопироксены, однородные по Fe и Mg и по магнезиальности очень близкие к сосуществующим оливинам. Значительно больший разброс дают содержания Ca и Al. Известно, что пироксен, кристаллизующийся из переохлажденного расплава, может быть существенно более глиноземистым, чем равновесный [50]. В наших опытах особенно большой разброс дают содержания Al_2O_3 в *Orx*, так что в одном образце они могут изменяться от 2 до 6 мас.%. В большей степени это характерно для низкотемпературных опытов. Высокоглиноземистые пироксены, видимо, кристаллизовались в неравновесных условиях при подъеме давления. Наибольшая глиноземистость (до 8–10 мас.%) наблюдается у закалочных ортопироксенов. Для изучения кинетики кристаллизации была проведена серия опытов при $P = 10$ кбар, $T = 1375^{\circ}\text{C}$ с коматитовым базальтом обр. 1774 с разными выдержками (5, 15, 50 и 180 мин). Результаты этих опытов приведены в табл. 7. В 5-минутном опыте наблюдается наибольший разброс содержаний CaO и Al_2O_3 в *Orx*. Кроме того, очевидно, что в этом опыте кристаллизация вообще не кончилась. Об этом свидетельствует высокая магнезиальность расплава ($K_D^{\text{Ol-L}} = 0,45\text{--}0,51$) и явное преобладание Ol над *Orx*, в то время, как при больших выдержках количественные соотношения меняются на обратные. За время от 15 до 50 мин практически никаких изменений в составе фаз не происходит. Заметно увеличивается размер кристаллов, что весьма существенно для микронзондового анализа. Повышение выдержки до 3 ч приводит к увеличению магнезиальности всех фаз, что может быть следствием, с одной стороны, повышения реальной температуры опыта за счет термопарного дрейфа, с другой – потерей Fe за счет восстановления или диффузии по трещинам в платиновую ампулу. При этом уменьшение разброса кальциевости и глиноземистости ортопироксенов не наблюдается. Как показали опыты Е. Такахаши и И. Ку-

Т а б л и ц а 7

Результаты кинетических опытов с коматинитовым базальтом обр. 1774

Длительность, мин	1-35	1-36	1-30	1-37
	5	15	50	180
X_{Mg}^{Ol}	0,84–0,87	0,87	0,84–0,87	0,87–0,89
X_{Mg}^{Orx}	0,86–0,87	0,84–0,88	0,86–0,88	0,88–0,90
CaO в <i>Orx</i>	2,2–5,8	1,7–2,0	1,7–2,8	1,8–2,0
Al ₂ O ₃ в <i>Orx</i>	2,9–3,6	2,5–2,9	2,0–2,8	2,5–3,0
X_{Mg}^{Gl}	0,73–0,75	0,63–0,65	0,63–0,71	0,74–0,77
MgO в <i>Gl</i>	13,4–15,0	10,4–12,1	10,5–13,5	12,9–14,0
FeO в <i>Gl</i>	8,5–9,0	10,3–10,8	9,2–9,6	7,5–8,0
CaO в <i>Gl</i>	7,8–9,5	9,4–10,2	8,7–9,9	8,7–9,9
Al ₂ O ₃ в <i>Gl</i>	13,1–13,8	12,0–15,0	13,0–13,9	13,0–14,2
SiO ₂ в <i>Gl</i>	51,9–52,1	50,5–51,5	48,9–51,5	51,3–52,5
TiO ₂ в <i>Gl</i>	0,61–0,74	0,65–0,70	0,60–0,70	0,65–0,75

Примечание. Условия опытов: $P = 10$ кбар, $T = 1375^\circ\text{C}$. Количество и размеры фаз: 1-35 — много *Ol* мало *Orx*, фазы очень мелкие (5 мкм); 1-36 фазы очень мелкие (5 мкм); 1-30 много *Orx*, *Ol* — крупный (20–30 мкм), *Orx* — мелкий (10 мкм), идиоморфный, 1-37 кристаллы *Ol* — оплавлены, фазы крупные, преобладает *Orx* (*Ol* — не более 25% от кристаллов).

широ [75], равновесие *Orx*–расплав в отношении Ca и Al при подобных условиях не достигается даже при выдержках 24 ч, поэтому мы считали повышение времени опытов нецелесообразным и ограничились при $T > 1350^\circ\text{C}$ выдержками около 1 ч и при $T < 1350^\circ\text{C}$ — 2–3 ч, имея при этом в виду возможность наличия неравновесных высокоглиноземистых *Orx*.

В опытах с коматинитовыми базальтами обр. 95/265, 52 характерна высокая неоднородность состава *Orx* (в том числе и по X_{Mg}), свидетельствующая о явной неравновесности. Результаты опытов с *Orx* поэтому можно рассматривать, скорее, как качественные.

Наконец, в связи с кинетикой необходимо рассмотреть процессы, происходящие при закалке, что очень важно для определения состава расплава. Из высокомагнезиальных расплавов с низкой вязкостью и высокими коэффициентами диффузии кристаллизация идет очень легко, что приводит к заметному росту минералов в ходе даже очень быстрой закалки (100–200°С/сек).

Предотвратить рост закалочных фаз можно, увеличив скорость охлаждения образца. Однако в наших условиях существенно ускорить закалку не представляется возможным. Некоторое увеличение скорости остывания образца происходит при уменьшении размера нагревателя. Однако применение нагревателя с внутренним диаметром 5 мм (минимального, позволяющего использовать ампулы диаметром 3 мм) оказывается недостаточным для предотвращения роста закалочных фаз. Повышение

эффективности охлаждения при применении камер с отверстиями во внутренней поддержке твердосплавной втулки не привело к заметному увеличению скорости закалки. Поэтому нам почти всегда приходилось считаться с наличием в образце закалочных фаз.

Из расплава коматиита обр. 127 получить стекло не удастся вообще. При закалке надликвидусного расплава возникают пачки параллельных пластин *OI* в стекле, напоминающие структуру спинифекс (рис. 17). Интересно, что размеры закалочных кристаллов зависят от температуры опыта. В обр. 1-16 (1750°С — на 100° выше ликвидуса) закалочный оливин наблюдается оптически в виде очень тонкой штриховки. Толщина отдельных пластин менее 1 мкм, расстояние между ними примерно такое же. Обнаружить химическую неоднородность в таком образце не удастся, зондовые анализы очень близки к валовому составу обр. 127. В образцах, закаленных от температуры чуть выше ликвидусной, пластины *OI* хорошо различимы как в оптике, так и под зондом, их толщина достигает 3–5 мкм, промежутки между ними также значительно увеличиваются (см. рис. 17). Особенно легко идет рост закалочных фаз при наличии центров кристаллизации, т.е. в опытах ниже ликвидуса. Так, закалка надликвидусного расплава обр. 1774 позволяет получить светло-зеленое химически очень однородное стекло. В более низкотемпературных опытах наблюдается образование вокруг кристаллов закалочных зон, сложенных очень мелкими кристаллами *OI* и *Orx* со стеклом. При этом образование спинифексоподобных структур происходит только в зонах, лишенных равновесных кристаллов. Такие зоны легко образуются в верхней части образца в близликвидусных опытах с коматиитом обр. 127, благодаря гравитационному осаждению *OI*.

Съемка спинифексоподобного оливина на электронном зонде выявляет значительно большие в нем содержания Fe, Ca, Al, K по сравнению с равновесным оливином. Такой состав, возможно, является следствием большого количества микровключений стекла, не различимых оптически. Профилирование пластин показывает, что они зональны и обладают заметно более магнезиальными ядрами. На границе закалочный оливин—стекло в последнем наблюдается зона, обогащенная K, Ti, Na, Al, Ca, в меньшей степени — Si, и обедненная Mg (рис. 18). Такие же зоны наблюдаются и около равновесных *OI* и *Orx*. При этом в самих равновесных кристаллах в ряде случаев отмечается очень тонкая краевая зона с пониженной магнезиальностью. Эти данные указывают на изменение состава расплава вблизи кристаллов в ходе закалки. Интенсивность изменения концентраций элементов вблизи кристаллов и ширина диффузионно-закалочных зон в стекле зависит от температуры опытов (и следовательно, от состава расплава) (рис. 19). Наиболее мощные зоны (50–100 мкм) с резкими колебаниями состава стекла наблюдаются около кристаллов *OI* и *Orx* вблизи ликвидусов коматиита обр. 127 и коматиитового базальта 1774 (I-12). По мере снижения температуры эти зоны становятся более узкими, амплитуда изменения концентраций элементов вблизи кристаллов снижается. В обр. 1-39 ширина зон составляет 5–15 мкм, в обр. 1-42 (1280°С, 9% MgO) диффузионно-закалочные зоны не развиты вовсе.

Поведение элементов при этом также различно, что связано с разными

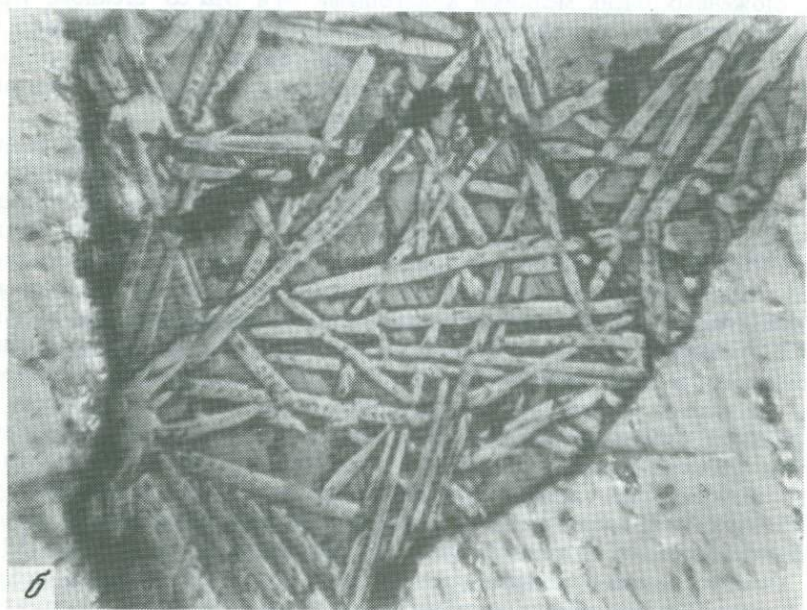
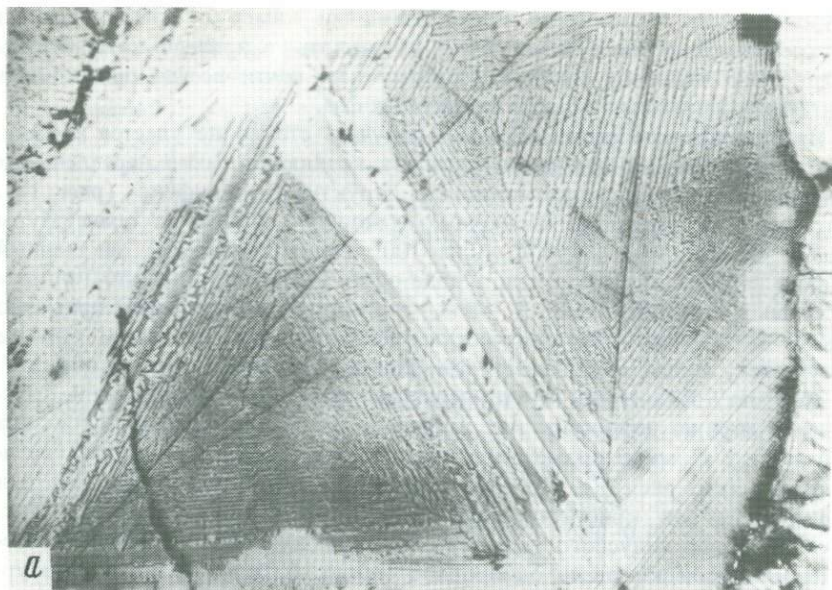


Рис. 17. Форма закалочных кристаллов оливина в опытах с коматиитом обр. 127
а — опыт 1-15: $P = 18$ кбар, $T = 1700^{\circ}\text{C}$ (на 10°C выше ликвидуса); *б* — опыт 1-27:
 $P = 9$ кбар, $T = 1600^{\circ}\text{C}$ (на 10°C ниже ликвидуса); отраженный свет, увел. 240

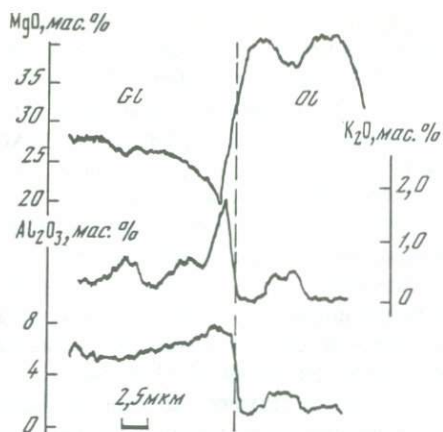


Рис. 18. Микрозондовый профиль через закалочный кристалл оливина и прилегающий участок стекла (оп. 1-15)

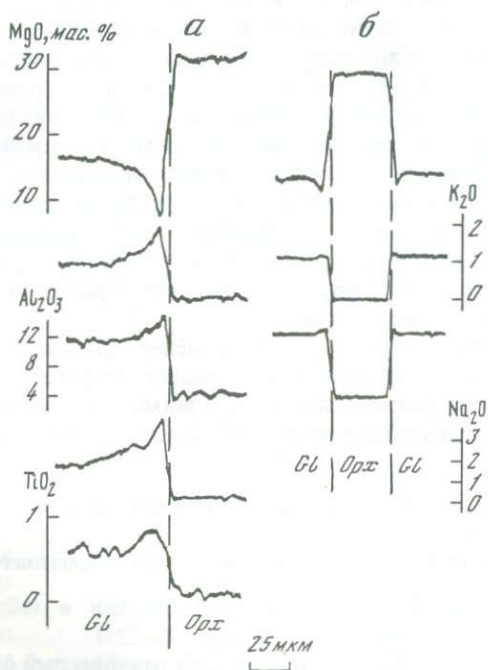


Рис. 19. Влияние температуры и состава расплава на характер закалочных зон вокруг кристаллов ортопироксена в опытах с коматиитовым базальтом обр. 1774 при давлении 10 кбар

а — оп. 1-12: 15% MgO, $T = 1525^{\circ}\text{C}$; б — оп. 1-39: 12% MgO, $T = 1355^{\circ}\text{C}$

коэффициентами диффузии в силикатных расплавах. Наиболее широкие зоны с градиентами концентраций характерны для легкоподвижных элементов — Na, Mg, наиболее узкие — для Ti, Al (рис. 19). В высокомагнезиальных стеклах даже в оптически однородных участках проявляется химическая неоднородность, выражающаяся в асинхронном изменении содержаний K и Mg в масштабе 10 мкм, что, очевидно, связано с образованием зародышей кристаллов оливина.

Таким образом, детальные микронзондовые исследования обнаруживают резкую неоднородность материала, полученного при закалке расплава. Учитывая большую ширину диффузионно-закалочных зон вокруг кристаллов, а также неоднородность участков чистого стекла, можно с уверенностью утверждать, что в опытах с высокомагнезиальными жидкостями (во всяком случае, при содержании MgO > 20 мас. %) ни один микронзондовый анализ не может достаточно хорошо представлять состав расплава. Это отмечалось многими исследователями, имеющими дело с ультраосновными расплавами. Состав стекол может быть тождествен составу расплава в том случае, если не происходит рост закалочных фаз из чистой жидкости без центров кристаллизации (как в расплаве коматиитового базальта обр. 1774). Однако склонность к образованию закалочно-диффузионных зон вокруг равновесных кристаллов сохраняется до содержаний MgO около 10 мас. %, что требует большой осмотрительности при анализе стекол. Достаточно представительными могут быть анализы чистых участков стекол на расстоянии не менее 20 мкм от ближайших кристаллов. Особенно надежными получаются значения содержаний Ti, поскольку для него меньше вероятность попадания в зону закалочного обогащения (она наиболее узкая). Поэтому рассчитанные по содержаниям Ti в стеклах степени кристаллизации хорошо согласуются с расчетами баланса масс, хотя в отношении других элементов анализы стекол могут быть весьма далеки от состава расплава.

При содержаниях MgO в расплаве менее 10 мас. % составы стекол достаточно близко аппроксимируют состав жидкости, что подтверждается близкими к равновесным значениями коэффициентов распределения Fe и Mg и хорошей сходимостью с балансовыми расчетами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Порядок кристаллизации расплавов пород коматиитовой серии

Фазовый состав продуктов опытов приведен в табл. 8, близиквидусные части фазовых диаграмм — на рис. 20–22.

Коматиит обр. 127. При 20 кбар первый равновесный оливин обнаружен в оп. 1-19 при $T = 1685^\circ\text{C}$. Количество этого оливина, представленного крупными (до 20 мкм) идиоморфными короткопризматическими кристаллами очень невелико — 2–3 зерна в микронзондовом препарате. Появление идиоморфных кристаллов оливина в оп. 1-15 при $T = 1700^\circ\text{C}$ — следствие контакта образца с платиной из-за значительной деформации ампулы. Диффузия Fe из образца в Pt привела к изменению состава расплава и ранней кристаллизации высокомагнезиального ($X_{\text{Mg}} = 0,97$) оливина. При 10 кбар кристаллизация также начинается с *O1* между

Таблица 8

Условия и результаты опытов по кристаллизации расплавов пород коматитовой серии

№ опыта	T, °C	P, кбар	Длительность, мин	Продукты опыта*
1	2	3	4	5
Обр. 127				
1-16	1750	18	5	Gl
1-15	1700	18	10	$Gl + Ol$
1-18	1700	18	10	Gl
1-19	1685	18	15	$Gl + Ol$
1-22	1665	19	15	$Gl + \underline{Ol} + Me$
1-21	1655	19	15	$Gl + \underline{Ol} + Me$
1-20	1640	19	20	$Gl + \underline{Ol}$
1-14	1615	19	15	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + \underline{Me}$
1-44	1615	19	20	$Gl + \underline{Opx}$
1-45	1600	19	20	$Gl + \underline{Ol}$
1-26	1610	9	35	Gl
1-27	1600	9	35	$Gl + \underline{Ol}$
1-25	1580	9	30	$Gl + \underline{Ol}$
1-24	1560	10	35	$Gl + \underline{Ol}$
1-23	1540	10	30	$Gl + \underline{Ol} + Me$
1-28	1525	10	30	$Gl + \underline{Ol} + Me$
1-32	1500	10	30	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + Me$
1-46	1480	10	60	$Gl + \underline{Ol}$
1-49	1465	10	60	$Gl + \underline{Ol}$
1-50	1450	10	60	$Gl + \underline{Ol} + \underline{Opx}$
1-51	1425	10	60	$Gl + Ol + \underline{Opx}$
Обр. 1774				
1-5	1620	19	20	Gl
1-6	1580	19	30	\underline{Gl}
1-1	1570	19	15	Gl
1-7	1570	19	30	Gl
1-8	1560	19	30	Gl
1-3	1555	19	30	Gl
1-10	1545	19	30	Gl
1-11	1535	19	30	Gl
1-2	1525	20	40	$Gl + \underline{Opx}$
1-12	1525	19	30	$\underline{Gl} + \underline{Opx}^*$
1-13	1505	19	30	$\underline{Gl} + \underline{Opx}$
1-29	1425	10	40	\underline{Gl}
1-31	1405	10	50	$\underline{Gl} + \underline{Ol}$
1-33	1395	10	50	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + \underline{Opx}$
1-34	1385	10	50	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + \underline{Opx}$
1-35	1375	10	5	$Gl + Ol + \underline{Opx} + Me^{**}$
1-36	1378	10	15	$Gl + Ol + \underline{Opx} + Me^{**}$
1-30	1375	10	50	$Gl + \underline{Ol} + \underline{Opx} + Me^{**}$
1-37	1375***	10	180	$Gl + Ol + \underline{Opx} + Mz^{**}$
1-39	1355	10	120	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + \underline{Opx}$
1-41	1345	10	120	$\underline{Gl} + \underline{Ol} + \underline{Opx}$

Таблица 8 (окончание)

1	2	3	4	5
1-40	1325	10	120	$\frac{Gl + Ol + Opx}{}$
1-42	1305	10	120	$\frac{Gl + Ol + Opx}{}$
1-43	1280	10	120	$\frac{Gl + Ol + Opx}{}$
1-47	1270	10	120	$\frac{Gl + Opx}{}$
1-48	1250	10	120	$\frac{Gl + Ol + Opx + Cpx}{}$
ЛКА-14	1575	25	60	$\frac{Gl}{}$
ЛКА-13	1565	25	60	$\frac{Gl + Pyg + Me}{}$
ЛКА-11	1525	25	60	$\frac{Gl + Opx + Pyg}{}$
Обр. 95/265				
1-64	1535	19	45	$\frac{Gl}{}$
1-63	1525	19	50	$\frac{Gl}{}$
1-62	1505	19	60	$\frac{Gl + Cpx}{}$
1-60	1485	19	50	$\frac{Gl + Cpx + Me}{}$
1-59	1465	20	60	$\frac{Gl + Cpx}{}$
1-58	1445	20	60	$\frac{Gl + Cpx}{}$
1-56	1425	20	60	$\frac{Gl + Cpx}{}$
1-65	1345	10	120	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
1-61	1325	10	120	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
1-55	1305	10	180	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
1-54	1285	10	185	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
1-53	1265	10	130	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
1-52	1225	10	170	$\frac{Gl + Cpx + Ol}{}$
Обр. 52				
1-70	1380	10	60	$\frac{Gl + Opx}{}$
1-71	1370	10	60	$\frac{Gl + Opx + Cpx}{}$
1-68	1345	10	60	$\frac{Gl + Pyg}{}$
1-66	1325	10	65	$\frac{Gl + Opx + Cpx}{}$
1-67	1305	10	65	$\frac{Gl + Pyg}{}$
1-69	1285	10	120	$\frac{Gl + Opx + Cpx}{}$

* Микрозондовые анализы подчеркнутых фаз – в табл. 9, 10.

** Особенности составов фаз кинетических опытов – в табл. 7.

*** 1375° – температура начала опыта (образец закален при температуре около 1400°С (см. текст).

1600 и 1610°С (оп. 1-26, 1-27). Оливин кристаллизуется всегда в виде правильных, изометричных кристаллов размером 5–20 мкм. При снижении температуры в существенно раскристаллизованных образцах появляется *Opx* (при 20 кбар $T = 1620^\circ\text{C}$ при степени кристаллизации 0,4, при 10 кбар $T = 1450^\circ\text{C}$, степень кристаллизации – 0,65). Ромбический пироксен кристаллизуется в виде удлиненных призм размером 10–15 мкм.

Во всех опытах вблизи ликвидуса расплава коматита обр. 127 отмечается интенсивный рост закалочного оливина, образующего спинифексоподобную структуру. В опытах с температурой ниже ликвидусной отме-

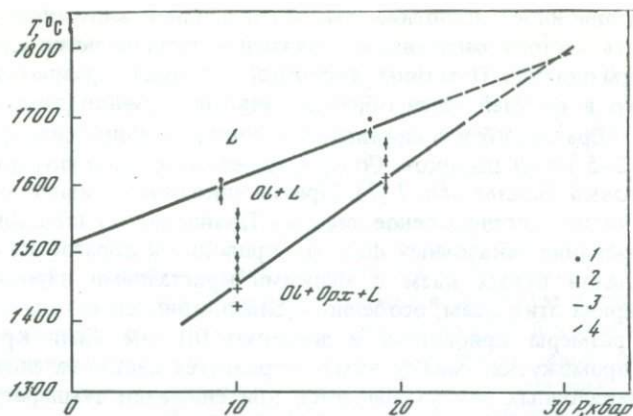


Рис. 20. Близиквидусная часть фазовой диаграммы коматита обр. 127

Фазы, обнаруженные в опыте: 1 — стекло (с закалочными кристаллами); 2 — оливин; 3 — ромбический пироксен; 4 — моноклинный пироксен

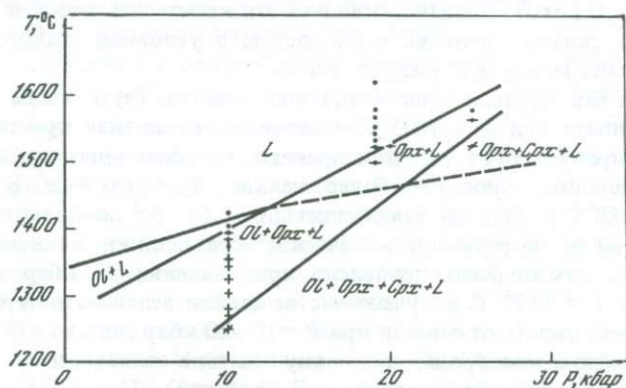


Рис. 21. P-T диаграмма кристаллизации коматитового базальта обр. 1774

Условные обозначения см. рис. 20

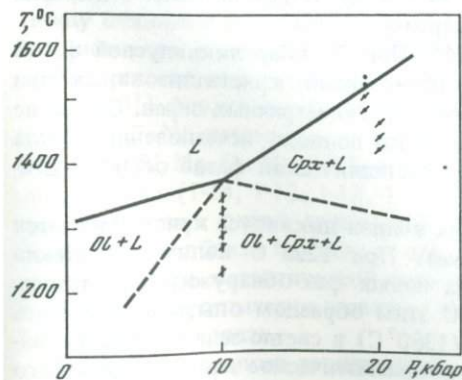


Рис. 22. Близиквидусная часть фазовой диаграммы коматитового базальта обр. 95/265

Условные обозначения см. рис. 20

чается гравитационное расслоение, так что в верхней части образца образуется область чистого расплава, а в нижней — скапливаются идиоморфные кристаллы оливина. Пластины закалочного оливина образуются в этом случае только в верхней части образца, лишенной равновесных кристаллов. Во всех образцах вблизи ликвидуса отмечена металлическая фаза в виде мелких (2–5 мкм) шариков. Содержание ее может достигать до 1 об. %.

Коматиитовый базальт обр. 1774. При закалке опытов выше ликвидуса образуется чистое светло-зеленое стекло. Появление кристаллов стимулирует образование закалочных фаз, что приводит к образованию вокруг зерен минералов бурых каем с мелкими кристаллами пироксена или оливина. Ширина этих каем, особенно в близкиликвидусных опытах, может превышать размеры кристаллов и достигает 0,1 мм. Если кристаллов немного, в промежутках между ними сохраняется светло-зеленое стекло. Мощность закалочных зон уменьшается при снижении температуры, и в опытах ниже 1300°С (10 кбар) их практически нет.

При 20 кбар первым из расплава (1525°С) выпадает ортопироксен, образующий длиннопризматические кристаллы (длиной до 0,5–0,8 мм при толщине 0,1 мм). Вблизи ликвидуса эти кристаллы зачастую футляровидные, что связано, видимо, с их ростом в условиях резкого пересыщения расплава за счет подъема давления.

При 10 кбар первым кристаллизуется оливин (чуть выше 1405°С). Но уже в опыте при $T = 1395^\circ\text{C}$ отмечается совместная кристаллизация *O1* и *Orx*. Пироксен образует, как правило, крупные идиоморфные удлиненные кристаллы, оливин — более мелкие, изометричные. В оп. 1-48 при $T = 1250^\circ\text{C}$ и степени кристаллизации 0,65–0,7 появляются мелкие (менее 10 мкм) короткопризматические кристаллики клинопироксена.

Несколько опытов было проведено при давлении 25 кбар в солевой ячейке. При $T = 1575^\circ\text{C}$ получено чистое стекло зеленовато-бурого цвета (отличие цвета стекла от опытов при $P = 10\text{--}20$ кбар связано с более высоким потенциалом кислорода, поскольку опыты в солевых ячейках проводились в Pt-ампулах, футурованных W фольгой). При 1565°С отмечен ортопироксен при 1525°С — два пироксена. Однако необходимо отметить, что достоверность результатов опытов при 25 кбар ниже, чем при 20 и 10 кбар, вследствие большей неопределенности в измерении температуры в солевых ячейках выше 1200°С ($\pm 25^\circ$). Тем не менее эти опыты могут несколько дополнить общую картину.

Коматиитовый базальт обр. 95/265. При 20 кбар ликвидусной фазой является моноклинный пироксен, начинающий кристаллизоваться при 1505°С в виде крупных (до 0,3 мм) субизометричных зерен. Снижение температуры до 1425°С приводит к почти полному исчезновению стекла (менее 15%), однако единственной кристаллической фазой остается клинопироксен.

В опытах при 10 кбар из расплава вблизи ликвидуса кристаллизуются совместно *O1* и *Srx* (1345°С и ниже). При 1225°С количество стекла снижается до 10%, однако никаких новых фаз обнаружить не удалось.

Коматиитовый базальт обр. 52. С этим образцом опыты проводились только при 10 кбар. В оп. 1-70 (1380°С) в светло-зеленом стекле найдено одно крупное (0,05 мм) короткопризматическое зерно ромбического пироксена. Снижение температуры до 1370°С приводит к появлению еще

и моноклинного пироксена. Кристаллизация двух пироксенов прослежена до 1285°С, когда количество стекла не превышает 30%. Клинопироксен образует более крупные, но менее идиоморфные короткопризматические кристаллы. Ортопироксен, как правило, мельче, более удлиненный и идиоморфный. В двух образцах (1-67, 1-68) пироксен только один — мелкие (5–10 мкм) кристаллы пижонита.

Составы кристаллических фаз

Химические составы и кристаллохимические формулы минералов приведены в табл. 9. Каждый минерал снимался минимум в трех точках, в ряде случаев производились замеры составов центров и краев кристаллов. Для высокотемпературных опытов, отличающихся высокой степенью однородности кристаллических фаз, приводятся средние составы по нескольким замерам. В случае, когда разброс значительный (более 0,02 в X_{Mg} и более 0,5 мас. % Al_2O_3 и CaO в *Orx*) приводятся составы крайние и усредненные. Моноклинные пироксены и пижониты, как правило, более неоднородны и представлены в табл. 9 несколькими замерами.

В обр. 127 ликвидусная фаза — оливин. Наиболее высокотемпературный оливин имеет магнезиальность 0,95. Это дает в сопоставлении с валовым составом $K_D^{Ol-L} = 0,32$, что хорошо согласуется с литературными данными. По мере уменьшения температуры магнезиальность оливина падает и к моменту появления *Orx* равна 0,90 при 10 кбар, 1450°С и 0,92 при 20 кбар, 1600°С. Оливины содержат 0,2–0,45 мас.% CaO, причем корреляция содержания CaO с *P* и *T* отсутствует. Это может быть следствием неравновесности оливина с расплавом в отношении Ca, либо — недостаточной точности микронзондового анализа при малых количествах элемента.

Содержание Al_2O_3 в оливинах довольно высокое (0,1–0,2 мас.%) и подтверждается измерениями на разных зондах с различным режимом съемки. Концентрация MnO в оливине несколько ниже, чем в расплаве, и составляет 0,2–0,25 мас.%. Изучение на микронзонде "Cameca" MS-46 оливина из оп. 1-14 (1615°С, 20 кбар) показывает содержание Cr_2O_3 — 0,15 мас. % и практически полное отсутствие Ni. Отсутствие Ni в оливине, несмотря на его значительное содержание в валовом составе породы (0,2 мас. %) и высокое значение коэффициента разделения Ni между оливином и расплавом [22], — следствие очень низкого потенциала кислорода в опытах, приведшего к полному восстановлению Ni^{2+} до Ni^0 (низкие концентрации Ni в *Ol* отмечались также в опытах Д. Грина и др. [43]). Анализ металлической фазы в обр. 1-14 показал, что она представлена Fe-Ni сплавом с содержанием Ni 17 мас. % и очень небольшой примесью Si, Mg, Ca, Mn, Al. Вообще во всех образцах, изученных на микронзонде MS-46 (1-14, 1-12, 1-13, 1-17 и 1-9) съемка на Ni не дала никаких результатов ни в одной силикатной фазе. Все эти опыты проведены при 10 и 20 кбар вблизи ликвидуса обр. 1774, 127. Отсутствие Ni указывает на устойчивость металлической фазы в этих условиях, что не всегда может быть выявлено оптически в связи с легкостью гравитационного осаждения металлических капель.

В обр. 1-27, помимо равновесного, проанализирован закалочный оливин, образующий подобие структуры спинифекс. Он характеризуется большей

Таблица 9
Химические анализы и кристаллохимические формулы минералов
из экспериментов

Компо- ненты	1-22	1-21	1-20	1-14		1-44	1-45	1-27
	OI(2)	OI(2)	OI(3)	OI(4)	Me*	Opх(2)	OI(9)	OI(2)
SiO ₂ , мас. %	42,2	41,8	42,3	40,5	0,45	54,7	39,8	41,4
Al ₂ O ₃	0,49	0,58	0,23	0,16	0,11	4,25	0,14	0,34
FeO	5,24	7,30	7,54	6,69	78,7	8,66	7,59	4,96
MgO	51,7	50,0	49,2	52,0	0,50	29,0	51,7	52,8
MnO	0,06	0,07	0,04	0,19	0,13	0,23	0,22	0,21
CaO	0,31	0,25	0,65	0,29	0,16	2,72	0,55	0,21
K ₂ O	—	—	0,04	—	—	0,03	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	0,18	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	0,23	—	0,08
NiO	—	—	—	0,00	16,96	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0,17	0,05	—	—	—
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	97,06	100,0	100,0	100,0
Si	1,015	1,017	1,033	0,978	0,009	1,922	0,963	0,982
Al	0,014	0,016	0,007	0,004	0,002	0,175	0,004	0,010
Fe	0,106	0,149	0,154	0,135	0,807	0,253	0,153	0,098
Mg	1,854	1,811	1,785	1,871	0,012	1,518	1,861	1,868
Mn	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,006	0,004	0,004
Ca	0,009	0,006	0,018	0,007	0,002	0,103	0,015	0,006
K	—	—	0,001	—	(Ni 0,166)	0,002	—	—
Na	—	—	—	—	(Cr 0,0006)	0,013	—	—
Ti	—	—	—	—	—	0,006	—	0,001
O	4,021	4,025	4,035	3,979	—	6,006	3,965	3,958
X _{Mg}	0,946	0,924	0,921	0,933	—	0,857	0,924	0,950

Компо- ненты	1-25	1-24	1-23	1-28	1-32	1-46	1-49	1-50
	OI(3)	OI(2)	OI(3)	OI(3)	OI(4)	OI(4)	OI(5)	OI(2)
SiO ₂ , мас. %	41,0	40,3	43,2	42,3	42,5	39,2	41,6	41,9
Al ₂ O ₃	0,24	0,24	0,16	0,08	0,19	0,37	0,36	0,08
FeO	6,20	7,26	7,45	7,52	8,05	6,79	8,08	9,68
MgO	52,0	51,6	48,7	49,6	48,8	53,1	49,3	47,8
MnO	0,18	0,26	0,11	0,16	0,17	0,19	0,13	0,16
CaO	0,35	0,30	0,38	0,34	0,29	0,35	0,53	0,38
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	0,03	0,04	—	—	—	—	—	—
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Si	0,986	0,971	1,023	1,031	1,039	0,939	1,015	1,031
Al	0,007	0,007	0,006	0,003	0,006	0,011	0,010	0,003
Fe	0,125	0,147	0,151	0,154	0,165	0,137	0,164	0,198
Mg	1,869	1,859	1,754	1,801	1,779	1,897	1,793	1,754
Mn	0,004	0,006	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
Ca	0,009	0,007	0,010	0,006	0,007	0,009	0,015	0,010

Таблица 9 (продолжение)

Компо- ненты	1-25	1-24	1-23	1-28	1-32	1-46	1-49	1-50
	ОI(3)	ОI(2)	ОI(3)	ОI(3)	ОI(4)	ОI(4)	ОI(5)	ОI(2)
K	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	0,001	-	-	-	-	-	-
O	3,990	3,974	3,974	4,034	4,042	3,943	4,020	4,032
X _{Mg}	0,937	0,927	0,921	0,921	0,915	0,933	0,916	0,898

Компо- ненты	1-50	1-12	1-13	1-31	1-33			
	Орх (2)	Орх (5)	Орх(2)	ОI(p)**	ОI (p)	Орх(3)	Орх	Орх
SiO ₂ , мас.%	55,1	56,3	57,2	40,8	40,4	55,7	55,5	56,8
Al ₂ O ₃	2,72	4,30	2,22	-	-	2,06	1,95	2,28
FeO	6,82	6,37	6,43	10,15	10,22	6,58	6,68	6,54
MgO	33,1	30,5	31,9	49,0	49,0	33,6	34,5	32,7
MnO	0,21	0,18	0,15	0,20	0,20	0,14	0,15	0,10
CaO	2,05	1,72	1,77	0,20	0,20	1,83	1,41	2,69
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,02	0,18
Na ₂ O	-	0,07	-	-	-	0,03	0,04	0,23
TiO ₂	-	0,09	-	-	-	0,06	0,08	0,02
NiO	-	0,00	0,00	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,47	0,33	-	-	-	-	-
Σ	100,0	100,0	100,0	100,35	100,02	100,0	100,33	101,54
Si	1,904	1,967	1,992	0,997	0,990	1,923	1,905	1,936
Al	0,110	0,178	0,092	-	-	0,083	0,078	0,092
Fe	0,197	0,187	0,188	0,207	0,209	0,189	0,192	0,186
Mg	1,705	1,590	1,657	1,786	1,791	1,728	1,765	1,662
Mn	0,006	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,002
Ca	0,077	0,005	0,067	0,006	0,006	0,069	0,052	0,098
K	-	-	-	-	-	-	-	0,008
Na	-	0,004	-	-	-	0,002	0,002	0,014
Ti	-	0,002	-	-	-	0,002	0,002	-
O	5,958	6,055	6,038	3,997	3,990	5,966	5,945	5,969
X _{Mg}	0,896	0,894	0,898	0,896	0,895	0,901	0,902	0,899

Компо- ненты	1-34		1-30		1-39			
	Орх	ОI (p)	ОI	Орх	ОI	ОI	ОI (2)	Орх
SiO ₂ , мас.%	57,3	40,6	39,8	55,2	39,2	39,1	38,7	55,5
Al ₂ O ₃	2,50	-	0,13	2,09	0,09	0,03	0,06	3,67
FeO	7,05	10,86	12,34	7,06	12,49	14,02	13,11	7,19
MgO	31,0	48,3	48,2	30,0	50,1	46,0	47,6	30,8
MnO	0,15	0,20	0,30	0,18	0,14	0,27	0,20	0,14
CaO	2,05	0,25	0,23	1,70	0,28	0,26	0,27	3,28
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Na ₂ O	0,03	-	0,01	0,07	-	-	-	0,09

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Компо- ненты	1-34		1-30		1-39			
	Орх	ОI(p)	ОI	Орх	ОI	ОI	ОI(2)	Орх
TiO ₂	0,12	—	0,03	0,17	0,05	0,04	—	0,11
Σ	100,20	100,21	101,04	96,47	102,35	99,72	100,0	100,79
Si	1,996	0,998	0,973	1,999	0,942	0,979	0,960	1,917
Al	0,103	—	0,004	0,089	0,003	0,001	0,001	0,150
Fe	0,205	0,223	0,252	0,214	0,251	0,293	0,272	0,208
Mg	1,609	1,769	1,758	1,617	1,795	1,715	1,754	1,585
Mn	0,004	0,004	0,006	0,006	0,003	0,006	0,004	0,009
Ca	0,077	0,006	0,006	0,066	0,007	0,007	0,007	0,122
K	—	—	—	—	—	—	—	0,000
Na	0,002	—	—	0,005	—	—	—	0,006
Ti	0,004	—	0,001	0,005	0,001	—	—	0,003
O	6,051	3,998	3,976	6,047	3,947	3,981	3,959	5,992
X _{Mg}	0,887	0,888	0,874	0,883	0,877	0,854	0,866	0,884

Компо- ненты	1-39		1-41					
	Орх	Орх(3)	ОI	ОI	ОI(3)	Орх	Орх	Орх(4)
SiO ₂ , мас.%	55,0	55,5	39,4	39,6	39,2	54,6	54,3	54,5
Al ₂ O ₃	3,56	3,50	0,03	0,14	0,08	3,31	6,84	4,96
FeO	7,61	7,47	14,49	13,06	13,70	8,17	7,92	8,10
MgO	29,8	30,5	46,5	47,8	46,4	30,1	28,5	29,7
MnO	0,22	0,27	0,49	0,16	0,27	0,22	0,16	0,18
CaO	2,34	2,55	0,29	0,46	0,35	2,34	2,51	2,34
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,04	0,01	—
Na ₂ O	0,06	0,10	—	—	—	0,11	0,02	0,01
TiO ₂	0,07	0,11	0,08	0,07	—	0,13	0,39	0,21
Σ	98,66	100,0	101,28	101,29	100,0	99,02	100,65	100,0
Si	1,950	1,939	0,973	0,969	0,974	1,929	1,895	1,908
Al	0,149	0,147	0,001	0,004	0,003	0,138	0,281	0,204
Fe	0,226	0,218	0,299	0,267	0,285	0,242	0,231	0,236
Mg	1,575	1,584	1,711	1,745	1,719	1,584	1,482	1,552
Mn	0,007	0,008	0,010	0,003	0,006	0,007	0,005	0,006
Ca	0,089	0,094	0,008	0,012	0,009	0,089	0,094	0,086
K	—	—	—	—	—	0,002	0,000	—
Na	0,004	0,006	—	—	—	0,007	0,001	—
Ti	0,002	0,002	0,001	0,001	—	0,003	0,010	0,006
O	6,027	6,010	3,978	3,973	3,980	5,998	6,044	6,014
X _{Mg}	0,875	0,879	0,851	0,867	0,858	0,868	0,865	0,868

Компо- ненты	1-40		1-42		1-43			
	ОI (2)	Орх (4)	ОI	Орх	ОI	Орх	Орх	Орх (4)
SiO ₂ , мас.%	39,0	54,3	39,2	54,3	38,0	52,0	52,1	51,9
Al ₂ O ₃	0,03	5,25	0,14	4,26	0,65	2,68	8,54	4,84
FeO	14,30	8,50	15,11	8,98	15,98	9,30	8,38	8,90
MgO	45,9	24,9	44,7	28,9	45,5	30,6	28,7	29,6

Таблица 9 (продолжение)

Компоненты	1-40		1-42		1-43			
	ОИ(2)	Орх(4)	ОИ	Орх	ОИ	Орх	Орх	Орх(4)
MnO	0,48	0,24	0,26	0,32	0,37	0,23	0,23	0,23
CaO	0,29	6,12	0,35	2,64	0,28	5,53	2,59	4,03
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,03	0,01	—
Na ₂ O	—	0,35	—	0,01	—	0,22	0,16	0,21
TiO ₂	—	0,34	0,03	0,19	—	0,11	0,56	0,29
Σ	100,0	100,0	99,79	99,60	100,78	100,70	101,27	100,0
Si	0,971	1,937	0,986	1,920	0,935	1,807	1,800	1,816
Al	0,002	0,221	0,004	0,178	0,019	0,110	0,348	0,200
Fe	0,299	0,253	0,318	0,266	0,329	0,270	0,242	0,261
Mg	1,710	1,318	1,674	1,521	1,669	1,581	1,481	1,543
Mn	0,011	0,006	0,006	0,010	0,008	0,007	0,007	0,006
Ca	0,008	0,234	0,009	0,100	0,026	0,206	0,096	0,151
K	—	—	—	—	—	0,002	0,000	—
Na	—	0,024	—	0,001	—	0,015	0,011	0,015
Ti	—	0,009	0,001	0,005	—	0,003	0,015	0,008
O	3,973	6,047	3,985	6,015	3,931	5,858	5,984	5,917
X _{Mg}	0,851	0,839	0,840	0,851	0,835	0,854	0,859	0,856

Компоненты	1-47	1-48						ЛКА-13
	Орх(4)	ОИ(3)	Орх	Орх	Орх(3)	Срх	Срх	Рх
SiO ₂ , мас.%	57,1	39,8	53,3	53,3	53,2	50,1	49,5	53,0
Al ₂ O ₃	1,90	0,08	2,41	4,22	4,46	6,15	6,41	4,93
FeO	6,37	15,50	12,28	10,78	11,26	8,84	8,82	7,50
MgO	32,7	43,9	26,0	27,2	26,5	17,98	13,82	24,4
MnO	0,15	0,30	0,13	0,17	0,18	0,19	0,25	0,17
CaO	1,63	0,42	4,91	3,60	4,01	15,89	19,72	8,97
K ₂ O	—	—	0,02	0,07	—	0,07	0,05	0,05
Na ₂ O	0,06	—	0,24	0,20	0,19	0,43	0,28	1,19
TiO ₂	0,09	—	0,11	0,22	0,20	0,41	0,70	0,14
Σ	100,0	100,0	99,40	99,76	100,0	100,06	99,55	100,35
Si	1,976	1,003	1,919	1,894	1,891	1,822	1,842	1,865
Al	0,079	0,03	0,102	0,177	0,188	0,264	0,281	0,205
Fe	0,185	0,327	0,370	0,321	0,335	0,269	0,275	0,221
Mg	1,687	1,649	1,394	1,443	1,404	0,975	0,766	1,279
Mn	0,004	0,006	0,004	0,005	0,006	0,006	0,008	0,005
Ca	0,060	0,012	0,189	0,137	0,154	0,619	0,786	0,338
K	—	—	0,001	0,003	—	0,003	0,003	0,002
Na	0,004	—	0,017	0,014	0,013	0,031	0,020	0,081
Ti	0,002	—	0,003	0,006	0,006	0,011	0,020	0,004
O	6,014	4,005	5,963	5,980	6,163	5,948	5,992	5,930
X _{Mg}	0,901	0,835	0,790	0,818	0,807	0,784	0,736	0,853

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Компо- ненты	ЛКА-11			1-62		1-60		1-59
	Орх	Руг	Руг	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх
SiO ₂ , мас.%	55,0	54,8	54,0	54,4	53,3	54,8	53,9	50,2
Al ₂ O ₃	4,55	5,37	5,75	5,23	5,10	2,59	4,48	10,75
FeO	8,36	8,24	4,48	7,44	6,37	7,32	6,54	10,34
MgO	28,0	24,4	21,3	19,7	22,2	25,4	22,4	14,97
MnO	0,07	0,12	0,14	0,20	0,29	0,41	0,33	0,43
CaO	1,45	7,28	7,08	13,05	11,76	10,11	11,23	11,71
K ₂ O	—	0,05	0,14	—	—	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O	0,15	1,09	1,16	1,00	0,96	0,69	0,66	1,23
TiO ₂	0,12	0,08	0,24	0,14	0,14	0,05	0,11	0,54
Σ	99,70	101,43	98,29	101,16	100,12	101,38	99,66	100,18
Si	1,980	1,916	1,966	1,937	1,931	1,916	1,930	1,834
Al	0,193	0,221	0,247	0,220	0,210	0,107	0,189	0,463
Fe	0,252	0,241	0,258	0,227	0,186	0,214	0,196	0,316
Mg	1,503	1,269	1,154	1,044	1,157	1,323	1,194	0,814
Mn	0,002	0,004	0,004	0,006	0,008	0,012	0,010	0,013
Ca	0,056	0,272	0,276	0,498	0,440	0,379	0,431	0,458
K	—	0,02	0,007	—	—	—	—	—
Na	0,010	0,074	0,082	0,069	0,065	0,047	0,046	0,087
Ti	0,003	0,002	0,007	0,004	0,004	0,001	0,003	0,015
O	6,074	5,992	6,053	6,017	6,009	5,946	6,004	6,037
X _{Mg}	0,857	0,840	0,817	0,825	0,861	0,861	0,859	0,721

Компо- ненты	1-59	1-58			1-56		1-65	
	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх
SiO ₂ , мас.%	53,5	51,8	52,6	52,2	51,6	52,5	51,9	51,5
Al ₂ O ₃	5,17	5,97	3,16	7,86	6,38	5,67	4,79	4,06
FeO	7,48	8,98	9,02	9,33	7,97	9,49	7,48	7,50
MgO	20,7	18,33	18,53	15,75	18,21	19,58	21,0	21,5
MnO	0,54	0,35	0,41	0,32	0,24	0,40	0,38	0,36
CaO	12,51	12,99	13,06	13,75	14,06	12,15	13,20	14,42
K ₂ O	—	—	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01
Na ₂ O	1,03	1,35	0,99	1,38	1,06	0,85	0,55	0,43
TiO ₂	0,07	0,20	0,11	0,24	0,28	0,16	0,28	0,21
Σ	101,00	99,97	97,89	100,85	99,83	100,84	99,62	99,99
Si	1,902	1,871	1,951	1,888	1,869	1,885	1,871	1,850
Al	0,216	0,254	0,138	0,335	0,272	0,240	0,203	0,172
Fe	0,222	0,271	0,280	0,282	0,241	0,285	0,226	0,225
Mg	1,094	0,987	1,024	0,848	0,982	1,047	1,131	1,150
Mn	0,016	0,011	0,012	0,009	0,007	0,012	0,012	0,011
Ca	0,476	0,503	0,519	0,533	0,545	0,467	0,510	0,555
K	—	—	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000
Na	0,071	0,095	0,071	0,097	0,074	0,059	0,038	0,030
Ti	0,002	0,005	0,003	0,007	0,008	0,004	0,008	0,006
O	5,976	5,954	5,986	6,014	5,975	5,979	5,962	5,926
X _{Mg}	0,831	0,784	0,785	0,751	0,803	0,786	0,834	0,836

Таблица 9 (продолжение)

Компо- ненты	1-65	1-61			1-55		1-54	
	<i>Pl</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>OI</i> (3)	<i>Cpx</i>	<i>OI</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>
SiO ₂ , мас%	37,9	50,0	56,3	40,5	54,1	40,1	54,0	53,8
Al ₂ O ₃	0,12	7,86	2,95	0,11	5,26	0,50	5,74	3,09
FeO	14,56	7,51	7,19	15,22	8,81	19,56	9,16	6,79
MgO	46,3	19,67	20,8	43,4	17,25	39,2	17,68	20,1
MnO	0,37	0,20	0,25	0,18	0,51	0,42	0,54	0,46
CaO	0,43	15,57	15,57	0,55	14,25	0,52	14,12	16,49
K ₂ O	—	—	—	—	0,05	0,05	0,21	0,04
Na ₂ O	0,02	0,50	0,43	0,04	0,54	0,05	0,57	0,52
TiO ₂	—	0,48	0,16	—	0,32	0,04	0,45	0,15
Σ	99,70	101,79	103,65	100,0	101,09	100,44	102,47	101,44
Si	0,947	1,768	1,966	1,021	1,959	1,032	1,928	1,915
Al	0,004	0,328	0,121	0,003	0,225	0,015	0,241	0,130
Fe	0,304	0,222	0,210	0,321	0,267	0,420	0,273	0,202
Mg	1,724	1,038	1,080	1,632	0,932	1,504	0,941	1,068
Mn	0,008	0,006	0,007	0,005	0,016	0,009	0,016	0,014
Ca	0,012	0,590	0,583	0,015	0,553	0,014	0,540	0,629
K	—	—	—	—	0,002	0,002	0,009	0,002
Na	0,001	0,034	0,029	0,02	0,038	0,03	0,039	0,036
Ti	—	0,013	0,004	—	0,009	0,001	0,012	0,004
O	3,949	5,927	6,016	4,025	6,062	4,038	6,036	5,965
X _{Mg}	0,850	0,824	0,837	0,836	0,777	0,781	0,775	0,841

Компо- ненты	1-54	1-53			1-52			
	<i>OI</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>OI</i> (2)	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>OI</i> (2)
SiO ₂ , мас%	40,1	53,5	53,6	39,2	52,2	51,5	51,5	39,0
Al ₂ O ₃	0,15	4,20	2,90	0,08	3,71	6,38	5,55	0,44
FeO	15,35	9,31	9,45	21,1	10,33	9,95	9,25	22,9
MgO	43,1	16,56	17,21	38,6	18,16	15,89	16,13	35,6
MnO	0,38	0,26	0,32	0,49	0,20	0,41	0,33	0,57
CaO	0,49	15,54	14,75	0,41	13,89	13,66	16,52	1,32
K ₂ O	—	0,13	0,09	—	0,06	0,11	0,07	—
Na ₂ O	—	0,62	0,56	0,06	0,50	0,67	0,56	0,10
TiO ₂	—	0,23	0,15	0,06	0,50	0,67	0,23	0,07
Σ	99,57	100,35	99,03	100,0	99,55	99,24	100,14	100,0
Si	1,018	1,958	1,986	1,017	1,923	1,912	1,888	1,027
Al	0,005	0,181	0,127	0,003	0,161	0,279	0,240	0,014
Fe	0,326	0,285	0,293	0,459	0,319	0,309	0,283	0,505
Mg	1,628	0,903	0,951	1,493	0,998	0,880	0,881	1,397
Mn	0,008	0,008	0,010	0,011	0,006	0,013	0,010	0,013
Ca	0,013	0,609	0,585	0,011	0,548	0,544	0,649	0,038
K	—	0,006	0,004	—	0,003	0,005	0,003	—
Na	—	0,044	0,041	0,003	0,036	0,049	0,040	0,005
Ti	—	0,006	0,004	0,002	0,006	0,010	0,006	0,002
O	4,019	6,030	6,032	4,019	5,990	6,036	5,993	4,035
X _{Mg}	0,833	0,760	0,764	0,765	0,758	0,740	0,757	0,734

Таблица 9 (окончание)

Компо- ненты	1-70		1-71		1-68		1-66	
	Орх	Орх	Орх	Руг	Руг	Руг	Орх	Орх
SiO ₂ , мас. %	56,0	56,7	56,7	55,7	55,5	55,7	54,7	56,6
Al ₂ O ₃	1,44	0,70	3,07	1,63	1,23	1,09	8,08	2,18
FeO	7,20	7,01	7,86	7,66	8,18	7,72	8,29	7,57
MgO	31,1	31,1	29,9	27,7	29,9	30,5	19,92	23,7
MnO	0,22	0,24	0,14	0,29	0,17	0,23	0,07	0,24
CaO	4,99	3,41	3,46	6,47	4,91	6,17	8,25	10,60
K ₂ O	0,07	—	0,01	0,02	—	—	0,06	—
Na ₂ O	0,33	0,15	0,21	0,37	0,10	0,18	0,62	0,18
TiO ₂	—	0,02	0,11	0,10	0,11	0,07	0,18	0,16
Σ	101,35	99,33	101,46	99,94	100,10	101,66	100,17	101,23
Si	1,927	1,992	1,960	1,966	1,947	1,920	1,968	2,006
Al	0,058	0,029	0,125	0,068	0,051	0,044	0,343	0,091
Fe	0,207	0,206	0,227	0,226	0,240	0,222	0,250	0,224
Mg	1,593	1,627	1,538	1,459	1,564	1,565	1,069	1,252
Mn	0,007	0,007	0,004	0,009	0,005	0,007	0,002	0,007
Ca	0,184	0,128	0,128	0,245	0,184	0,228	0,318	0,403
K	0,003	—	0,001	0,001	—	—	0,003	—
Na	0,022	0,010	0,014	0,025	0,007	0,012	0,043	0,013
Ti	—	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,005	0,004
O	5,945	6,003	6,018	5,992	5,973	5,938	6,123	6,049
X _{Mg}	0,885	0,888	0,871	0,866	0,867	0,876	0,811	0,848

Компоненты	1-66		1-67	1-69	
	Орх	Орх	Орх	Орх	Орх
SiO ₂ , мас. %	55,8	56,4	54,1	52,3	54,6
Al ₂ O ₃	3,34	2,95	2,22	9,39	4,74
FeO	7,58	8,92	8,46	7,84	9,16
MgO	22,7	26,0	25,4	18,73	29,5
MnO	0,25	0,21	0,28	0,28	0,26
CaO	9,94	3,68	6,49	10,26	3,24
K ₂ O	0,01	—	0,01	0,02	0,37
Na ₂ O	0,23	0,10	0,10	0,43	0,33
TiO ₂	0,19	0,04	0,09	0,28	0,13
Σ	100,04	98,30	97,15	99,53	102,33
Si	2,002	2,042	1,983	1,899	1,878
Al	0,142	0,126	0,096	0,402	0,192
Fe	0,228	0,270	0,259	0,238	0,263
Mg	1,217	1,406	1,388	1,014	1,512
Mn	0,008	0,006	0,009	0,009	0,008
Ca	0,382	0,143	0,255	0,399	0,119
K	0,001	—	0,001	0,001	0,002
Na	0,016	0,007	0,007	0,030	0,022
Ti	0,005	0,001	0,003	0,008	0,003
O	6,071	6,104	6,031	6,093	5,964
X _{Mg}	0,842	0,839	0,843	0,810	0,852

* Для металлической фазы приведены содержания элементов в мас. %.

** Расчет по составу расплава.

Примечание. Порядок опытов аналогичен приведенному в табл. 8; в скобках — количество замеров, по которым проводилось усреднение (усредненные анализы приведены к 100%). Все железо — в форме FeO.

железистостью ($X_{Mg} = 0,91$ вместо 0,95 для равновесного) и значительными содержаниями посторонних элементов (K, Al, Ca). Такой состав может объясняться насыщенностью пластин закалочного оливина расплавленными включениями, не различимыми оптически и под электронным зондом.

Первые ортопироксены при 10 кбар имеют высокую магнезиальность (0,90), содержат ~ 2 мас. % CaO и 2,7 мас. % Al_2O_3 . При 20 кбар ромбический пироксен (оп. 1-44) включает несколько больше Al_2O_3 (4,1–4,2 мас. %) и CaO (2,5–2,8 мас. %). Содержания Na_2O и TiO_2 при всех давлениях незначительные ($< 0,2$ мас. %). Все пироксены хорошо рассчитываются на кристаллохимические формулы с небольшим дефицитом Si (1,9 в расчете на 6 катионов), что очевидно связано с заменой Si на Al в тетраэдрической позиции. Интересно, что содержания кремния 1,9 в формуле характерно и для 10 и для 20 кбар, несмотря на значительную разницу в валовом содержании Al_2O_3 . В обр. 127 ромбические пироксены довольно однородны даже по содержанию Ca и Al, чего нельзя сказать про ортопироксены из менее высокотемпературных опытов с расплавом коматиитового базальта обр. 1774.

Близиквидусный ортопироксен из расплава коматиитового базальта обр. 1774 при 20 кбар, 1525 °C имеет магнезиальность 0,9–0,89 ($K_D^{Opx-L} = 0,33$) и содержит $\sim 4,3$ мас. % Al_2O_3 и $\sim 1,7$ мас. % CaO. В оп. 1-13 при 1505 °C глиноземистость пироксена заметно ниже (2,5 мас. %) при том же содержании CaO. Ликвидусный оливин при 10 кбар и 1380 °C имеет магнезиальность 0,896. Уже при $T = 1395$ °C к нему присоединяется *Opx* с $X_{Mg} = 0,9$. Далее до 1250 °C идет совместная кристаллизация оливина и ортопироксена, их магнезиальности при этом снижаются до 0,83, причем магнезиальности минералов различаются, как правило, не более чем на 0,01 (рис. 23).

Вблизи ликвидуса ортопироксен однороден не только по X_{Mg} , но и по содержаниям Ca и Al ($\sim 1,7$ мас. % CaO и 2–2,5 – Al_2O_3). При снижении температуры разброс составов в каждом из опытов становится значительно большим, особенно для Al_2O_3 (рис. 24, 25), что отражает неравновесность состава пироксена при данных P и T и составе расплава. Если считать, что наименее глиноземистые пироксены ближе всего к равновесию, то можно отметить, что при снижении температуры содержание CaO в ортопироксене повышается до 2,5–3 мас. %, а равновесные концентрации Al_2O_3 почти не меняются, оставаясь в пределах 2,5–3 мас. %, в то время как отдельные анализы дают до 6–7 мас. %. При $T = 1325$ °C состав пироксена отвечает пижониту (5,5–6 мас. % CaO) с магнезиальностью, равной магнезиальности *OI* (0,84) и с высоким содержанием глинозема (4,5–5,5 мас. %). Появление пижонита в одном опыте, видимо, также объясняется кинетическими причинами. Его кристаллизация может происходить в условиях быстрого подъема давления, а выдержек ~ 2 ч недостаточно для перераспределения Ca и Al. Клинопироксен из оп. 1-48 при 1250 °C отличается сильной неоднородностью и содержит (в мас. %): 18–20 – CaO, 6–8 – Al_2O_3 , 0,3–0,4 – Na_2O и 0,4–0,7 – TiO_2 . Магнезиальность его также испытывает значительные колебания (0,74–0,79), оставаясь ниже значений сосуществующих оливинов и ромбических пироксенов (0,79–0,81).

Коматиитовый базальт обр. 95-265 характеризуется несколько более

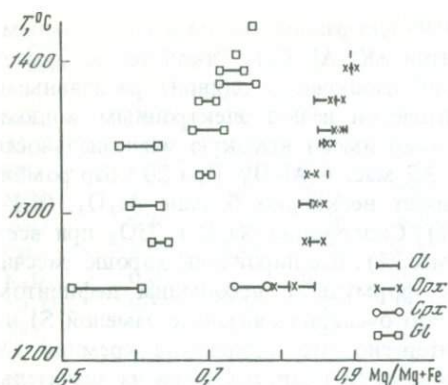


Рис. 23. Изменение магниальностей сосуществующих фаз в опытах с коматиитовым базальтом обр. 1774 при давлении 10 кбар

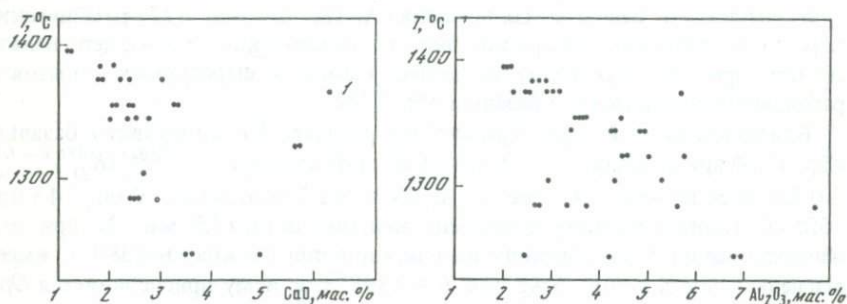


Рис. 24. Содержания CaO в ромбических пироксенах из опытов с коматиитовым базальтом обр. 1774 при давлении 10 кбар

1 — микрозондовый анализ пироксена

Рис. 25. Глиноземистость ортопироксенов в опытах с коматиитовым базальтом обр. 1774 при давлении 10 кбар

высоким содержанием CaO и низким — MgO по сравнению с обр. 1774, что приводит к раннему появлению моноклинного пироксена, заменяющего ромбический. При 20 кбар близиквидусный пироксен (1505 °C) представлен субкальциевым авгитом с $X_{Mg} = 0,85-0,86$; и содержанием (в мас. %): 12–13 — CaO, 5,1–5,5 — Al_2O_3 , 0,15–0,2 — TiO_2 . При снижении T до 1425 °C состав пироксена существенно не меняется. Несколько понижаются содержания (в мас. %) CaO — 10–12, Al_2O_3 — 3–5, однако при этом возрастает степень химической неоднородности, так что вполне определенно говорить о тенденциях изменения состава нельзя. Магниальность $Sprx$ к 1425 °C падает до 0,80–0,82. Для всех $Sprx$ характерен дефицит Si — 1,88–1,9 в формуле, рассчитанной на 6 катионов. При 10 кбар вблизи ликвидуса отмечается появление оливина и клинопироксена. В опыте с $T = 1345$ °C (1-65) кристаллизуется оливин с $X_{Mg} = 0,84-0,85$ и клинопироксен с $X_{Mg} = 0,83-0,84$. Ol содержит в мас. % 0,2–0,4 — CaO и 0,1 — Al_2O_3 . Клинопироксен по сравнению с 20-килобарным заметно более кальциевый (13–15 мас. %, но менее глиноземистый (3–4 — Al_2O_3) и натриевый (0,4–0,5 мас. % Na_2O). Совместная кристаллизация оливина и моноклинного пироксена прослежена до 1225 °C.

Существенно при этом изменяются только магнезиальности минералов: до 0,73 у оливина и 0,74—0,76 — у пироксена. Кроме того, заметно возрастает химическая неоднородность пироксенов даже в пределах одного кристалла.

Коматиитовый базальт, обр. 52 — наиболее дифференцированный из изучаемых образцов и приближается по составу к низкокалийевым, низкотитанистым толеитовым базальтам. Сравнительно низкое содержание MgO (12 мас.%) приводит к отсутствию оливина в близиквидусной ассоциации уже при 10 кбар. В изученном интервале температур (1380—1280 °С) кристаллизуются только пироксены. В опыте при 1380 °С обнаружено только одно зерно ромбического пироксена с высокой магнезиальностью (0,88—0,89) и высоким содержанием CaO (3—4 мас.%). Для этого кристалла характерна химическая однородность и сравнительно низкое содержание Al₂O₃ (0,7—1,2 мас.%), что позволяет предположить близость его состава к равновесному. При снижении температуры появляется низкокальциевый моноклинный пироксен (8—11 мас.% CaO), магнезиальность которого падает до 0,81—0,82 при 1285 °С. Глиноземистость клинопироксена невысокая (2—4 иногда до 8 мас.% Al₂O₃), содержание Na₂O — 0,1—0,4 мас.%. В опытах с коматиитовым базальтом 52 составы моноклинных пироксенов, видимо, далеки от равновесных, что выражается в их резкой неоднородности. Содержания CaO и Al₂O₃ в клинопироксене из одного образца могут варьировать в пределах ±50% от среднего. В двух оп. 1-67, 1-68 (1346 и 1305 °С) обнаружен только один пироксен — пижонит с содержанием (в мас.%) CaO — 5—7 и низкой глиноземистостью — 1—2.

Составы расплавов

Сложности с составами расплавов связаны с интенсивным ростом закалочных фаз, что ставит под сомнение традиционное допущение о тождественности составов стекол и расплава, из которого они образовались. В наших опытах образование закалочных фаз отмечается до содержаний MgO — 9—10 мас.%. В опытах с меньшими магнезиальностями жидкостей составы стекол были приняты в качестве составов расплавов. В опытах с содержанием MgO в расплаве 10—17 мас.%, в принципе некоторые анализы стекол могут приближаться к составу расплава. Такие анализы были использованы довольно успешно. Методика их выбора будет рассмотрена несколько позднее. Наконец, для высокомагнезиальных расплавов (практически для всех опытов с расплавом коматиита обр. 127) составы стекол всегда весьма далеки от состава жидкости.

В случаях, когда состав стекла использоваться не может, состав расплава рассчитывался из уравнений баланса масс компонентов. Считая, что система у нас закрытая, можно записать для каждого из компонентов балансовое уравнение вида

$$\sum_i \alpha_i n_a^i = n_a^0, \quad (1)$$

где n_a^i — содержание компонента a в фазе i ; n_a^0 — валовое (исходное) содержание компонента a в образце; α_i — относительное количество фа-

зы в системе, вычисленное как отношение веса фазы к суммарному весу всех фаз.

Количество таких уравнений равно числу рассматриваемых компонентов. Если известны все члены вида n_a^0 (т.е. валовый состав), количество неизвестных в системе уравнений равно сумме числа компонентов и числа фаз в образце. Таким образом, для однозначного решения системы балансовых уравнений необходимы дополнительные уравнения в количестве, равном числу фаз. Одно из таких уравнений непосредственно следует из определения α_i :

$$\sum_i \alpha_i = 1. \quad (2)$$

Теперь для решения системы остается добавить ровно столько уравнений, сколько имеется кристаллических фаз в образце. В случае, когда кристаллическая фаза только одна — оливин или ортопироксен — в качестве дополнительного условия можно использовать значение коэффициента распределения Fe и Mg между минералом и расплавом. Известно, что величина $K_D^{Ol, Opx-L} = (Mg/Fe)^L : (Mg/Fe)^{Ol, Opx}$ слабо зависит от T , P и состава расплава и для большинства природных составов нормальной щелочности и субщелочных хорошим приближением является значение $K_D^{Ol-L} = 0,3 \pm 0,03$.

По данным Е. Такахаша и И. Куширо [75], для основных—ультраосновных расплавов в равновесии с мантийными минералами $K_D^{Ol-L} = 0,30 + 0,002P$ (кбар). Зависимость от P здесь однако может быть косвенной, поскольку с изменением давления меняется также температура и состав расплава. В высокомагнезиальных расплавах при давлениях 10–20 кбар K_D , видимо, несколько выше, чем для базальтов. Значение $K_D^{Ol-L} = 0,33$ и $K_D^{Opx-L} = 0,32$ принято в соответствии с данными М. Бикля с соавторами [28], изучавших фазовые равновесия в коматиитовых системах. Использование значений K_D совместно с системой уравнений баланса масс компонентов позволяет рассчитывать концентрации компонентов в расплавах. Такая методика была применена для определения составов равновесных расплавов в опытах с расплавами коматиита обр. 127 (оливин + расплав) и коматиитового базальта обр. 1774 (ромбический пироксен + расплав). Результаты расчетов приведены в табл. 10 вместе с анализами стекол. При расчетах были приняты некоторые допущения.

Во-первых, валовый состав образца брался по результатам микрозондового анализа стекол, полученных при закалке надликвидусных расплавов (в случае с коматиитом обр. 127 — стекло с очень мелкими закалочными кристаллами оливина, не различимыми при размере зонда 5 мкм). Состав этих стекол (см. табл. 4) в общем близок к химическим анализам исходных образцов, за исключением Fe. При этом обеднение образца Fe за счет восстановления довольно значительное, что не позволяет использовать в качестве исходного состав образца по данным химического анализа. Строго говоря, предположение о постоянстве валового состава силикатной части образца неправомерно, поскольку количество металлической фазы при снижении температуры должно уменьшаться. Однако нет возможности учесть этот эффект и, кроме того, отсутствие Ni в оливинах в сравнительно низкотемпературных опытах указывает на устой-

Т а б л и ц а 10
Химические составы (в мас. %) расплавов и стекол из экспериментов

Компо- ненты	1-22	1-21	1-20	1-14		1-45	1-26	1-27	1-25
	p			p	c (5)	p	c	p	
SiO ₂	47,5	47,2	47,3	50,2	56,6	51,8	48,5	49,5	49,5
Al ₂ O ₃	8,86	9,58	10,14	10,77	12,53	12,15	6,52	7,31	9,30
FeO	8,14	10,26	10,27	7,96	8,45	7,43	7,59	7,91	8,43
MgO	26,3	22,9	22,0	20,0	10,61	16,5	30,7	27,8	23,4
MnO	0,25	0,27	0,29	0,23	0,28	0,25	0,30	0,30	0,34
CaO	8,43	9,18	9,38	10,18	10,26	11,13	5,81	6,53	8,23
K ₂ O	0,05	0,06	0,06	0,06	0,55	0,07	0,23	0,25	0,31
Na ₂ O	0,12	0,15	0,015	0,16	0,15	0,18	0,07	0,08	0,09
TiO ₂	0,35	0,40	0,41	0,44	0,57	0,49	0,28	0,32	0,40
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
X _{Mg}	0,852	0,801	0,792	0,817	0,692	0,798	0,880	0,862	0,831

Компо- ненты	1-24	1-23	1-28	1-32		1-46	1-49	1-50	1-6*
	p			c		p			(4)
SiO ₂	51,5	50,8	51,3	52,1	53,8	50,9	52,8	49,8	54,0
Al ₂ O ₃	10,67	11,84	11,82	12,64	11,55	9,68	12,45	17,7	10,15
FeO	8,09	7,99	7,92	7,46	9,25	8,26	7,44	5,69	9,2
MgO	18,97	17,5	17,2	15,1	12,10	21,3	14,84	9,31	16,6
MnO	0,32	0,45	0,39	0,42	0,36	0,35	0,45	0,13	0,2
CaO	9,46	10,38	10,33	11,16	10,43	8,65	10,90	15,58	8,1
K ₂ O	0,45	0,41	0,41	0,44	0,85	0,33	0,43	0,76	1,1
Na ₂ O	0,10	0,12	0,12	0,13	0,14	0,10	0,13	0,16	0,0
TiO ₂	0,44	0,52	0,51	0,55	0,53	0,43	0,55	0,87	0,5
Σ	100,	100,0	100,0	100,0	99,01	100,0	100,0	100,0	100,0
X _{Mg}	0,808	0,795	0,795	0,783	0,700	0,821	0,781	0,744	0,762

Компо- ненты	1-12**	1-13***	1-29	1-31	1-33	1-34	1-30	1-39
	c		(3)	(3)	(2)	c	p	c
SiO ₂	54,5	52,8	51,3	51,6	50,9	50,7	51,3	50,8
Al ₂ O ₃	14,82	11,30	11,54	11,29	12,30	12,95	13,49	14,21
FeO	7,49	9,69	9,38	9,90	9,70	9,61	9,81	9,09
MgO	13,0	15,4	16,9	15,80	15,2	14,72	12,47	12,13
MnO	0,18	0,17	0,25	0,23	0,28	0,26	0,25	0,33
CaO	7,16	8,51	7,54	8,00	8,24	8,54	8,90	9,26
K ₂ O	0,93	0,41	0,82	0,82	0,87	0,87	0,96	1,08
Na ₂ O	2,02	1,04	1,70	1,72	1,91	1,71	2,12	2,34
TiO ₂	0,67	0,52	0,57	0,64	0,60	0,64	0,70	0,76
Σ	100,77	99,84	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
X _{Mg}	0,756	0,739	0,762	0,740	0,738	0,718	0,710	0,704

Таблица 10 (продолжение)

Компоненты	1-41	1-40	1-42	1-43	1-47	1-48	ЛКА-14
	с		р			с(3)	
SiO ₂	51,0	50,3	50,2	50,2	49,7	52,1	53,1
Al ₂ O ₃	14,45	15,6	16,4	16,9	17,9	16,1	10,41
FeO	10,09	8,45	9,27	8,90	8,40	9,70	8,42
MgO	9,87	10,68	8,79	8,07	7,24	6,60	16,5
MnO	0,23	0,19	0,25	0,25	0,25	0,14	0,27
CaO	9,93	9,62	9,78	9,91	10,29	9,32	8,12
K ₂ O	1,17	1,54	1,45	1,62	1,78	1,52	0,58
Na ₂ O	2,46	2,89	2,98	3,22	3,46	2,60	1,99
TiO ₂	0,80	0,73	0,88	0,93	0,98	0,82	0,61
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,90	100,0
X _{Mg}	0,637	0,693	0,647	0,628	0,606	0,548	0,779

Компоненты	1-64	1-63	1-62	1-60	1-58	1-65	1-61	1-55	1-54
	(3)	(4)	(3)	с(2)	с	с(2)	с(2)	с(2)	с
SiO ₂	52,7	53,9	50,9	51,6	49,9	50,0	51,3	51,7	54,0
Al ₂ O ₃	9,55	9,00	10,81	10,52	18,2	13,41	10,99	14,20	15,6
FeO	8,61	7,49	11,86	11,61	16,3	11,13	11,38	15,0	11,25
MgO	14,73	14,76	12,71	12,69	1,72	11,59	11,01	6,37	7,40
MnO	0,17	0,15	0,30	0,34	0,41	0,30	0,19	0,47	0,32
CaO	10,85	10,99	10,93	10,30	2,81	10,47	11,27	8,90	7,00
K ₂ O	0,64	0,83	0,40	0,90	4,34	0,56	0,88	1,25	1,89
Na ₂ O	2,23	2,39	1,51	1,59	3,24	2,06	2,39	1,45	1,96
TiO ₂	0,52	0,49	0,58	0,45	0,83	0,48	0,59	0,66	0,58
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	97,75	100,0	100,0	100,0	100,0
X _{Mg}	0,754	0,780	0,655	0,659	0,159	0,652	0,634	0,431	0,539

Компоненты	1-53	1-52	1-70	1-71	1-68	1-66	1-67	1-69
	с			с(2)		с(2)	с(2)	с
SiO ₂	51,9	54,3	52,3	52,9	53,7	53,8	52,6	55,0
Al ₂ O ₃	13,90	17,8	13,91	15,2	13,80	14,57	15,8	15,2
FeO	13,40	12,33	8,26	7,75	8,18	8,26	7,79	7,99
MgO	6,13	3,28	12,68	10,55	10,18	10,24	9,58	7,82
MnO	0,33	0,31	0,29	0,22	0,28	0,22	0,25	0,31
CaO	9,45	5,96	10,72	11,65	12,04	11,29	11,96	11,48
K ₂ O	1,62	1,97	0,42	0,16	0,17	0,11	0,51	0,35
Na ₂ O	2,83	1,58	0,89	1,12	1,07	1,04	1,01	1,37
TiO ₂	0,46	0,60	0,53	0,45	0,58	0,47	0,50	0,48

Таблица 10 (окончание)

Компоненты	1-53	1-52	1-70	1-71	1-68	1-66	1-67	1-69
	с			с (2)		с (2)	с (2)	с
Σ	100,02	98,13	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
X_{Mg}	0,449	0,322	0,732	0,708	0,691	0,688	0,688	0,636

*0,25 мас. % Cr_2O_3 (микронд "Самебах")

**0,19 мас. % Cr_2O_3 ; NiO < 0,01 мас. % (микронд MS-46 "Самеса")

***0,25 мас. % Cr_2O_3 ; NiO < 0,01 мас. % (микронд MS-46 "Самеса")

Пр и м е ч а н и е. р – рассчитанный состав; с – анализ стекла, цифры в скобках – количество анализов, по которым проводилось усреднение.

чивость металлической фазы. Поэтому во всех расчетах исходным был состав надликвидусных стекол.

Во-вторых, мы считали, что фазовый состав образца всегда определен полностью, т.е. в образце нет минералов, не выявленных при оптическом и микрондвом излучении. Это допущение в большинстве случаев, видимо, правомерно, поскольку площадь образца для поиска значительно превышала размер зерен минералов и в микрондвый препарат включались куски образца из различных его частей, чтобы избежать возможного влияния гравитационной дифференциации. Но, несмотря на это, в некоторых препаратах обнаружить минерал не удавалось. Так, в образце 1-31 оптически в небольшом количестве (~ 2 об.%) был отмечен оливин, однако в микрондвый препарат он не попал. Для этого образца состав оливина был рассчитан из состава стекла и $K_D^{Ol-L} = 0,33$ с добавлением по 0,2 мас.% CaO и MnO.

Третье допущение связано с неоднородностью минералов, в первую очередь ортопироксенов, в отношении Ca и Al. В принципе в уравнениях баланса масс компонентов (1) вместо членов $\alpha_i n_a^i$ должны фигурировать интегральные выражения по массе фазы $\int_{m_a} n_a^i dm_a$. Мы приравняли эти интегралы величине $\alpha_i \bar{n}_a^i$, где \bar{n}_a^i – содержание компонента в среднем составе фазы i . Колебания содержания CaO и Al_2O_3 в ортопироксенах из одного опыта, как правило, укладываются в интервал ± 1 мас%. Учитывая, что количество расплава в обр. 1774, для которого проводились балансовые расчеты с участием ортопироксена, не менее чем в 4 раза превышает количество твердой фазы, возможная ошибка в определении содержания CaO и Al_2O_3 в расплаве оказывается не более 0,2 мас%. Поскольку содержания CaO и Al_2O_3 в расплаве > 10 мас%, относительная ошибка не превышает 2%, что сопоставимо с точностью микрондвого анализа.

В области совместной кристаллизации Ol и Orx приведенных уравнений не достаточно для расчета состава жидкости. В качестве дополнительного условия в ряде работ (например [50]) использовались результаты количественно-минеральных подсчетов в образцах, позволяющие определить относительное количество фаз. Однако точность таких определений невысока, особенно при возможности гравитационного осаждения

минералов. Выражение K_D^{Opx-L} в отношении неизвестных Mg^L и Fe^L эквивалентно такому для K_D^{Ol-L} и может использоваться только для отбора равновесных составов пироксенов. В качестве дополнительного условия для расчета состава жидкости мы использовали значение катионной доли кремния в расплаве ($X_{SiO_2}^L$). Известно, что $X_{SiO_2}^L$ в равновесии с оливином и ортопироксеном зависит от давления и в меньшей степени от температуры и состава расплава. Для реакции $MgSi_{0,5}O_2^{Ol} + 1/2SiO_2^L = MgSiO_3^{Opx}$ имеем

$$\Delta G = \Delta G_{T, P, O} + RT \ln \frac{a_{En}^{Opx}}{a_{Fo}^{Ol} \cdot (a_{SiO_2}^L)^{1/2}} \quad (3)$$

Учитывая, что оливин и ортопироксен в отношении Fe–Mg близки к идеальным растворам, принимая $a_{SiO_2}^L = X_{SiO_2}^L$, получаем

$$RT \ln X_{SiO_2}^L = 2\Delta G_{T, P, O} + 2RT \ln (X_{En}^{Opx}/X_{Fo}^{Ol}) \quad (4)$$

Магнезиальности оливина и ортопироксена приблизительно равны, однако отношение X_{En}^{Opx}/X_{Fo}^{Ol} всегда меньше 1, поскольку пироксен включает заметные количества Ca и Al. Это отношение зависит не только от T и P , но и от состава расплава. Однако для небольшого интервала составов можно предположить, что это влияние несущественно. Тогда величина $RT \ln X_{SiO_2}^L$ будет зависеть только от T и P , таким образом, принимая линейный характер связи, имеем

$$RT \ln X_{SiO_2}^L = aT + bP + c \quad (5)$$

или

$$\ln X_{SiO_2}^L = (A + BP)/T + C \quad (6)$$

Для оценки коэффициентов этого уравнения использовались экспериментальные данные по равновесию оливин–ортопироксен–расплавы в основных–ультраосновных расплавах с невысоким содержанием щелочей и $X_{Mg} > 0,5$. Помимо данных, взятых из работы [16], были использованы результаты экспериментов Т. Фудзии, А. Буго [39] и Е. Такахаша, И. Куширо [75]. По 64 экспериментальным точкам в интервале давлений 0–35 кбар и температур 1250–1600 °С методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты в уравнении (6):

$$-\ln X_{SiO_2}^L = (8,4949P + 84,0575)/T + 0,6726 \pm 0,04 \quad (P - \text{кбар}, T - \text{К}) \quad (7)$$

Из этого уравнения следует, что $X_{SiO_2}^L$ в равновесии с оливином и ортопироксеном слабо зависит от температуры: $\partial \ln X / \partial T = 0,00006$ и $\partial X / \partial T = X(\partial \ln X / \partial T) \approx 0,00003$.

Для интервала температур менее 100 °С можно считать $X_{SiO_2}^L = \text{const}$ при $P = \text{const}$. Зависимость от состава более существенная, что видно на диаграмме $X_{SiO_2}^L - T$ (рис. 26), где расплавы разного состава при одном давлении образуют серию линий примерно параллельных оси T . При этом наклон линий остается постоянным, так что влиянию изменений состава больше всего подвержен свободный член в уравнении (6). Поэтому для применения $X_{SiO_2}^L$ в балансовых расчетах желательна корректировка

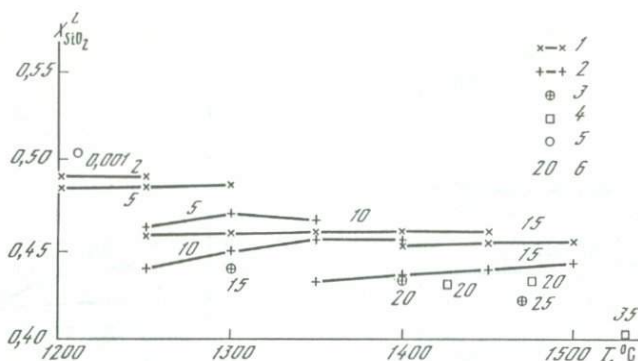


Рис. 26. Температурная зависимость катионной доли кремния в расплаве, равновесном с оливином и ортопироксеном по экспериментальным данным

1, 2 — по [50]: 1 — плавление пиролита; 2 — плавление лерцолита; 3 — по [37]; 4 — по К. Скарфу и др., 1979); 5 — по К. Ито и Дж. Кеннеди, 1974 г., (см. [16]); 6 — давление в кбар

уравнения (7) на конкретный состав. Для этого необходимо иметь хотя бы одно независимое определение состава расплава. Расчет расплава, равновесного одновременно с оливином и ромбическим пироксеном, проводился нами для опытов с коматиитовым базальтом, обр. 1774 при 10 кбар, в которых совместная кристаллизация этих двух минералов начинается почти с ликвидуса (1395 °С) и продолжается до 1250 °С. Уравнение (7) дает для этих условий

$$X_{\text{SiO}_2}^L = 0,465 + (T - 1370) 0,00003. \quad (8)$$

Для уточнения этого уравнения мы использовали некоторые составы стекол, отобранные по следующей методике.

Сначала выбирались анализы с X_{Mg} , попадающим в интервал $\pm 0,03$ от равновесного значения, рассчитанного из составов минералов и коэффициентов распределения Fe и Mg между минералами и расплавом. Отобранные анализы наносились на диаграммы MgO—окислы, на которых с помощью балансовых расчетов, идентичных вышеописанным, строились линии фракционирования от исходного состава обр. 1774 одного оливина и одного пироксена (рис. 27). Ряд анализов попадал в область между этими линиями. На диаграмме MgO—SiO₂ эти анализы образуют тренд, пересекающий линию фракционирования Ol вблизи состава обр. 1774. Точка пересечения примерно соответствует началу кристаллизации ортопироксена из расплава. Считалось, что эти анализы приближаются к составу расплава и на их основе была проведена корректировка свободного члена в уравнении для $X_{\text{SiO}_2}^L$. В результате получено выражение

$$X_{\text{SiO}_2}^L = 0,463 + 0,00003 (T - 1370) \pm 0,006, \quad (9)$$

которое в дальнейшем использовалось для расчета составов расплава в равновесии с Ol и Orx в тех опытах, где составы стекол для этого использованы быть не могут. Отметим, что полученное выражение практически не отличается от уравнения (8), однако для составов с повышенной щелочностью и железистостью отклонение может быть значительно большим,

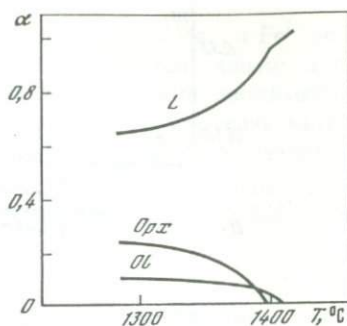
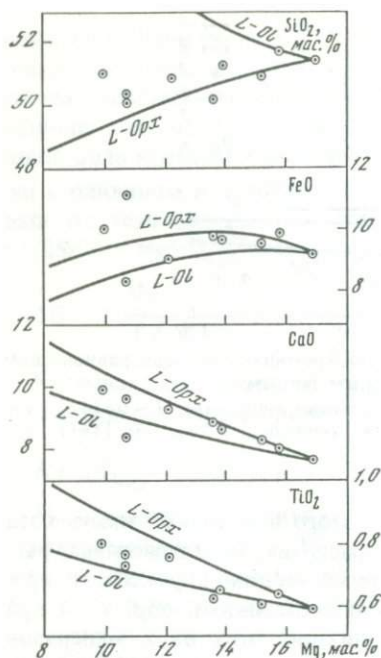


Рис. 27. Диаграмма фракционирования оливина и ортопироксена от расплава обр. 1774 для отбора анализов стеклов, приближающихся к составу расплава

Рис. 28. Количественные соотношения фаз (весовые доли) в ходе кристаллизации коматитового базальта обр. 1774 при давлении 10 кбар

на что указывают большие ошибки в оценке X_{SiO_2} по нашему уравнению для субщелочных андезитовых расплавов. Рассчитанные составы расплавов и относительные количества фаз при кристаллизации расплава обр. 1774 при 10 кбар приведены в табл. 10 и на рис. 28.

Полученные данные по составам пироксенов и сосуществующих расплавов позволяют рассчитать значения констант равновесия обменных реакций, использованных при теоретическом анализе плавления лерцолита (Гл. I, (1)–(4)). Сопоставление реальных констант с расчетными показывает в общем неплохую сходимость (табл. 11), за исключением K_1 и K_2 при давлении 10 кбар. Различия в значениях остальных констант

Таблица 11
Значения констант равновесия обменных реакций
между клинопироксеном и расплавом

Константа	10 кбар		20 кбар		Константа	10 кбар		20 кбар	
	А	Б	А	Б		А	Б	А	Б
K_1^*	78,3	19,8	26,1	14,5	K_3	43,8	37,3	8,5	15,1
K_2	0,19	0,58	0,25	0,33	K_4	0,44	0,44	0,60	0,53

* Индексы $S_{рх}$ у катионных долей для моноклинного пироксена опущены

Примечание. А – значения, полученные из регрессионных формул констант равновесия реакций (1)–(4) (см. гл. I); Б – средние значения по результатам экспериментов; $K_1 = X_{Mg}^{M1} X_{Si}^{L} (X_{Al}^L)^2 / X_{Al}^{M1} X_{Al}^T X_{Mg}^L X_{Si}^L$; $K_2 = X_{Al}^{M1} X_{Si}^L X_{Ti}^L / X_{Ti}^T X_{Al}^L X_{Si}^L$; $K_3 = X_{Ca} X_{Mg}^{M1} X_{Na}^L X_{Al}^L / X_{Na} X_{Al}^{M1} X_{Mg}^L X_{Ca}^L$; $K_4 = X_{Mg}^{M2} X_{Ca}^L / X_{Ca} X_{Mg}^L$.

укладываются в разброс значений, положенных в основу регрессионных уравнений. Отклонения величин K_1 и K_2 , по-видимому, связаны с некоторыми методическими моментами этой работы.

В задачу наших экспериментов не входило изучение равновесий пироксен—расплав и поэтому, как уже отмечалось, пироксены могут отличаться по составу от равновесных. Первые две константы определяются распределением Al и Ti между клинопироксеном и расплавом, а равновесие по этим элементам, видимо, устанавливается дольше всего. Кроме того, на константы K_1 и K_2 сильно влияют ошибки микрозондового анализа. Это связано с низкими содержаниями Ti в пироксенах и расплавах и, кроме того, с тем, что при распределении Al между позициями M1 и T мы исходили из соотношения $Si + Al^T = 0,5$, так что небольшие относительные ошибки в определении Si в клинопироксене могут привести к большим ошибкам в соотношении Al^{M1} и Al^T .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты по фазовым равновесиям в близиквидусной области пород коматиитовой серии позволяют обосновать некоторые предположения относительно условий и механизма образования соответствующих расплавов. В отношении генезиса коматиитовой серии наиболее важными являются следующие проблемы: условия генерации крайних высокомагнезиальных членов серии — собственно коматиитов (исключительная приуроченность таких расплавов к архею связывает этот вопрос с эволюцией во времени температурного режима мантии); выяснение механизма образования ряда пород от коматиитов до коматиитовых базальтов, близких к современным толеитовым. Здесь основным является глубинность образования сравнительно маломagneзиальных расплавов, генетическая связь которых с коматиитами подтверждается геохимическими данными.

В первой части эти вопросы были рассмотрены на основании теоретического моделирования процессов плавления мантийного лерцолита. При этом основой была оценка состава примитивной мантии [48]. Полученные экспериментальные данные позволяют подойти к решению тех же проблем со стороны расплавов, не накладывая строгих ограничений на состав исходного субстрата.

Остановимся вначале на условиях образования коматиитовых расплавов с содержанием MgO около 30 мас.%, типа расплава обр. 127. Предположим, что такие расплавы (или во всяком случае близкие к таким) образуются в результате равновесного плавления некоторого материала и поступают на поверхность, существенно не изменяя свой состав.

Совокупность интенсивных параметров, которые могут соответствовать условиям генерации расплава, определяется его поверхностью ликвидуса. В случае, если известны составы ликвидусных фаз, возможно несколько ограничить эту область. Для каждой из фаз можно записать условие равновесия минерал—расплав, что позволяет определить значения некоторых параметров, число которых не более числа ликвидусных минералов. Значения всех остальных параметров при этом должны быть фиксированы. Таким образом для определения условий генерации рас-

плава необходимо знать состав минералов рестита, если только наши магмы не образовались в результате полного плавления источника.

Если известен валовой состав субстрата, вычитая из него расплав, можно определить состав рестита. Единственным приемлемым источником для выплавления коматитовых жидкостей является мантийный перидотит. Сведения о составе архейской мантии (по-видимому, слабо дифференцированной) не отличаются особой достоверностью. Некоторой гарантией не слишком сильного отличия реального состава от модельного служит близость различных оценок. Составы, полученные различными авторами на основании изучения мантийных нодулей [48, 74 и др.], по большинству элементов практически совпадают друг с другом, близки к пиролиту и не противоречат хондритовой модели Земли. Сами по себе коматииты представляют очень заманчивый материал для оценки состава палеомантии. Если предположить, что после выплавления коматитового расплава в остатке сохраняются только оливин и ортопироксен, то валовой состав источника оказывается практически идентичным составу примитивных нодулей [74]. Этот результат очень важен для решения нашей задачи, поскольку, если принять, что коматииты — продукт плавления материала, состав которого фиксируется глубинными нодулями, можно утверждать, что в зоне генерации расплав находился в равновесии с оливином и ортопироксеном.

Помимо балансовых оценок, на гарцбургитовый характер рестита указывалось в ряде работ, посвященных экспериментальному моделированию процессов плавления мантийного перидотита [50, 75]. Этот же вывод был получен нами при анализе процессов плавления мантийного лерцолита (см. гл. I). Хондритовые отношения нелетучих литофильных элементов свидетельствуют об отсутствии в рестите небольших количеств других фаз (исключение составляют коматииты Барбертонского типа, состав которых указывает на возможное наличие граната в остаточной ассоциации). Мономинеральный рестит требовал бы мантии очень необычного состава, что трудно предположить, учитывая широкое распространение коматиитов в архее.

Таким образом, можно исходить из наличия двух фаз в рестите (составы их практически не зависят от условий и определяются составом расплава). Это дает возможность определить два из параметров генерации магмы. Имеющиеся данные позволяют оценить температуру и давление. Возможные условия генерации определяются точкой одновременного насыщения расплава обр. 127 относительно оливина и ортопироксена. В опытах такие условия не были достигнуты, поэтому можно только приблизительно оценить их.

Линии начала кристаллизации оливина и ортопироксена (см. рис. 20) имеют существенно разный наклон из-за различного объемного эффекта кристаллизации этих фаз. Это обстоятельство отражается и в зависимости от давления мольной доли SiO_2 в расплаве в равновесии с оливином и ортопироксеном. Экстраполяция линий на фазовой диаграмме коматиита обр. 127 позволяет предположить пересечение ликвидуса с линией появления пироксена в районе 28–30 кбар.

Оценка по катионной доле кремния при $T = 2000$ К дает $P = 34 \pm 4$ кбар. Отличие этого значения от экспериментального можно объяснить ис-

ходя из особенностей состава коматитита обр. 127. Главное отличие расплавов, равновесных с оливином и ортопироксеном в опытах с обр. 127, 1774 при одинаковом давлении, — в содержании щелочей. Так, в оп. 1-23 (коматитит обр. 127) расплав находится в равновесии с оливином, но вблизи насыщения ромбическим пироксеном. Состав этого расплава (см. табл. 10) за исключением очень низкого содержания K_2O и Na_2O практически идентичен составу коматититового базальта обр. 1774. Согласно двухрешетчатой модели силикатных расплавов снижение содержания щелочей повышает активность кремнезема в расплаве и смещает равновесие с оливином и ортопироксеном в область низких давлений. Поэтому совместная кристаллизация этих минералов из расплава обр. 127 происходит при более низком давлении, чем это следует из регрессионного уравнения (7), поскольку для расплава обр. 1774 это уравнение дает практически правильный результат.

Температуру расплава при 30 кбар можно оценить из наклона линии ликвидуса на $P-T$ диаграмме. Согласно нашим данным $\Delta T/\Delta P$ для ликвидуса коматитита обр. 127 в интервале 10–20 кбар составляет $7,5^\circ C/кбар$. Это довольно высокое значение, что, по-видимому, связано с очень высокой магнезиальностью ликвидусного оливина (по данным М. Бикля с соавторами [28], $\Delta T/\Delta P$ для ликвидусов коматититов Зимбабве составляет $5-10^\circ C/кбар$). Исходя из значения $\Delta T/\Delta P$ и температур ликвидуса при 10 и 20 кбар получаем $T = 1775^\circ C$ при 30 кбар. Это значение совпадает с экспериментально определенной в работе [28] температурой ликвидуса коматититового расплава, содержащего 28,2 мас.% MgO (см. рис. 3). Ликвидус коматитита с 32 мас.% MgO по этим же данным располагается заметно выше ($1850^\circ C$). При этом насыщение расплава оливином и ортопироксеном возможно при давлении не менее 40 кбар. В экспериментах Д. Грина и др. [42] оливин остается ликвидусной фазой до 40 кбар в образце 49J (33 мас.% MgO). В коматититовом расплаве, изученном Н.Т. Арндтом [21], при 30 кбар пироксен также начинает кристаллизоваться существенно ниже ликвидуса (см. рис. 4).

Таким образом, наша оценка условий равновесия оливин + ортопироксен-коматититовый расплав оказывается несколько заниженной по сравнению с результатами других экспериментальных работ. Причиной такого расхождения может быть восстановление части железа в наших опытах. Это равновесие очень чувствительно к изменению мольной доли кремния в расплаве. Поэтому, небольшого увеличения $X_{SiO_2}^L$ за счет удаления части железа оказывается достаточно для снижения давления совместной кристаллизации оливина и ортопироксена на несколько килобар. Для состава обр. 127, по данным химического анализа ($X_{SiO_2} = 0,408$), имеем из уравнения (7) давление равновесия с оливином и пироксеном около 42 кбар. Предполагая, что, как и в случае с восстановленным образцом, реальное давление примерно на 5 кбар ниже полученного по регрессионному уравнению, получаем для природного коматитита $P = 37$ кбар. Температура расплава составит при этом $1825^\circ C$. Эта оценка совпадает с результатами теоретических расчетов для средних составов карельских коматититов.

Расплавы типа обр. 127 с 30 мас.% MgO могли уже претерпеть некоторую дифференциацию. Наиболее основные из известных некумулятив-

ных коматиитов йилгарнского типа содержат до 33,5 мас.% MgO (Австралия [61]). В этом случае глубинность образования первичных расплавов может быть несколько большей. Поэтому полученные параметры можно рассматривать в качестве нижней границы условий генерации первичных коматиитовых магм Восточной Карелии.

Температура начала кристаллизации расплава на поверхности при $P = 1$ атм, исходя из значения $\Delta T/\Delta P$, составляет 1550°C , что хорошо согласуется с экспериментальными данными Н. Арндта (см. рис. 4).

Полученные оценки T и P генерации расплавов относятся к некоторым определенным значениям других интенсивных параметров, в данном случае соответствующим условиям опытов. Поэтому эти значения могут соответствовать действительным только в том случае, если условия проведения опытов были достаточно близки к реальным в архейской мантии. Среди возможных факторов, которые могут влиять на равновесие расплавов с мантийными минералами, наиболее важными являются давление воды и потенциал кислорода. Для количественного учета их влияния необходимо экспериментальное изучение фазовых равновесий в условиях переменного состава и содержания флюида. Такие опыты не проводились и оценить возможное влияние отклонения реальных условий от экспериментальных можно только умозрительно. Опыты проводились только в сухих условиях, что было обусловлено выбранной методикой. Сведений о содержании H_2O в коматиитовых расплавах почти нет.

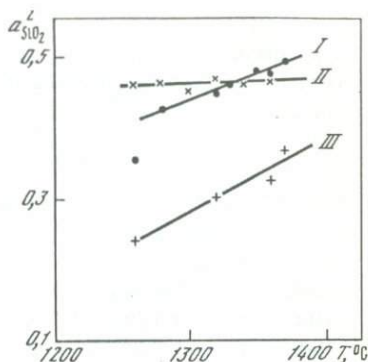
Согласно литературным данным, породы часто характеризуются отсутствием газовых пузырьков, что указывает на низкое содержание флюида в расплаве. Исключения составляют некоторые финские коматииты с большим количеством пузыристых лав и интенсивным пирокластическим вулканизмом (это исключение, скорее, подтверждает правило, поскольку для коматиитового магматизма характерно почти полное отсутствие пирокластики). Согласно современным оценкам, содержание H_2O в верхней мантии не превышает 0,1 мас.% [54]. Учитывая, что степень плавления при генерации коматиитов составляет 50%, содержание H_2O в расплаве будет не более 0,2 мас.%.

Согласно экспериментам Д. Грина [42], такое количество H_2O понизит температуру ликвидуса на $20-30^\circ\text{C}$. Кроме того, введение в расплав воды понизит активность SiO_2 и несколько сдвинет условия равновесия расплава с оливином и пироксеном в сторону высоких давлений. Однако, если коматииты не образовывались в особых условиях при высоких давлениях H_2O (такая гипотеза выдвигалась К. Аллегром [54]), можно пренебречь небольшими содержаниями H_2O , учитывая не слишком высокую точность данных петрологических построений.

Потенциал кислорода в опытах явно существенно отличается от природного. Это выражается в неустойчивости природных расплавов с ликвидацией на силикатную и металлическую жидкости. В области генерации коматиитового расплава металлической фазы нет, на что указывает высокое содержание Ni в породе. Нет ее и на поверхности, о чем говорит состав реликтов оливина. Условие отсутствия металлической фазы определяет нижний предел потенциала кислорода при выплавлении коматиитовых расплавов из мантии и в момент начала кристаллизации.

Рис. 29. Активности кремнезема в расплаве в равновесии с оливином и ортопироксеном

I — расчет по равновесию $Ol + SiO_2 = Opx$; *II* — идеальная модель расплава ($a_{SiO_2}^L = X_{SiO_2}^L$); *III* — регулярная модель расплава по [40]



Прежде чем перейти к расчету f_{O_2} , остановимся на вопросе определения активности SiO_2 в расплаве. Равновесие расплава с оливином и пироксеном позволяет рассчитать активность кремнезема в расплаве, исходя из реакции $Mg_2SiO_4 + SiO_2 = Mg_2Si_2O_6$, для которой $\Delta G = \Delta G_{T,P,O} + RT \ln X \times (a_{En}^{Opx} / a_{Fo}^{Ol} a_{SiO_2}^L) = 0$ или $RT \ln a_{SiO_2}^L = \Delta G_{T,P,O} + RT \ln (a_{En}^{Opx} / a_{Fo}^{Ol})$.

Принимая $a_{En}^{Opx} = X_{Mg}^{M1} X_{Mg}^{M2}$, $a_{Fo}^{Ol} = (X_{Mg}^{Ol})^2$, с учетом термодинамических данных из сводки [40] была рассчитана $a_{SiO_2}^L$ для ряда опытов с коматитовым базальтом обр. 1774 в области совместной кристаллизации оливина и ортопироксена. Помимо расчета минеральных равновесий, активности SiO_2 в расплаве можно оценивать из состава расплава на основании различных термодинамических моделей. Наиболее простая — идеальная, согласно которой $a_{SiO_2}^L = X_{SiO_2}^L$.

Идеальное приближение согласуется с опытом довольно редко, что заставляет разрабатывать последовательно более сложные модели. Одна из таких моделей — симметричная регулярная — внедряется в последние годы усилиями М. Гиорсо с соавторами [40]. По ней была рассчитана $a_{SiO_2}^L$ для тех же оливин-ортопироксеновых опытов с коматитовым базальтом обр. 1774. Регулярная модель дает значительно более низкие значения $a_{SiO_2}^L$ (рис. 29), чем это следует из минеральных равновесий. В то же время идеальная модель хорошо согласуется с термодинамическими данными, так что для SiO_2 везде принимались приближения $a_{SiO_2}^L = X_{SiO_2}^L$.

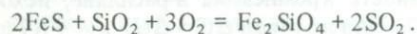
Надо отметить, что модель М. Гиорсо и др. [40], видимо, плохо работает для высокомагнезиальных, близких к ультраосновным расплавам. Для температуры ликвидуса коматита обр. 127 при 10 кбар она дает либо завышенные (1650 °C по модели 1980 г.), либо заниженные (1480 °C по новому варианту 1983 г.) значения. В обоих случаях отклонение от экспериментально определенной температуры (1590 °C) довольно значительное.

Перейдем теперь к оценке окислительно-восстановительного режима. Для равновесия $Fe_2SiO_4^{Ol} = 2Fe^{Me} + SiO_2^L + O_2$ имеем $\lg K_p = \lg f_{O_2} + \lg (a_{SiO_2}^L a_{Fe}^{Me} / a_{Fe}^{Ol}) = 7,51 - 29382/T + 0,05(P - 1)/T$. [79]. Металлическая фаза при этом будет представлена Fe-Ni сплавом, поскольку содержание Ni в коматите обр. 127 довольно высокое (0,2 мас.%). Распределения Fe и Ni между металлической и силикатной фазами зависит от потенциала кислорода и, исходя из коэффициентов разделения Ni, определен-

ных в работе [59] для нашей системы в момент появления металлической фазы $X_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = 0,2-0,4$. При этом повышение давления способствует обогащению металлической фазы железом, поэтому для поверхностных условий принято $X_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = 0,2$; и для равновесия в мантии — $X_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = 0,4$. Для Fe-Ni раствора принималась идеальная модель $a_{\text{Fe}}^{\text{Me}} = X_{\text{Fe}}^{\text{Me}}$. Полагая далее $a_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}}$ и $a_{\text{Fe}}^{\text{O}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{O}})^2$, получаем нижний предел потенциала кислорода для области выплавления ($P = 37$ кбар; $T = 1800$ °C): $\lg f_{\text{O}_2} = -7,2$ и для условий начала кристаллизации на поверхности ($P = 1$ бар, $T = 1550$ °C): $\lg f_{\text{O}_2} = -10,5$. Возможность излияния в глубоководных условиях при давлении до 1 кбар [42] практически не изменит последнее значение (увеличит $\lg f_{\text{O}_2}$ на 0,03).

Верхний возможный предел потенциала кислорода на поверхностных условиях может быть намечен, исходя из условий стабильности сульфида железа (в наших образцах сульфидов нет, однако для коматиитов вообще и в частности для карельских, они весьма характерны).

Реакцию окисления сульфида железа можно представить в виде



Несомненно, что, помимо f_{O_2} , на стабильность сульфида оказывает влияние активность серы. Для условий начала кристаллизации коматиита обр. 127 в равновесии с сульфидом железа, используя термодинамические данные работы [69], имеем: $\lg f_{\text{SO}_2} - 1,5 \lg f_{\text{O}_2} = 10,49$. При f_{O_2} на уровне Qz-Fa-Mt-буфера (-5,2) летучесть SO_2 составит 500 бар. Такое высокое значение в поверхностных условиях привело бы к быстрой потере серы из расплава и окислению FeS. Реальная летучесть кислорода должна быть поэтому по крайней мере на 1-2 порядка ниже Qz-Fa-Mt-буфера (при $\lg f_{\text{O}_2} = -7$; $f_{\text{SO}_2} = 1$ бар).

Прямая оценка потенциала кислорода в процессе кристаллизации расплавов может быть получена на основании изучения реликтовых магматических минералов. Такие реликты имеются в образцах протерозойских коматиитовых базальтов кряжа Ветреный пояс. В одном образце (1782) проанализированы оливин и хромшпинелид (табл. 12), что позволяет произвести оценку f_{O_2} .

Обр. 1782 взят из покрова черных шаровых лав коматиитовых базальтов. Порода сложена крупными (до 0,5 мм) серпентиновыми псевдоморфозами по идиоморфным изометричным кристаллам оливина, помещенными в мелкозернистую хлорит-серпентинитовую массу, замещающую стекло. Судя по структуре породы, никаких других силикатных минералов в ней не было. Реликты магматических оливинов располагаются в центральных частях серпентиновых псевдоморфоз и нередко окружены каймами магнетита (рис. 30). Отдельные кристаллы характеризуются очень хорошей сохранностью оливина (рис. 31), что дало возможности проанализировать самые крайние зоны минерала. Оливин содержит довольно много CaO (0,2-0,25 мас.%), что определенно говорит об его высокотемпературном магнетическом генезисе. Центральные зоны оливина имеют магнезиальность 0,87, к краям она падает до 0,84 (рис. 32). Валовой состав обр. 1782 имеет $X_{\text{Mg}} = 0,722$. В то же время расплав, равновесный с $\text{Ol}_{0,87}$ должен быть несколько менее магнезиальным (около 0,682 исходя из значения $K_{\text{D}}^{\text{O}^{\text{L}}} = 0,32$).

Таблица 12

Химические составы (в мас.%) пород, расплавов
и реликтовых минералов из суйсария кряжа Ветреный пояс

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	48,2	40,1	39,8	51,6	52,7	0,56	0,56	—
TiO ₂	0,59	—	—	0,58	0,58	0,56	0,57	0,45
Al ₂ O ₃	10,20	—	—	11,79	12,88	13,10	13,19	13,9
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	4,11	7,03
FeO	10,62	13,60	15,0	10,86	10,63	35,6	32,1	27,9
MnO	0,22	—	0,28	0,22	0,22	0,71	0,72	0,52
MgO	15,4	45,9	45,1	13,09	10,03	1,55	1,55	4,20
CaO	8,41	0,19	0,24	9,60	10,52	—	—	—
Na ₂ O	1,81	—	—	2,02	2,35	—	—	—
K ₂ O	0,35	—	—	0,35	0,35	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0,038	—	—	—	—	47,0	47,2	46,8
п.п.п.	3,26	—	—	—	—	—	—	—
Σ	99,17	99,79	100,42	100,11	100,26	99,08	100,0	100,80
Si	0,456	1,001	0,994	0,471	0,486	—	0,019	—
Ti	0,004	—	—	0,004	0,004	—	0,015	0,011
Al	0,114	—	—	0,127	0,140	—	0,536	0,553
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	0,107	0,178
Fe ²⁺	0,084	0,284	0,314	0,083	0,082	—	0,927	0,785
Mn	0,002	—	0,006	0,002	0,002	—	0,021	0,015
Mg	0,217	0,710	1,680	0,178	0,138	—	0,080	0,211
Ca	0,085	0,005	0,006	0,094	0,104	—	—	—
Na	0,033	—	—	0,038	0,042	—	—	—
K	0,004	—	—	0,004	0,004	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	1,293	1,247
X _{Mg}	0,721	0,858	0,843	0,682	0,627	—	—	—

Примечание. 1 — Коматиитовый базальт обр. 1782; 2—3 — реликтовый оливин из обр. 1782: 2 — ядро, 3 — край кристалла; 4 — расплав равновесный с центральными зонами оливина; 5 — расплав, равновесный с краевыми зонами реликтов оливина; 6 — шпинель из обр. 1782; 7 — та же шпинель, пересчитанная на идеальную кристаллохимическую формулу AB₂O₄; 8 — реликтовая магматическая шпинель из коматиитового потока Мурро Тауншип (Канада) — по [24].

Такого результата и следовало ожидать, поскольку структура породы свидетельствует об ее кумулятивном происхождении. Можно предположить, что ее высокая магнезиальность обусловлена накоплением оливина, отвечающего по составу центральным зонам ($X_{Mg} = 0,87$) в расплаве, равновесном с этим оливином ($X_{Mg} = 0,682$). Тогда можно записать систему балансовых уравнений типа $n_a^{Ol} \cdot \alpha + n_a^L (1 - \alpha) = n_a^{1782}$ (n_a — содержание компонента a , α — относительное количество оливина), которая совместно с условием $X_{Mg}^L = 0,682$ позволяет рассчитать состав расплава, равновесного с оливином центральных зон вкрапленников. Расчеты показывают, что состав обр. 1782 можно представить как сумму 9 частей оливина с $X_{Mg} = 0,87$ и 91 частей расплава, состав которого приведен в табл. 12. Наличие однородных ядер в центре кристаллов оливина свидетельствует о том, что оливин этих ядер находился в контакте с распла-

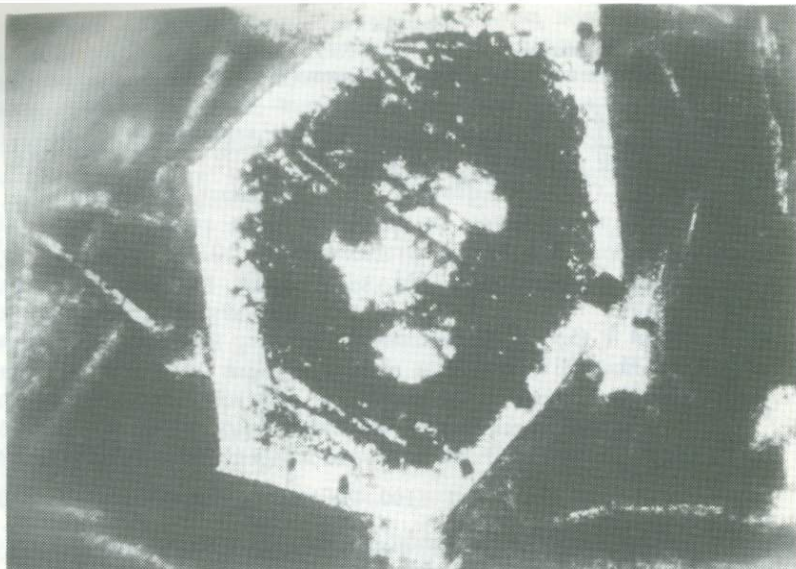
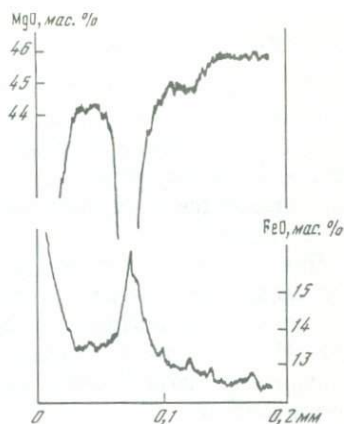


Рис. 30. Реликты оливина с каймой магнетита в центре серпентиновой псевдоморфозы, обр. 1782 (проходящий свет, без анализатора; увел. 60)



Рис. 31. Хорошо сохранившееся зерно магматического оливина в коматиитовом базальте обр. 1782 со слабой серпентинизацией по краям и трещинам (проходящий свет, без анализатора, увел. 60)

Рис. 32. Изменение состава реликтового оливина из обр. 1782 от края кристалла (0) к центру



вом достаточно долго. Можно предположить, что извергающаяся лава состояла из расплава со взвешенными в нем кристаллами оливина (среднее количество оливина могло сильно отличаться от 10%, поскольку могла иметь место гравитационная дифференциация).

Сопоставление состава оливина и рассчитанной жидкости с данными экспериментов позволяет оценить температуру расплава. В оп. 1-30 в равновесии с расплавом находится оливин с $X_{Mg} = 0,87$. Состав расплава близок к рассчитанному для обр. 1782. Температура равновесия в эксперименте составляет 1375°C при давлении 10 кбар. Учитывая наклон линии ликвидуса ($7,5^{\circ}\text{C}/\text{кбар}$), получаем температуру при 1 атм 1300°C . Примерно такую же температуру должна иметь наша гипотетическая смесь кристаллов оливина с расплавом (см. табл. 12) на поверхности. Отметим, что эта оценка может быть несколько заниженной, поскольку оливин здесь уже довольно железистый и наклон линии ликвидуса может быть меньшим. Практически идентичное значение $T = 1309^{\circ}\text{C}$ дает оценку по уравнению Л.Л. Перчука и В.И. Ваганова для температуры ликвидуса базальтового расплава [66].

На поверхности происходит быстрое остывание расплава, приводящее к дальнейшей кристаллизации все более железистого оливина. Последний кристаллизующийся оливин имел магнезиальность 0,84, после чего произошла закалка расплава с образованием стекла. Скорость остывания была слишком высока, для того, чтобы успело установиться равновесие оливин—расплав. Это привело к появлению зональности во внешних частях кристаллов оливина, которую можно описать моделью фракционной кристаллизации. При этом константа распределения Fe и Mg между оливином и расплавом запишется следующим образом:

$$K_D^{O-L} = n_{MgO}^L / n_{FeO}^L : dn_{MgO}^L / dn_{FeO}^L.$$

Интегрирование этого выражения дает

$$\ln n_{MgO}^L / n_{FeO}^L = K_D^{O-L} \ln n_{MgO}^0 / n_{FeO}^0,$$

где n_{MgO}^0 и n_{FeO}^0 — первоначальные содержания MgO и FeO в расплаве.

Если содержания компонентов выразить в молекулярных количествах

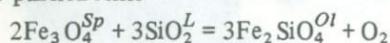
вах, то для всех элементов, кроме Fe и Mg, имеем

$$P_i [(n_{\text{MgO}}^0 - n_{\text{MgO}}^L) + (n_{\text{FeO}}^0 - n_{\text{FeO}}^L)] (P_{\text{Mg}} + P_{\text{Fe}}) = n_i^0 - n_i^L,$$

где P_i — стехиометрический коэффициент в формуле оливина.

Исходя из этих уравнений, был рассчитан состав расплава, равновесного с оливином краевых зон ($X_{\text{Mg}} = 0,627$) (см. табл. 12). В результате из расплава должно отсадиться 20 мас.% оливина, что в общем хорошо согласуется с оценкой количества псевдоморфоз по кристаллам оливина в шлифе.

Помимо оливина, в обр. 1782 проанализирована шпинель, представленная сильно железистым хромитом с 13 мас.% Al_2O_3 (см. табл. 12). Близкие по составу шпинели описаны в потоках коматитов из других районов. Предполагая, что шпинель находилась в равновесии с расплавом и оливином с магнезиальностью 0,87, можно оценить потенциал кислорода по равновесию



для $P = 1$ атм и $T = 1573$ К, имеем

$$RT \ln K_p = RT \ln f_{\text{O}_2} (a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4})^3 / (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2 (a_{\text{SiO}_2})^3 = -57918 \text{ Дж/моль} \quad [69]$$

Как и ранее, принимаем

$$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = (X_{\text{Fe}}^{Ol})^2 \text{ и } a_{\text{SiO}_2} = X_{\text{SiO}_2}^L.$$

Из-за низких содержаний Fe_2O_3 в шпинели активности магнетита будут сильно зависеть от принимаемой модели твердого раствора шпинели. Использование моделей Р. Сэка [71] и И. Рябчикова и др. [17] дает значение активности магнетита в проанализированной шпинели соответственно 0,0019 и 0,0069. Исходя из значений активностей компонентов в минералах и расплаве получены оценки $\lg f_{\text{O}_2}$. Для шпинели, по модели Р. Сэка, $\lg f_{\text{O}_2} = -9,2$, по И.Д. Рябчикову и др. — $-8,1$, что несколько ниже значения $\lg f_{\text{O}_2}$ для $Qz-Fa-Mt$ -буфера при тех же условиях ($-7,3$ по [31]).

Зная потенциал кислорода, мы можем определить отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в расплаве, используя эмпирическое уравнение А. Килинка и др. [53]. Оценка по этой модели показывает, что доля Fe^{3+} составляет около 5% от всего железа. Предполагая, что расплав обр. 1782 образовался в ходе фракционирования оливина от коматитовой магмы в закрытой системе, можно рассчитать изменение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\lg f_{\text{O}_2}$ в ходе этого процесса. С использованием этого подхода был оценен окислительно-восстановительный потенциал в гипотетическом исходном коматитовом расплаве. Полученные значения $\lg f_{\text{O}_2}$ укладываются между буферами $Qz-Fa-Mt$ и $Fe-Wu$ во всем интервале дифференциации, вплоть до расплавов с 30 мас.% MgO .

Повышение давления приведет к изменению значений f_{O_2} , однако в случае закрытой системы положение относительно буферных реакций $Qz-Fa-Mt$ и $Fe-Wu$ не изменится. Заслуживает внимания также тот факт, что f_{SO_2} при этих условиях в равновесии с сульфидами не превышает первых бар, что говорит о возможности скопления сульфидов в карельских коматитах.

Сопоставление этих оценок с ранее определенными значениями потенциала кислорода в ампулах (см. выше) показывает, что в наших опытах f_{O_2} примерно на порядок ниже возможных значений в области генерации магмы. По различным оценкам f_{O_2} в верхней мантии располагается между буферами $Qz-Fa-Mt$ и $Fe-Wu$ [36] примерно на 4–5 порядков выше определенной нижней границы. Таким образом, потенциал кислорода в мантии явно выше, чем в наших ампулах. Изменение окислительно-восстановительного потенциала не скажется сильно на положении ликвидуса, пока первой кристаллизующейся фазой остается оливин, на что указывает постоянно коэффициентом распределения Fe и Mg между оливином и расплавом. Существенное влияние на фазовые соотношения оно может оказать в случае, если это приведет к появлению новых фаз. Так это случилось в наших опытах с появлением металлической фазы, что заставило внести существенные коррективы в экспериментальные данные для оценки глубинности формирования магмы.

Рассмотрим теперь возможности образования ряда коматиитовых базальтов с содержаниями MgO менее 20 мас.%. Генетическая связь их с коматиитами подтверждается общностью трендов на вариационных диаграммах и идентичностью соотношений нелетучих литофильных элементов. Связь эта может осуществляться двумя способами. Либо все эти породы образовались в результате различных степеней плавления одного источника, либо ряд пород коматиитовой серии возникает в ходе эволюции некоторого первичного расплава. Вопрос, следовательно, заключается в том, являются ли коматиитовые базальты первичными выплавками из мантии или продуктами дифференциации коматиитового расплава.

Состав обр. 127, являясь одним из наиболее магнезиальных среди некумулятивных вулканических пород Восточной Карелии, может представлять собой неплохое приближение к первичному коматиитовому расплаву. Дифференциация таких высокомагнезиальных расплавов должна идти с чрезвычайной легкостью, так что появление их на поверхности требует исключительных тектонических условий, способствующих очень быстрому подъему магмы (в архее, впрочем, такие условия, видимо, не были столь исключительными). Это связано с очень быстрой потерей Mg из расплава при отделении оливина. Снижение температуры на 50–70 °C приводит к уменьшению содержания MgO от 30 до 17 мас.% (рис. 33).

Ряд расплавов, образованных отделением оливина от коматиита обр. 127, совпадает с трендами коматиитовой серии на вариационных диаграммах вплоть до пород с 12–13 мас.% MgO . Образование расплавов пород коматиитовой серии в результате различных степеней плавления мантийного материала в равновесии с оливином и ортопироксеном привело бы к совершенно отличным трендам на вариационных диаграммах, в частности не наблюдалось бы такое быстрое возрастание содержания SiO_2 в расплаве по мере снижения концентрации MgO . Это обстоятельство служит серьезным аргументом в пользу кристаллизационной дифференциации при участии одного оливина в развитии коматиитовых расплавов в интервале содержания MgO 30–13 мас.%. Таким образом, кристаллизационная дифференциация при низких давлениях в поле стабильности оливина на ликвидусе является приемлемым механизмом образования коматиитовых базальтов из первичной коматиитовой магмы.

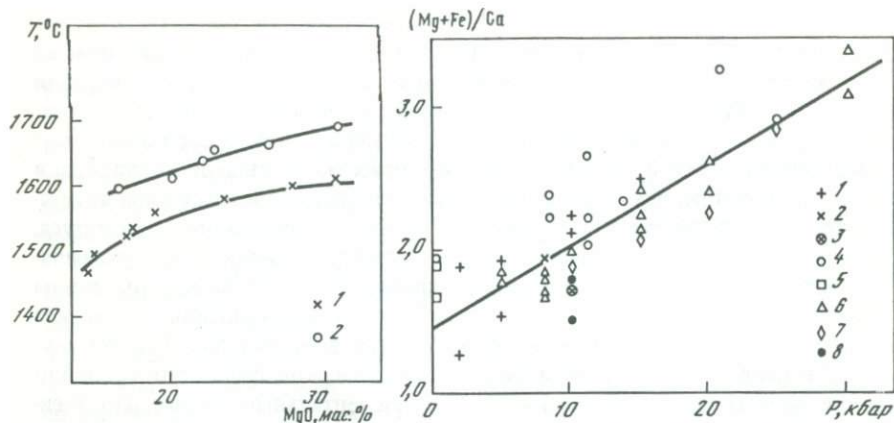


Рис. 33. Температуры ликвидусов дифференцированных расплавов из опытов с коматитом обр. 127

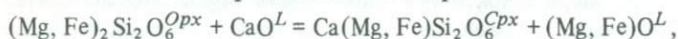
1 — $P = 10$ кбар; 2 — $P = 20$ кбар

Рис. 34. Зависимость отношения $(Mg + Fe) : Ca$ (атом. кол-во) в расплавах, равновесных с ромбическим и моноклинным пироксеном от давления

1 — по [50]; 2 — по Т. Фуджи, И. Куширо, 1977 г. (см. [16]); 3 — по [39]; 4 — по К. Ито, Дж. Кеннеди, 1974 г. (см. [16]); 5 — по Т. Гроуву и др., 1982 г. (см. [16]); 6 — по [75]; 7 — по [37]; 8 — данная работа

Изучение коматитового базальта обр. 1774 показывает, что он мог находиться в равновесии с оливином и ортопироксеном при $P \approx 12$ кбар и $T \approx 1400^\circ C$ (см. рис. 21). Магнезиальности ликвидусных минералов при этом очень близки к магнезиальности оливинов и пироксенов в примитивной мантии ($\sim 0,9$). Поэтому расплав обр. 1774 может образоваться либо при плавлении источника, существенно отличного по составу от той мантии, из которой выплавился расплав коматита обр. 127, либо при очень низких степенях плавления модельной примитивной мантии. Первая возможность, строго говоря, не может быть отвергнута, но представление о вертикальной расслоенности мантии в AR не подтверждается никакими данными и кажется маловероятным. Низкие степени плавления мантии при 20–25 кбар могут дать расплавы с 17% MgO, однако при этом в остатке, помимо оливина и ортопироксена, должен сохраняться клинопироксен (см. рис. 5). Между тем наши эксперименты показывают, что ассоциация $Ol + Opx + Cpx$ не стабильна на ликвидусе обр. 1774 ни при каких условиях, так что расплав с 17% MgO, полученный из примитивной мантии, будет существенно отличаться от состава коматитового базальта обр. 1774.

Равновесие моноклинного и ромбического пироксенов с расплавом можно схематически представить в виде реакции

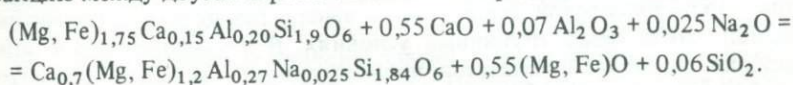


поскольку $X_{Mg}^{Opx} \approx X_{Mg}^{Cpx}$ при высоких магнезиальностях фаз. Константу равновесия этой реакции, если принять идеальную модель силикатного расплава, можно представить в виде

$$K_p = (X_{MgO}^L + X_{FeO}^L) / X_{CaO}^L.$$

Эта величина зависит от T , P и состава расплава. Как показывает анализ литературных данных, для базальтовых расплавов можно в первом приближении пренебречь зависимостью K от T и состава и считать, что она определяется только давлением (рис. 34). Высокое отношение $(\text{Fe} + \text{Mg})/\text{Ca}$ в обр. 1774 (4,1) свидетельствует об очень высоком давлении (> 25 кбар) кристаллизации клинопироксена на ликвидусе, что подтверждает экспериментальными данными. В коматитовом базальте обр. 95/265 это отношение заметно ниже ($\sim 2,5$), что приводит к появлению моноклинного пироксена на ликвидусе уже при 10 кбар (см. рис. 22). Несколько повысив содержание SiO_2 в обр. 95/265, можно в принципе получить состав с парагенезисом $Ol + \text{Opx} + \text{Cpx}$ на ликвидусе. Такой расплав мог бы быть первичным мантийным, чему впрочем противоречит его низкая магнезиальность (0,62). Для коматитовых базальтов с 14–18 мас.% MgO из других районов также характерны высокие значения $(\text{Mg} + \text{Fe})/\text{Ca}$ (3)–(4) при $X_{\text{SiO}_2} = 0,45\text{--}0,47$. Такие расплавы не могут ни при каких условиях находиться в равновесии с $Ol + \text{Opx} + \text{Cpx}$ и, следовательно, вряд ли являются прямыми выплавками из примитивной мантии.

Помимо Mg , Fe и Ca , на равновесие ортопироксен–клинопироксен–расплав оказывают воздействие и другие элементы вследствие их разной растворимости в этих минералах. Взяв составы пироксенов из оп. 1-48, реакцию между двумя пироксенами можно представить в виде



Как следует из этой реакции, повышения содержаний $\text{Al}_2 \text{O}_3$ и $\text{Na}_2 \text{O}$ должно стабилизировать клинопироксен. Поэтому расплав, равновесный с лерцолитовой ассоциацией, можно получить из обр. 1774 удалением части MgO и введением некоторого количества $\text{Al}_2 \text{O}_3$ и $\text{Na}_2 \text{O}$. В результате этой операции мы получим в какой-то момент состав, близкий к примитивным высокомагнезиальным толеитовым базальтам. Действительно, возможность выплавления из мантии высокомагнезиальных толеитовых базальтов была экспериментально показана в ряде работ по плавлению перидотитов и кристаллизации базальтов [50, 37].

Наиболее низкомагнезиальный коматитовый базальт обр. 52 не имеет на ликвидусе оливина даже при 10 кбар. Это обстоятельство совместно со сравнительно низкой магнезиальностью (ликвидусный пироксен при 10 кбар имеет $X_{\text{Mg}} = 0,88$), свидетельствует о его производном характере. При этом положение данного состава в ряду дифференциации позволяет предположить его образование в результате отделения одного оливина от высокомагнезиального коматитового расплава. Судя по мольной доле SiO_2 в расплаве обр. 52, появление оливина на ликвидусе можно ожидать при давлении около 4 кбар, что является верхней оценкой глубинности процесса фракционирования коматитового расплава.

Таким образом, наши экспериментальные данные позволяют предположить следующую модель образования и развития коматитовых серий. Первичные коматитовые расплавы с очень высоким содержанием MgO (до 30 и более мас.%) образуются в результате высоких степеней плавления примитивной мантии при сохранении в остатке оливина и ром-

бического пироксена. Оценка условий этого процесса дает следующие значения термодинамических параметров: $P = 35-40$ кбар, $T = 1790-1860$ °С, $\lg f_{O_2} > -7$. Крайняя неустойчивость таких расплавов, связанная с быстрым падением содержаний MgO при снижении температуры и легкостью дифференциации, требует исключительных тектонических условий, способствующих очень быстрому подъему расплава к поверхности Земли (обстановка растяжения, возможно, связанная с катастрофическими явлениями, вроде ударов крупных метеоритов). Коматиитовые базальты с содержанием MgO > 12 мас.% образуются в результате отделения от первичного расплава одного оливина, что возможно только в малоглубинных условиях. Такое фракционирование могло иметь место в случае образования близповерхностных промежуточных камер, в которых расплав очень быстро достигал бы базальтового состава с 16–18 мас.% MgO.

В дальнейшем дифференциация несколько замедляется в связи с более быстрым падением температуры ликвидуса при уменьшении содержания MgO и увеличением вязкости расплава. Длительное функционирование таких камер с периодическими излияниями расплавов приведет к образованию серии от высокомагнезиальных коматиитов до пород, приближающихся по составу к толеитовым базальтам, но с коматиитовой спецификой по ряду элементов (Al, Ti, Ni). Одновременно происходит развитие пород толеитовой серии, также выплавляющихся из примитивной мантии, но в менее глубинных условиях. В случае наличия в зоне выплавления толеитовых базальтов промежуточных очагов с коматиитовыми расплавами взаимодействие последних с веществом мантии приведет к смещению их состава в сторону толеитов, что в конечном итоге выразится в перекрытии полей коматиитовых и толеитовых базальтов.

Чрезвычайно высокие температуры выплавления исходных коматиитовых магм требуют геотермического градиента, значительно более высокого, чем современный (для сравнения можно привести параметры выплавления исходных магм океанических толеитов, оцененные Т. Ирвайном в 1979 г.: $T = 1450$ °С, $P = 20$ кбар). Широкое развитие коматиитов в архее, видимо, наиболее серьезный аргумент в пользу остывания Земли. Наличие пород, близких к коматиитам в фанерозое [20, 33], свидетельствует о том, что такие условия реализовались и позднее, однако безусловно в очень ограниченных масштабах. Характерно, что все протерозойские и фанерозойские коматииты содержат не более 20–22 мас.% MgO, т.е. существенно меньше, чем архейские. Интересно в этом плане также уменьшение относительного количества ультраосновных пород при переходе от раннеархейских зеленокаменных поясов к позднеархейским (соответственно 10–20 и 1–10% по [32]), хотя различие в максимальном содержании MgO в коматиитах не отмечается.

Сопоставление условий выплавления коматиитов и современных базальтов дает скорость остывания мантии в пределах 100–150 °С/1 млрд лет, что хорошо согласуется с моделью параметризованной конвекции Н. Шарпа и У. Пелтиера [3].

Однако, как уже отмечалось в первой части книги, очень высокие температуры мантии (почти на 400 °С выше современных) не согласуются с результатами геотермобарометрии архейских гранулитов. Полученные

результаты означают, что температуры порядка 1800°C действительно реализовались в архее на сравнительно небольших глубинах (100–125 км). Однако данные оценки вряд ли могут отвечать средней температуре мантии на этом уровне. Как показали расчеты Г. Джарвиса и Я. Кэмпбелла [51], повышение температуры мантии всего на 100°C по сравнению с современной приведет к очень неоднородному распределению тепла. В этом случае коматиты могут образовываться в местах локального перегрева, "горячих пятнах".

Другая возможность связана с гипотезой существования океана коматитовой магмы в архее [54]. С этой точки зрения интересно отметить, что оцененные условия генерации коматитового расплава с 33 мас.% MgO совпадают с предполагаемой точкой инверсии плотности в таких расплавах. Во всяком случае данных по условиям генерации коматитов явно недостаточно для однозначных суждений о термальном режиме архейской мантии. Однако эти параметры могут быть использованы либо в качестве граничных условий, либо в качестве критерия достоверности при построении глобальных моделей.

ВЫВОДЫ

В самом общем виде результаты экспериментов с коматитами и коматитовыми базальтами можно сформулировать следующим образом. Ликвидусным минералом расплавов, содержащих более 12 мас.% MgO при низких давлениях является оливин. При высоких давлениях оливин сменяется ромбическим пироксеном. Повышенные давления и (или) отношения $\text{Ca}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ в расплаве расширяет поле кристаллизации моноклинного пироксена. Однако в коматитовых базальтах с высоким содержанием MgO (более 17 мас.%) моноклинный пироксен кристаллизуется на ликвидусе только при давлениях более 30 кбар. В расплавах, содержащих около 12 мас.% MgO, оливин стабилен на ликвидусе при давлениях не более 5 кбар.

Эти результаты в совокупности с данными по геологии и геохимии коматитовой серии позволяют установить следующее:

1. Первичные коматитовые расплавы, содержащие около 30 мас.% MgO, образуются в результате плавления мантийного лерцолита и отделяются от гарцбургитового рестита при давлении 37–42 кбар и температуре $1775\text{--}1825^{\circ}\text{C}$. Температура расплава на поверхности составляет не менее 1550°C . Нижний предел потенциала кислорода, определяемый по условию отсутствия металлической фазы, оценивается $\lg f_{\text{O}_2} = -7,2$ в зоне генерации, $-10,5$ – на поверхности.

2. Расплавы коматитовых базальтов с 15–17 мас.% MgO не могут образоваться в ходе частичного плавления примитивного мантийного лерцолита. Более вероятным для них является происхождение в результате фракционирования оливина от расплава, содержащего около 30 мас.% MgO. Составы пород коматитовой серии согласуются с моделью кристаллизационной дифференциации при участии одного оливина, вплоть до содержаний MgO около 12 мас.%. Этот процесс мог проходить только в малоглубинных условиях при давлении менее 5 кбар.

ГЕОХИМИЯ ПОРОД КОМАТИТОВОЙ СЕРИИ
ВОСТОЧНОЙ КАРЕЛИИ

До сих пор все наши построения основывались на поведении главных петрогенных элементов. Проведенные расчеты и эксперименты показали, что вариации содержаний этих компонентов согласуются с моделью образования исходных коматиитовых магм в ходе высоких степеней плавления мантии и кристаллизационной дифференциации этих расплавов при низких давлениях. Исходный расплав в нашей модели аппроксимируется наиболее высокомагнезиальными коматиитами без кумулятивного оливина (такие породы содержат примерно 30 мас.% MgO).

Менее основные породы представляют собой закристаллизованные порции остаточных расплавов, образующихся в ходе дифференциации (возможно, с небольшим количеством кумулятивных фаз). В рамках такой модели концентрации элементов оказываются однозначно определенными и, если известно их содержание в исходном субстрате и коэффициенты распределения между расплавом и минералами, могут быть вычислены как функции степени дифференциации исходного расплава. В качестве количественной характеристики степени дифференциации можно использовать относительное количество выделившихся кристаллических фаз, либо какой-то параметр состава расплава, заметно меняющийся при кристаллизации. Учитывая, что в широком интервале составов мы имеем дело с кристаллизацией одного оливина, удобнее всего рассматривать вариации содержаний элементов в зависимости от концентрации MgO в расплаве.

Вариации содержаний главных элементов в породах коматиитовой серии Восточной Карелии и геологическое положение этих пород были рассмотрены ранее (см. гл. II). Помимо основных элементов, в этих образцах были проанализированы элементы-примеси и в том числе некоторые редкоземельные элементы (табл. 13). Анализы были выполнены П. Саддеби в Горной школе Имперского колледжа Лондона (Великобритания) методом высокочастотной индукционной плазменной эмиссионной спектроскопии. Для исследования наших образцов применялась методика, описанная в работе [77], несколько измененная П. Саддеби. Повторные анализы некоторых образцов показали хорошую воспроизводимость по всем элементам, за исключением La и Cu, при очень низких содержаниях (табл. 14).

Рассмотрим сначала вариации концентраций элементов в расплаве в ходе близповерхностной кристаллизационной дифференциации. В нашем случае задача облегчается тем, что в очень широком интервале составов (от первичного расплава с 30 мас.% MgO до базальтов с 12 мас.% MgO) единственной кристаллической фазой будет оливин. Примем обозначения: C_i^0 и C_i^L соответственно концентрации элемента i в исходном и дифференцированном расплаве (везде рассматриваются весовые концентрации элемента или окисла), α_L — относительное количество расплава, определенное как отношение массы расплава к суммарной массе всех фаз,

Таблица 13
Содержания редких элементов (г/г)
в породах коматитовой серии Восточной Карелии

Элементы	AR						
	127-20	127-4	127-8	919	95/265	52	8039
Ba	15	25	35	40	35	25	15
Be	He опр.	0,1	He опр.	0,2	0,1	He опр.	0,1
Cr	1150	2380	1920	2430	1220	670	420
Cu	10	20	35	40	40	70	20
Ni	2000	1400	1550	680	250	390	185
Sr	10	10	10	70	75	45	90
V	90	115	100	200	200	200	200
Zn	30	190	125	80	75	90	90
Zr	He опр.	15	15	He опр.	20	20	40
Y	3,00	3,96	5,33	12,60	9,80	13,70	15,50
La	1,00	0,50	1,10	3,30	1,10	0,70	1,50
Ce	2,10	1,80	3,00	8,70	2,60	2,80	5,00
Pr	0,29	0,47	0,56	1,77	0,72	0,59	0,95
Nd	0,99	1,30	1,93	7,05	2,64	2,28	2,86
Sm	0,27	0,46	0,67	1,89	0,83	0,86	1,32
Eu	0,08	0,14	0,26	0,52	0,35	0,32	0,50
Gd	0,15	0,39	0,70	1,90	1,07	1,27	1,72
Dy	0,53	0,61	0,83	2,18	1,60	2,05	2,32
Ho	0,09	0,12	0,16	0,41	0,31	0,42	0,46
Er	0,34	0,38	0,44	1,27	1,01	1,37	1,30
Yb	0,40	0,43	0,43	1,28	1,06	1,47	1,45
Lu	0,06	0,05	0,06	0,19	0,16	0,23	0,24

Элементы	AR				PR	
	49	5-1	7010-3	7010	345-4	1774
Ba	185	75	30	25	10	225
Be	0,2	0,5	0,3	0,1	He опр.	0,1
Cr	470	520	440	380	2480	1830
Cu	25	95	95	85	40	95
Ni	250	190	180	170	620	540
Sr	120	125	115	90	25	200
V	240	240	250	260	170	170
Zn	105	95	95	85	70	80
Zr	25	50	40	45	20	45
Y	14,60	18,90	19,00	20,00	4,27	12,30
La	0,60	3,40	1,80	5,00	2,10	7,90
Ce	2,20	7,10	3,90	7,30	5,50	15,90
Pr	0,77	1,59	1,00	1,40	0,97	2,43
Nd	2,38	5,89	4,11	5,31	2,50	9,37
Sm	0,90	1,81	1,58	1,72	0,60	2,06
Eu	0,38	0,59	0,62	0,69	0,06	0,66
Gd	1,31	2,30	2,16	2,31	0,42	1,96
Dy	2,12	2,92	2,97	3,07	0,71	2,02

Таблица 13 (окончание)

Элементы	AR				PR	
	49	5-1	7010-3	7010	345-4	1774
Ho	0,46	0,59	0,59	0,61	0,13	0,37
Er	1,46	1,80	1,98	1,89	0,47	1,15
Yb	1,57	1,85	1,86	1,94	0,65	1,15
Lu	0,25	0,29	0,30	0,31	0,10	0,17

Элементы	PR			
	1782	3516	918-2	345-18
Ba	175	450	670	235
Be	0,3	0,4	0,5	0,3
Cr	1840	1330	1220	980
Cu	85	35	170	50
Ni	580	490	330	185
Sr	170	130	450	245
V	180	180	180	220
Zn	85	85	180	95
Zr	45	45	60	50
Y	12,10	13,40	12,60	19,00
La	7,40	9,30	11,20	11,40
Ce	14,40	17,90	19,30	23,30
Pr	2,36	2,60	2,89	3,22
Nd	8,94	9,60	11,04	11,87
Sm	1,97	1,99	2,29	2,77
Eu	0,64	0,73	0,73	0,90
Gd	1,89	2,00	2,01	2,90
Dy	2,06	2,15	2,10	2,93
Ho	0,39	0,41	0,39	0,58
Er	1,21	1,27	1,21	1,67
Yb	1,17	1,22	1,19	1,71
Lu	0,17	0,19	0,19	0,27

$K_i = C_i^{Ol}/C_i^L$. При равновесной кристаллизации оливина имеем:

$$C_i^L \alpha_L + C_i^{Ol} (1 - \alpha_L) = C_i^0, \quad (10)$$

откуда

$$C_i^L = C_i^0 / [K_i + \alpha_L (1 - K_i)]$$

или

$$C_i^L / C_i^0 = 1 / [K_i + \alpha_L (1 - K_i)]. \quad (11)$$

Уравнение (11) устанавливает зависимость концентрации элемента i в расплаве от количества оливина, отделившегося от первичного расплава. При анализе аналитических данных более удобно рассматривать зависи-

Таблица 14

Результаты повторных анализов редких элементов в породах коматитовой серии

Элементы	127-8		7010		127-13		5-1			
La	1,10	1,60	5,00	2,50	Ba	20	20	75	70	
Ce	3,00	3,30	7,30	5,60	Be	0	0,1	0,5	0,4	
Pr	0,56	0,61	1,40	1,29	Cr	2540	2550	520	520	616*
Nd	1,93	2,06	5,31	5,05	Cu	130	10	95	40	
Sm	0,67	0,71	1,72	1,64	Ni	1360	1360	190	185	165*
Eu	0,26	0,27	0,69	0,65	Sr	10	10	125	125	
Gd	0,70	0,71	2,31	2,23	V	125	120	240	240	224*
Dy	0,83	0,85	3,07	2,98	Zn	—	65	95	85	
Ho	0,16	0,15	0,61	0,60	Zr	15	15	50	40	
Er	0,44	0,44	1,89	1,88						
Yb	0,43	0,45	1,94	1,90						
Lu	0,06	0,06	0,31	0,29						
Y	5,33	5,44	20,00	18,70						

Аналитик П. Саддеби

* Содержания, определенные в ЦХЛ ИГЕМ АН СССР (аналитик Г. Есикова)

мость C_i^L от C_{MgO}^L . Последняя величина сама является функцией α_L . Для основных и ультраосновных расплавов

$$C_{MgO}^L/C_{FeO}^L : C_{MgO}^{Ol}/C_{FeO}^{Ol} = 0,3. \quad (12)$$

Кроме того, очевидно:

$$M_{MgO}^L + M_{MgO}^{Ol} = M_{MgO}^0, \quad (13)$$

$$M_{FeO}^L + M_{FeO}^{Ol} = M_{FeO}^0, \quad (14)$$

где M_i — масса окисла i в фазе (верхние индексы относятся к оливину, расплаву и исходному расплаву).

Далее, принимая $M^{Ol} = M_{MgO}^{Ol} + M_{FeO}^{Ol} + M_{SiO_2}^{Ol}$, записываем закон сохранения массы в виде

$$M^0 = M^L + M_{MgO}^{Ol} + M_{FeO}^{Ol} + \left[\frac{M_{MgO}^{Ol}}{n_{MgO}} + \frac{M_{FeO}^{Ol}}{n_{FeO}} \right] \frac{n_{SiO_2}}{2}, \quad (15)$$

где M^0 — масса исходного расплава; M^L — масса остаточного расплава; n — молекулярный вес окисла. При этом $\alpha_L = M^L/M^0$. Далее, не теряя общности, мы можем принять $M^0 = 100$, тогда величины M_i^0 окажутся численно равными C_i^0 и $M_i^L = \alpha_L C_i^L$. Учитывая эти соотношения и исключая неизвестные C_{FeO}^L , M_{FeO}^{Ol} , M_{MgO}^{Ol} из уравнений (12)–(15), приходим к уравнению третьей степени относительно α_L и C_{MgO}^L , решение которого дает

$$C_{MgO}^L = \frac{1}{\alpha_L} [C_{MgO}^0 - A + \sqrt{A^2 - 81,98 C_{MgO}^0 (1 - \alpha_L)}], \quad (16)$$

где $A = 28,63 (1 - \alpha_L) + 0,714 C_{MgO}^0 + 0,174 C_{FeO}^0$.

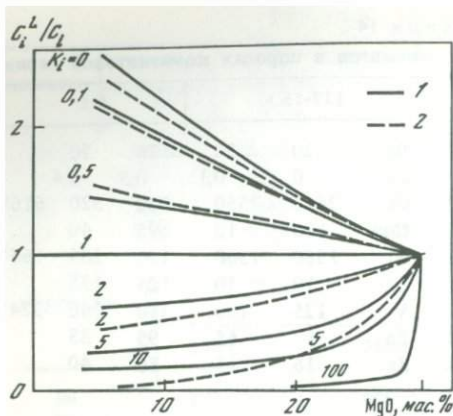


Рис. 35. Изменение концентрации элемента в расплаве в ходе отделения оливина от исходной жидкости, содержащей 30 мас.% MgO и 10 мас.% FeO при постоянном значении коэффициента разделения $K_i = C_i^{O1}/C_i^L$

Кристаллизация оливина: 1 — равновесная, 2 — фракционная

Совместное решение уравнений (11) и (16) устанавливает зависимость между C_{MgO}^L и концентрацией любого элемента. Для расчетов необходимо знать значение K_i . При этом уравнение (11) справедливо и в случае, когда K_i зависит от состава расплава. На рис. 35 показано изменение концентраций элементов в зависимости от C_{MgO}^L в ходе кристаллизации расплава с $C_{MgO}^0 = 30$ мас.% и $C_{FeO}^0 = 10$ мас.%, в случае $K_i = \text{const}$. Зависимость между содержаниями MgO и некогерентных элементов ($K_i < 1$) практически линейная. Для элементов с $K_i < 0,1$ можно с достаточной точностью принять $K_i = 0$ и $C_i^L = C_i^0/\alpha_L$.

В случае фракционной кристаллизации оливина для массы элемента M_i имеем

$$\frac{dM_i^L}{d\alpha_L} = C_i^L K_i. \quad (17)$$

Подставляя $M_i^L = C_i^L \alpha_L$, получаем

$$\frac{dC_i^L}{C_i^L} = (K_i - 1) \frac{d\alpha_L}{\alpha_L}. \quad (18)$$

Интегрирование последнего уравнения в случае $K_i = \text{const}$ дает:

$$C_i^L = C_i^0 \alpha_L^{K_i - 1}. \quad (19)$$

Распределение Mg и Fe между оливином и расплавом контролируется выражением:

$$C_{MgO}^L/C_{FeO}^L : dC_{MgO}^L/dC_{FeO}^L = 0,3, \quad (20)$$

интегрирование которого дает

$$(\alpha_L C_{MgO}^L/C_{MgO}^0)^{0,3} = \alpha_L C_{FeO}^L/C_{FeO}^0. \quad (21)$$

Подставляя C_{FeO}^L из уравнения (15), получаем:

$$(\alpha_L C_{MgO}^L/C_{MgO}^0)^{0,3} = 1 + \frac{1,23(C_{MgO}^0 - C_{MgO}^L) - 70,52(1 - \alpha_L)}{C_{FeO}^0}. \quad (22)$$

Уравнение (22) решается методом итераций. Результаты совместного решения уравнений (19) и (22) для $K_i = 0; 0,1; 0,5; 2; 5$ показаны на

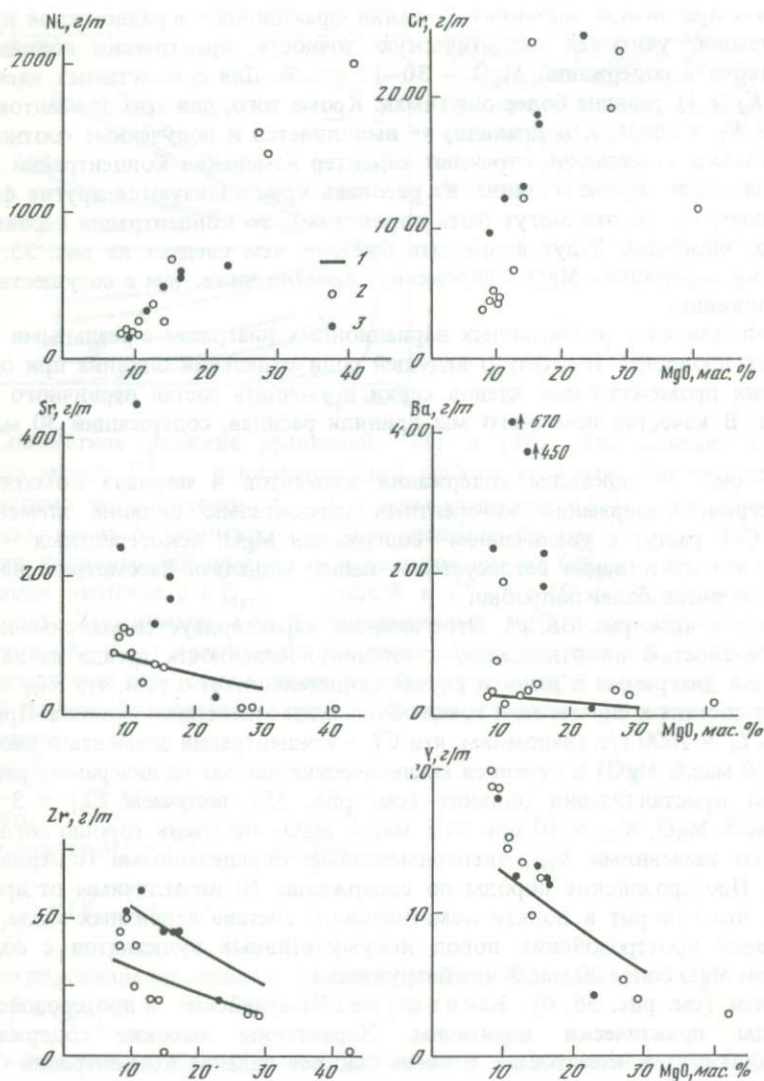
рис. 35. При низких значениях K_i линии фракционной и равновесной кристаллизации, учитывая аналитическую точность, практически совпадают в интервале содержаний MgO — 30–12 мас.%. Для совместимых элементов ($K_i > 1$) разница более ощутимая. Кроме того, для этих элементов условие $K_i = const$, как правило, не выполняется и полученные соотношения только качественно отражают характер изменения концентраций элементов. Если, кроме оливина, из расплава кристаллизуются другие фазы (в нашем случае это могут быть пироксены), то концентрации несовместимых элементов будут возрастать быстрее, чем следует из рис. 35, поскольку содержания MgO в пироксенах заметно ниже, чем в сосуществующих оливинах.

Сопоставление рассчитанных вариационных диаграмм с реальными позволяет проверить гипотезу о ведущей роли отделения оливина при образовании промежуточных членов серии и уточнить состав первичного расплава. В качестве исходного мы приняли расплав, содержащий 30 мас.% MgO .

На рис. 36 показаны содержания элементов в породах коматиитовой серии. Содержания когерентных относительно оливина элементов (Ni , Cr) растут с увеличением содержания MgO , некогерентных — падают, что качественно согласуется с нашей моделью. Рассмотрим вариации элементов более подробно.

Никель (см. рис. 36, а). Этот элемент характеризуется максимальной когерентностью по отношению к оливину. Линейность тренда на вариационной диаграмме в данном случае свидетельствует о том, что K_{Ni} зависит от состава в случае, если тренд обусловлен отделением оливина. Принимая $C_{Ni}^0 = 1600$ г/т (напомним, что C_i^0 — концентрация элемента в расплаве с 30 мас.% MgO) и перенося аналитические данные на диаграмму равновесной кристаллизации оливина (см. рис. 35), получаем $K_{Ni} = 3$ при 24 мас.% MgO , $K_{Ni} = 10$ при 11,5 мас.% MgO , что очень хорошо согласуется со значениями K_{Ni} , экспериментально определенными Н. Арндтом [22]. Протерозойские породы по содержанию Ni не отличимы от архейских, что говорит в пользу коматиитового состава первичных магм, хотя среди протерозойских пород некумулятивных вулканитов с содержанием MgO более 20 мас.% не обнаружено.

Хром (см. рис. 36, б). Как и в случае с Ni , архейские и протерозойские породы практически идентичны. Характерны высокие содержания (> 2000 г/т) в коматиитах и очень быстрое падение концентраций Cr в коматиитовых базальтах. Такое резкое обеднение расплавов хромом не может быть вызвано кристаллизацией оливина, поскольку значения K_{Cr} близки к 1. Возможно, в наших расплавах K_{Cr} даже меньше 1, поскольку образец из кумулятивной зоны коматиитового потока содержит меньше Cr , чем коматииты из зоны со спинифекс-структурами. Очень эффективно хром может удаляться из расплава при осаждении шпинели. Кристаллизация хромшпинелидов в наших породах подтверждается находкой реликтовой магматической шпинели в протерозойских коматиитовых базальтах (см. гл. II). Количество шпинели определяется содержанием хрома в исходном расплаве (~ 2500 г/т). Коэффициенты разделения других элементов между шпинелью и расплавом могут быть довольно значительны (для Ni , Ti , V), однако они все же на 1–2 порядка меньше,



чем для Cr. Поэтому небольшие количества хромшпинелида могут удалить из расплава почти весь хром, но практически не изменяют концентраций остальных элементов.

Все остальные проанализированные элементы входят в оливин в незначительных количествах ($K_i < 0,1$), поэтому в ходе дифференциации они накапливаются в расплаве.

Стронций и барий (рис. 36, в, г). Эти элементы, подобно K и Na, обладают, по-видимому, повышенной подвижностью при метаморфизме, что отражается в большом разбросе концентраций на вариационных диаграммах. Вполне определенно можно утверждать, что протерозойские поро-

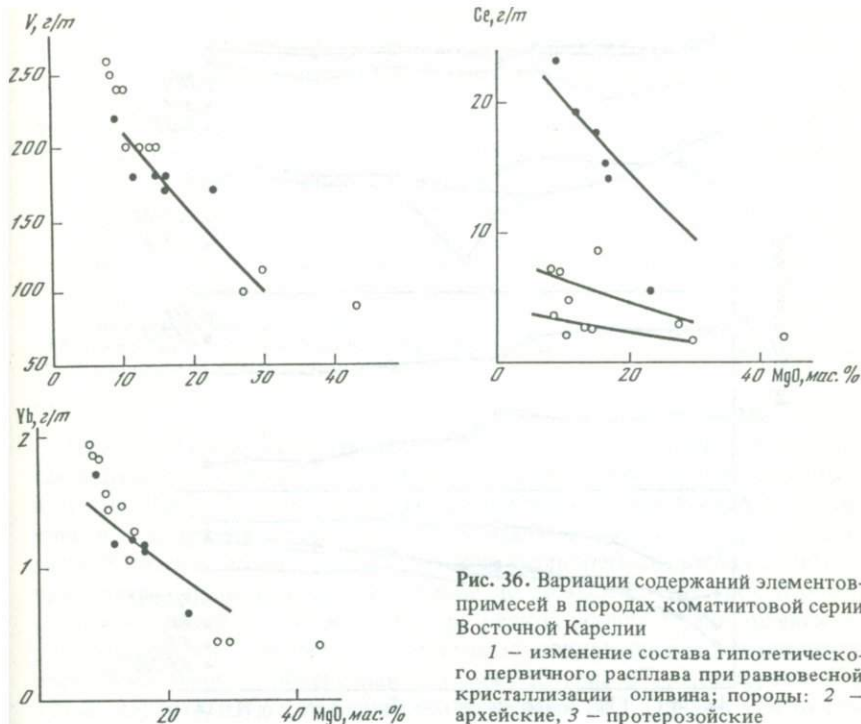


Рис. 36. Вариации содержаний элементов-примесей в породах коматиитовой серии Восточной Карелии

1 — изменение состава гипотетического первичного расплава при равновесной кристаллизации оливина; породы: 2 — архейские, 3 — протерозойские

ды значительно богаче этими элементами, чем архейские. Кроме того, вариации содержаний Sr и Ba в архейских породах хорошо описываются фракционированием оливина при $C_{Sr}^0 = 40$ г/т и $C_{Ba}^0 = 14$ г/т. При этом приходится допустить, что образцы коматиитов при метаморфизме были обеднены стронцием и обогащены барием, что, впрочем, не вызывает принципиальных возражений. С очень большой долей условности можно для протерозойских пород принять: $C_{Sr}^0 = 100$ г/т, $C_{Ba}^0 = 120$ г/т.

Цирконий (рис. 36, д). Протерозойские породы, как и в предыдущем случае, оказываются заметно богаче этим элементом. Линии фракционирования оливина неплохо согласуются с аналитическими данными при $C_{Zr}^0 = 15$ г/т для архейских пород и $C_{Zr}^0 = 25$ г/т для протерозойских. В породах с низкими содержаниями MgO (< 12 мас.%) концентрации Zr быстро возрастают, что по-видимому, связано с началом кристаллизации пироксенов и плагиоклазов.

Иттрий (рис. 36, е). По содержаниям иттрия архейские и протерозойские породы идентичны. На диаграмме MgO—Y породы с содержаниями MgO более 12 мас.% располагаются вблизи линии кристаллизации оливина из расплава с $C_Y^0 = 6$ г/т. При меньших магнезиальностях концентрации Y возрастают значительно быстрее, отмечая тем самым появления фаз с меньшим содержанием MgO, чем оливин, и не включающих в заметных количествах Y (пироксены, плагиоклаз).

Ванадий (рис. 36, ж). Поведение аналогично иттрию. $C_V^0 = 100$ г/т.

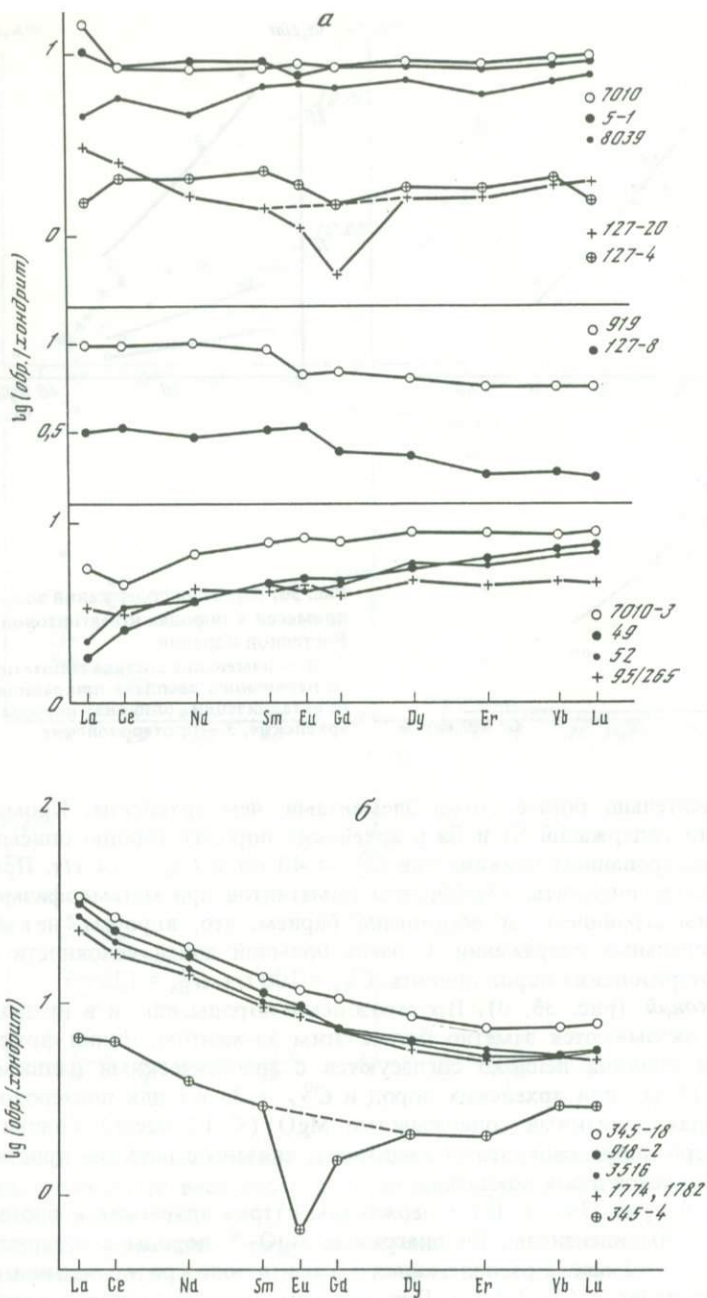


Рис. 37. Нормализованные к хондритовым содержания редкоземельных элементов в породах коматитовой серии Восточной Карелии (содержания РЗЭ в хондритах по данным Н. Накамуры, 1974 г.)

Породы: а – архейские, б – протерозойские

Т а б л и ц а 15

Содержание элементов-примесей (в г/т)
в первичных коматитовых расплавах и примитивной мантии

Элементы	AR	PR	ПМ*	Элементы	AR	PR	ПМ
Ni	1600	1600	2110	Y	6	6	4,6
Cr	2500	2500	3140	V	100	100	77
Sr	40	100	28	Ce	2	9,5	1,66**
Ba	14	120	6,9	Ti	1800	1800	1300
Zr	15	25	11				

*Примитивная мантия по [48].

** Вычислено по содержанию La в примитивной мантии (0,63) и $Ce/La = (Ce/La)_{Chnd} = 2,63$ (по данным А. Накамуры, 1974)

Редкоземельные элементы (рис. 36, з, и). По отношению к оливину лантаноиды ведут себя практически как совершенно некогерентные элементы, $K < 0,015$ [26]. Поэтому удаление из расплава оливина приведет к повышению концентраций элементов, но не изменит форму спектра редких земель. Учитывая это обстоятельство для интерпретации наших данных нам приходится принимать существование по меньшей мере трех первичных расплавов, различающихся по спектру редких земель. Среди архейских пород выделяется одна группа с примерно хондритовыми соотношениями всех РЗЭ и вторая – обедненная легкими РЗЭ (рис. 37). Два образца (919 и 127-8) характеризуются обеднением тяжелыми РЗЭ. Однако в этом случае степень обеднения сопоставима с точностью анализа и, кроме того, в обр. 127-4 и 127-20, взятых из того же потока, что и 127-8, отношения всех РЗЭ примерно хондритовые, поэтому мы отнесли эти аномальные образцы к первой группе.

Совершенно отличный спектр РЗЭ с заметным обогащением легкими получен для протерозойских образцов (см. рис. 37). Таким образом, наши породы различаются по содержаниям легких РЗЭ. Концентрации тяжелых РЗЭ во всех трех группах идентичны, причем отношения этих элементов близки к хондритовым. Вариации содержаний РЗЭ хорошо согласуются с моделью фракционирования оливина (см. рис. 36). При этом в ряду Gd–Lu концентрации элементов в первичных расплавах одинаковы. В отношении легких РЗЭ первичные расплавы должны сильно различаться. Так, для коматитовых серий архея $C_{Ce}^0 = 1,5–3$ г/т, а для протерозоя $C_{Ce}^0 = 9,5$ г/т (рис. 36, з).

В табл. 15 приведены содержания элементов-примесей в архейских и протерозойских коматитовых расплавах. Поведение легких РЗЭ свидетельствует о существовании двух различных первичных расплавов в архее. Очевидно, эти расплавы различались не только спектрами РЗЭ. Коматитовые магмы, обедненные легкими РЗЭ, видимо, были обеднены также другими элементами с высокой степенью некогерентности. Корреляция отношений Ce/Sm и Zr/Y (рис. 38) указывает на то, что расплавы с пониженным отношением легких редких земель к тяжелым, содержали также и меньше Zr. То же самое можно предположить и для Sr и Ba, но аналитические данные не позволяют достоверно установить такую зависи-

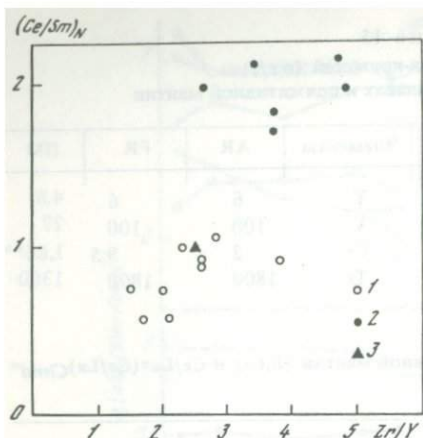


Рис. 38. Диаграмма $Ce/Sm-Zr/Y$ для пород коматитовой серии Восточной Карелии

Породы: 1 – архейские, 2 – протерозойские, 3 – примитивная мантия по [48]

мость из-за высокой подвижности этих элементов при метаморфизме. Различия между архейскими магмами были не столь велики, как между архейскими и протерозойскими, поэтому в табл. 15 приводятся данные для первичного расплава протерозойских коматитов и среднего для архейских.

По отношениям всех редких несовместимых элементов, а также Ca, Ti и Al первичные архейские расплавы оказываются идентичными примитивной мантии в пределах аналитической точности (табл. 16). Это обстоятельство позволяет выдвинуть следующие предположения.

1. Материал, из которого выплавлялись первичные магмы архейских коматитов, был близок по составу к примитивной мантии по [48].

2. В результате плавления в рестите остались фазы, не концентрирующие избирательно некогерентные элементы, т.е. учитывая минералогию мантии, только оливин и ортопироксен. Эти положения совпадают с выводами, полученными при анализе поведения главных петрогенных элементов. Однако при оценке степени плавления возникает явное противоречие. По главным элементам мы ранее получили $\alpha_L = 0,5$. Во всяком случае, для некоторых из проанализированных элементов-примесей (Ba, Sr, Ce, Zr) можно предположить очень низкие валовые коэффициенты разделения между расплавом и реститом ($K < 0,1$ [25]). Тогда степень плавления может быть определена как отношение содержания элемента в примитивной мантии к его содержанию в расплаве. Для всех этих высоко некогерентных элементов (кроме Ba) мы получаем $\alpha_L = 0,7-0,8$. Примерно такие же значения имеет это отношение и для элементов с большей когерентностью – Yb, Y, V, Ti.

Если состав мантии был таким, как в оценке [49], и степень плавления составляла примерно 0,5, тогда заметные количества некогерентных редких элементов должны были удерживаться кристаллическим остатком. В этом случае, для того чтобы обеспечить наблюдаемые концентрации элементов, коэффициенты разделения между гарцбургитовым реститом и расплавом для Sr, Zr, Y, PЗЭ, V и Ti должны быть равны 0,4–0,5. Эти значения, возможно, не столь уж неправдоподобны, как кажется на первый взгляд. Коэффициенты распределения большого количества некогерентных элементов между оливином, ортопироксеном и расплавом примерно одинаковы [25]. Очень низкие значения этих коэффициентов получены либо

Т а б л и ц а 16

Отношения содержаний элементов в первичных расплавах и мантии

Компоненты	AR	PR	ПМ	Компоненты	AR	PR	ПМ
CaO/Al ₂ O ₃ *	0,93	0,80	0,82	Yb/Y*	0,101	0,096	0,091
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ *	22,6	20,0	20,0	(Ce/Sm) _N *	0,94	1,96	1
Ti/Y	300	300	275	(Gd/Yb) _N *	0,86	1,20	1
Y/V	0,06	0,06	0,06	Ba/Sr	0,35	1,2	0,25
Ti/Zr	120	72	110	Sr/Zr	2,67	4,0	2,44
Zr/Y	2,5	4,2	2,5	Zr/Ce	7,5	2,6	7,8
Ce/Y	0,33	1,59	0,32				

*Среднее значение по образцам пород.

в опытах при 1 атм, либо по составам минералов и стекол в эффузивных породах, т.е. опять-таки при давлении около 1 атм.

Опыты при высоких давлениях [72] показывают, что при повышении давления коэффициенты распределения РЗЭ между оливином, пироксенами и расплавом возрастают, хотя остаются меньше 0,1 для легких редких земель. Очень высокие значения коэффициентов разделения (0,1–0,4 для пары оливин–расплав) РЗЭ, Sr и Ba получены в опытах Х. Шимицу и др. [72]. Эти цифры, полученные в коротких экспериментах (60 мин при 1130–1330°C), вряд ли отражают равновесное распределение между оливином и расплавом. Однако при высоких степенях плавления отделение расплава от кристаллического остатка должно осуществляться очень быстро и концентрации, по крайней мере редких элементов, могут заметно отклоняться от равновесных (Д. Мак-Кензи, 1984 г.).

Можно предположить, что в ходе частичного плавления концентрации редких некогерентных элементов в минералах не изменялись. Отношение количества моноклинного пироксена к суммарному количеству оливина и ортопироксена в примитивном мантийном лерцолите при 35 кбар составляет примерно 0,1. Концентрации РЗЭ, Ba, Sr в клинопироксене будут примерно в 10 раз выше, чем в сосуществующих оливинах и ортопироксенах [26]. Тогда в примитивной мантии примерно половина некогерентных редких элементов будет включена в моноклинный пироксен. При 50% плавлении в расплав перейдет весь *Srx* (~10% исходного материала) и часть *Ol-Opx* смеси (40% исходного материала). В результате в расплаве окажется только 70% от общего количества некогерентных редких элементов и отношение концентраций этих элементов будет равно 0,7, т.е. примерно такое, как мы имеем в действительности. Конечно, предположение о неравновесном характере плавления мантии весьма проблематично. Его проверка связана с решением вопросов о механизме генерации и сегрегации коматиитовой магмы, в частности с проблемой достижения очень высоких степеней плавления без отделения расплава, которая является одной из наиболее сложных в петрологии коматиитов.

С другой стороны, если исходить из очень низких значений коэффициентов разделения редких элементов между оливином, ортопироксеном и

расплавом, можно утверждать, что материал, из которого выплавлялись карельские коматииты, отличался по составу от модельной примитивной мантии [48]. Отличие при этом должно заключаться в соотношении главных и редких элементов. Либо мантия была беднее Mg, Ca, Al при тех же содержаниях элементов-примесей, либо главные элементы остаются без изменения, но уменьшаются содержания элементов-примесей, при сохранении хондритовых соотношений между ними. В первом случае степень плавления должна составлять 0,7–0,8, во втором – 0,5.

Получить расплавы, обедненные легкими PЗЭ и Zr из источника с хондритовыми соотношениями элементов нельзя ни при каких реальных условиях, поскольку эти элементы не связываются ни в каких мантийных минералах. По этой же причине кристаллизационная дифференциация также не может привести к обеднению расплавов легкими PЗЭ и Zr. Поэтому соответствующие расплавы, очевидно, выплавлялись не из примитивной мантии, а из материала с пониженным отношением легких PЗЭ к тяжелым и Zr к Y. Наличие двух химически различных источников свидетельствует о дифференцированном характере мантии уже в архее.

Исходные расплавы коматиитовых базальтов протерозойского возраста заметно отличаются от архейских более высокими содержаниями легких PЗЭ, Ba, Sr, Zr. При этом содержания в них умеренно некогерентных элементов (Ca, Al, Ti, Y, V, тяжелые PЗЭ) идентичны архейским, а их отношения соответствуют значениям для модельной примитивной мантии. Степень обогащения этих расплавов некогерентными элементами различна и падает в ряду $Ba > Ce > Sr > Zr > Gd$. Это отражается в существенных отклонениях отношений этих элементов от значений, характерных для примитивной мантии (см. табл. 16). В этом ряду последовательно возрастают коэффициенты разделения между моноклинным пироксеном и расплавом. Поэтому, естественно, напрашивается предположение об участии клинопироксена в процессах генерации исходных расплавов. Действительно, если при плавлении источника с хондритовыми соотношениями некогерентных элементов в остатке сохраняется клинопироксен, расплав в результате будет обеднен тяжелыми PЗЭ, Y, V, Ti относительно наиболее некогерентных элементов (легкие PЗЭ, Zr, Sr, Ba). Однако в нашем случае экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при выплавлении первичных расплавов клинопироксен не входил в остаточную ассоциацию. Кроме того, сопоставления архейских и протерозойских пород показывает, что последние обогащены легкими PЗЭ, Zr, Sr и Ba, а не обеднены тяжелыми PЗЭ, Y, V, Ti, как это имело бы место в случае отделения клинопироксена (или граната). Поэтому остается принять, что мантийный субстрат, из которого выплавлялись протерозойские коматииты, был обогащен элементами с максимальной степенью некогерентности.

Таким образом, изучение геохимии редких элементов в породах коматиитовой серии свидетельствует о гетерогенности докембрийской мантии под Восточной Карелией и о наличии наряду с примитивными областями, обогащенных и обедненных некогерентными элементами. Близость химических составов различных участков мантии по целому ряду элементов, а также явная связь масштабов обеднения и обогащения со степенью некогерентности элементов позволяет предположить, что такая гетерогенность не существовала изначально, а возникла за счет преобразования первично

гомогенного резервуара, близкого к модельному лерцолиту Е. Ягуца с соавторами [48].

Коматииты, обедненные легкими РЗЭ, описаны во многих архейских зеленокаменных поясах, в том числе и в финской части Балтийского щита (Б.М. Ян и др., 1980). Их образование обычно связывается с двухстадийным плавлением примитивной мантии. На первом этапе отделяется небольшое количество расплава (<10%) в равновесии с лерцолитовой ассоциацией. Этот первый расплав вследствие низких степеней плавления должен быть обогащен несовместимыми элементами, причем, поскольку в остатке сохраняется клинопироксен, он должен характеризоваться высокими отношениями легких РЗЭ к тяжелым и Zr к Y. В результате образуются участки мантии, обедненные легкими РЗЭ относительно тяжелых, из которых в дальнейшем выплавляются коматииты с характерным спектром РЗЭ.

Обогащение легкими редкими землями, вообще говоря, не характерно для коматиитов. Но такие породы обнаружены, помимо Карелии, в зеленокаменных поясах Бразилии и Французской Гвианы [49], причем эти южноамериканские коматииты также имеют протерозойский возраст. Существование подобных пород только в протерозое можно связать либо с тем, что обогащенные участки мантии образовались на рубеже архея и протерозоя, либо с изменением уровня глубинности выплавления исходных коматиитовых расплавов.

Формирование обогащенных участков в первоначально гомогенном резервуаре должно неизбежно приводить к появлению и обедненных. Поэтому мы можем предположить, что обеднение мантии, из которой выплавлились архейские коматииты и обогащение протерозойской было результатом одного процесса. Этим процессом могло быть перемещение расплава, полученного при низких степенях плавления. При рассмотрении двухстадийного плавления мантии вопрос о судьбе первой порции расплава, как правило, остается открытым, что связано с отсутствием в зеленокаменных поясах пород, которые могли бы образоваться при кристаллизации этого гипотетического расплава. Однако этот расплав мог не доходить до поверхности и захватываться вышележащими слоями мантии. Тогда, если протерозойские коматииты выплавлялись на меньших глубинах по сравнению с архейскими, вполне объяснимым оказывается их обогащение именно теми элементами, которыми обеднены архейские. Гипотеза магматической дифференциации удовлетворительно объясняет наблюдаемые соотношения элементов на качественном уровне. Попробуем теперь оценить приемлемость этой модели, принимая во внимание значения констант разделения элементов между минералами и расплавом. Рассмотрим поведение двух элементов, для которых предполагаются известными концентрации в примитивной, обогащенной и обедненной мантии, а также коэффициенты разделения между минералами и расплавом. Сначала в примитивной мантии выплавляется некоторое количество расплава. Для элементов

$$\alpha_L C_1^L + (1 - \alpha_L) C_1^d = C_1^0, \quad (23)$$

$$\alpha_L C_2^L + (1 - \alpha_L) C_2^d = C_2^0 \quad (24)$$

где α_L — весовая доля расплава, потерянного первичной мантией, $C_{1,2}^0$ —

концентрация элементов 1,2 в исходном материале, $C_{1,2}^L$ — в расплаве, $C_{1,2}^d$ — в обедненной мантии. Далее

$$C_{1,2}^L = C_{1,2}^d / K_{1,2}. \quad (25)$$

Обозначим $D^{1,2} = (C_1^d/C_2^d) : (C_1^0/C_2^0)$, тогда из уравнений (23), (24), (25) получаем

$$D^{1,2} = \frac{\alpha_L/K_2 + 1 - \alpha_L}{\alpha_L/K_1 + 1 - \alpha_L} \quad (26)$$

или

$$\alpha_L = \frac{1 - D^{1,2}}{(1/K_1 - 1)D^{1,2} - (1/K_2 - 1)}. \quad (27)$$

На следующем этапе этот расплав внедряется в примитивный участок мантии в количестве, определяемом весовой долей α_S . Концентрации элементов в обогащенной мантии ($C_{1,2}^e$) можно выразить выражениями

$$C_{1,2}^e / C_{1,2}^0 = \frac{C_{1,2}^0 + C_{1,2}^L \alpha_S}{1 + \alpha_S}. \quad (28)$$

Подставляя $C_{1,2}$ из уравнения (11) получаем

$$C_{1,2}^e = \frac{\alpha_L + K_{1,2}(1 - \alpha_L) + \alpha_S}{(1 + \alpha_S)[\alpha_L + K_{1,2}(1 - \alpha_L)]}. \quad (29)$$

Для отношений элементов имеем

$$E^{1,2} = \frac{C_1^e}{C_2^e} : \frac{C_1^0}{C_2^0} = \frac{\alpha_L + K_1(1 - \alpha_L) + \alpha_S}{\alpha_L + K_1(1 - \alpha_L)} : \frac{\alpha_L + K_2(1 - \alpha_L) + \alpha_S}{\alpha_L + K_2(1 - \alpha_L)}. \quad (30)$$

В случае когда $\alpha_L \ll 1$, можно принять $1 - \alpha_L \approx 1$ и:

$$E^{1,2} = \frac{\alpha_L + K_1 + \alpha_S}{\alpha_L + K_1} : \frac{\alpha_L + K_2 + \alpha_S}{\alpha_L + K_2}, \quad (31)$$

откуда

$$\alpha_S = \frac{(E^{1,2} - 1)(\alpha_L + K_2)(\alpha_L + K_1)}{(\alpha_L + K_2) - E^{1,2}(\alpha_L + K_1)}. \quad (32)$$

Применим полученные выражения к вариациям содержаний РЗЭ в наших породах, полагая, что отношение элементов в коматитгах равно соответствующему отношению в мантии. Тогда для пары $Ce-Sm$ имеем $D^{CeSm} = 0,6$, $E^{CeSm} = 2$ (см. рис. 38). Принимая $K_{Ce} = 0,01$ и $K_{Sm} = 0,05$ [25], получаем $\alpha_L = 0,01$ и $\alpha_S = 0,06$. Рассматривая далее пару $Ba-Ce$, учитывая полученные значения α_L и α_S получаем $K_{Ba} \approx 0$, что, видимо, близко к истине. Таким образом, расчет показывает, что для образования участков обогащенной и обедненной мантии, из которых высплавилась карельские коматиты достаточно отделить от примитивного лерцолита около 1% расплава и добавить около 6% этой жидкости к другому участку примитивной мантии. Заслуживает внимания тот факт, что отношение α_S/α_L оказывается

довольно большим. Это означает, что объем обогащенных зон в мантии должен быть значительно меньше, чем обедненных. Возможно, этим объясняется редкость коматиитов, обогащенных легкими РЗЭ, при широком развитии обедненных.

Надо отметить, что приведенный расчет показывает лишь физическую возможность такого процесса. Действительно, отделение расплава при степени плавления $\sim 1\%$, видимо, вполне возможно (Д. Мак-Кензи, 1984 г.). Добавление к примитивной мантии 6% постороннего материала практически не изменит состава выплавов в отношении главных элементов при высоких степенях плавления. Однако даже если предположить, что процессы в мантии действительно протекали по такой простой схеме, для корректного определения α_L и α_S необходимы возможно более точные данные по коэффициентам разделения редких элементов между минералами и расплавом при мантийных давлениях, в то время как принятые нами значения в значительной мере условны. Столь же условными являются и рассчитанные значения α_L и α_S .

Необходимо наконец признать, что физическая возможность процессов магматической дифференциации в мантии отнюдь не доказывает их реальности. В качестве альтернативной модели можно предположить взаимодействие мантийного материала с флюидами (метасоматоз мантии), либо более сложные схемы, включающие различные процессы.

ВЫВОДЫ

1. Вариации содержаний редких элементов в породах коматиитовой серии Восточной Карелии согласуются с моделью образования спектра пород серии при кристаллизационной дифференциации исходного расплава, содержащего около $30 \text{ мас.}\% \text{ MgO}$ в близповерхностных условиях. В интервале содержаний $\text{MgO} - 30-12 \text{ мас.}\%$ тренды дифференциации контролируются отделением оливина и очень небольшого количества хромшпинелида. В образовании менее магнезиальных пород принимают участие пироксены и, возможно, плагиоклаз.

2. По соотношениям редких элементов коматиитовые породы Восточной Карелии разделяются на три группы: примитивные, обедненные некогерентными элементами (легкие РЗЭ, Zr) и обогащенные ими. Геохимические данные в совокупности с экспериментальными свидетельствуют о том, что первичные магмы для соответствующих групп пород выплавились из химически различных источников. При этом материал, из которого образовались примитивные расплавы был идентичен, по крайней мере по соотношениям некогерентных элементов модельной недифференцированной мантии по Е. Ягуцу и др. [48]. Обедненные и обогащенные участки в мантии возникли в результате преобразования исходно гомогенного материала. Возможным механизмом такого преобразования являются перемещения небольших порций расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценивая результаты данной работы, следует отметить вместе с тем прежде всего их определенную ограниченность. Это связано, во-первых, с погрешностями методического плана — несовершенством термодинамических моделей, положенных в основу расчетов, не слишком высокой точностью экспериментальных результатов и неопределенностью коэффициентов разделения редких элементов между расплавом и минералами. Все эти обстоятельства отражаются на точности полученных оценок, но вряд ли могут существенно влиять на полученные результаты.

Главная трудность связана с неопределенностью исходных данных и в первую очередь с тем, что состав первичного коматиитового расплава нам точно не известен. В гл. I мы в качестве исходного использовали средний состав карельских коматиитов со структурой спинифекс, в гл. II — конкретного образца коматиита и в гл. III — расплава, содержащего 30 мас.% MgO, который при отделении оливина позволяет получить спектр пород коматиитовой серии. Все эти составы очень близки между собой, однако это определяется скорее методикой их выбора и расчета, а не тем, что такой состав имел и реальный первичный расплав.

Вопрос о составе первичной мантийной выплавки на сегодняшний день — самый главный в петрологии коматиитов. Задача заключается в том, чтобы, исходя из составов пород зеленокаменных поясов, определить состав жидкости, которая находилась в равновесии с мантийными минералами. Она далеко не тривиальна, даже если принять, что мы можем учесть вариации, обусловленные метаморфическими преобразованиями. Сложности возникают уже при определении состава расплава, изливавшегося на поверхность в связи с интенсивными процессами дифференциации в коматиитовом потоке. Ранее высказывавшееся предположение [24 и др.] о том, что состав пород со структурой спинифекс всегда идентичен составу жидкости, в настоящее время трансформировалось к тому, что состав расплава только иногда фиксируется этими породами. В значительной мере определить химизм расплава помогают реликты магматических минералов, однако в большинстве случаев в коматиитах не сохраняются не только минералы, но и первичные магматические структуры.

Кроме того, расплав, поступающий на поверхность, может отличаться от первичного мантийного, поскольку его состав может быть модифицирован за счет взаимодействия с породами коры и мантии на путях подъема [47] или в результате смешения с базальтовыми расплавами (см. Н. Арндт, Р. Несбитт, 1984 г.).

В результате для выделения состава первичной мантийной компоненты требуются детальные работы по петрографии и геохимии (в том числе и изотопной) пород коматиитовой серии. Все это предоставляет чрезвычайно широкое поле деятельности для дальнейшего изучения коматиитов и их производных, в ходе которого могут быть получены новые данные относительно эволюции глубинных зон Земли на ранних этапах ее развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанский А.Д., Рябчиков И.Д., Богатиков О.А. Эволюция щелочноземельных магм. М.: Наука, 1983. 96 с.
2. Бибилова Е.В., Кирнозова Т.И., Макарова В.А. и др. О времени вулканизма в Олондинском зеленокаменном поясе (Восточная Сибирь) // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279, № 6. С. 1424–1428.
3. Богатиков О.А., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. Петрология и генезис коматиитов // Вулканология и сейсмология. 1984. № 6. С. 18–39.
4. Булатов В.К., Малиновская Е.К., Буздин В.А., Ганеев И.Г. Солевая ячеика для проведения экспериментальных исследований на установке поршень-цилиндр // Геохимия. 1984. № 1. С. 142–144.
5. Гапошина Е.В., Дворкина Б.Д., Рудник В.А. Петрохимическая эволюция вулканизма зеленокаменных поясов архея // Роль магматизма в эволюции литосферы. М.: Наука, 1984. С. 80–140.
6. Другова Г.М., Глебовицкий В.А., Дук В.Л. и др. Высокоградиентные режимы метаморфизма в развитии земной коры. Л.: Наука, 1982. 229 с.
7. Ишбулатов Р.А. Проблемы изменения давления при высокой температуре в твердофазовых ячейках аппаратов высокого давления // Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 177–184.
8. Кепежинская В.В., Добрецов Н.Л. Три типа ультраосновных магм как источник информации о составе древней мантии Земли // Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм. Новосибирск: Наука, 1983. С. 107–113.
9. Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. М.: Мир. 1983. 390 с.
10. Куликов В.С., Куликова В.В. О сводном разрезе раннего докембрия Ветреного Пояса // Геология и стратиграфия докембрийских образований Карелии. Петрозаводск: Ин-т геологии Карел. фил. АН СССР, 1982. С. 21–26.
11. Куликов В.С., Куликова В.В. Ультраосновные эффузивы в докембрии юго-восточной части Балтийского щита // Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм. Новосибирск: Наука, 1983. С. 121–130.
12. Куликова В.В., Куликов В.С. Новые данные об архейских перидотитовых коматиитах Восточной Карелии // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 693–697.
13. Марковский Б.А., Ротман В.К. Геология и петрология ультраосновного вулканизма. Л.: Недра, 1981. 247 с.
14. Рид С.Д.Б. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 424 с.
15. Рыбаков С.И., Светова А.И., Куликов В.С. и др. Вулканизм архейских зеленокаменных поясов Карелии. Л.: Наука, 1981. 154 с.
16. Рябчиков И.Д., Богатиков О.А. Физико-химические условия генерации и дифференциации карельских коматиитов // Геохимия. 1984. № 5. С. 625–638.
17. Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Ионов Д.А., Соловова И.П. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранатшпинелевых перциолитах Монголии // Геохимия. 1983. № 7. С. 967–980.
18. Соболев А.В., Наумов В.Б. Первое прямое доказательство присутствия H_2O в ультраосновном расплаве и оценка ее концентрации // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, № 2. С. 458–461.
19. Фомин А.Б. Геохимия гипербазитов Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1984. 232 с.
20. Шека С.А., Вржосек А.А. Ультраосновной вулканизм Тихоокеанского пояса и вопросы систематики меймечи-

тов и коматитов // Вулканология и сейсмология. 1983. № 2. С. 3–15.

21. Arndt N.T. Melting relations of ultramafic lavas (komatiites) at 1 atm. and high pressure // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1976. 75. P. 555–562.

22. Arndt N.T. Partitioning of nickel between olivine and ultrabasic and basic komatiite liquids // Ibid. 1977. 76. P. 553–557.

23. Arndt N.T., Francis D., Hynes A.J. The field characteristic and petrology of Archaean and Proterozoic komatiites // Canad. Miner. 1979. 17, pt 2. P. 137–163.

24. Arndt N.T., Naldrett A.J., Pyke D.R. Komatiitic and iron-rich tholeiitic lavas of Munro Township, Northeast Ontario // J. Petrol. 1977. 18, N 2. P. 319–369.

25. Arth J.G., Hanson G.N. Geochemistry and origin of the early Precambrian crust of Northeastern Minnesota // Geochim. et cosmochim. acta. 1975. 39, N 3. P. 325–362.

26. Arth J.G., Arndt N.T., Naldrett A.J. Genesis of Archaean komatiites – trace element evidence from Munro Township, Ontario // Geology. 1977. 5, N 10. P. 590–594.

27. Bickle M.J. Results of 1 atm. melting experiments on komatiites // Nat. Environ. Res. Council. Exp. Petrol. 4th Rep. L., 1978. P. 187–195.

28. Bickle M.J., Ford C.E., Nisbet E.G. The petrogenesis of peridotitic komatiites: evidence from high-pressure melting experiments // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. 37, N 1. P. 97–106.

29. Campbell J.H., Arndt N.T. Pyroxene accumulation on spinifex-textured rocks // Geol. Mag. 1982. 119, N 6. P. 605–610.

30. Cattell A., Krogh T.E., Arndt N.T. Conflicting Sm-Nd whole rock and U-Pb zircon ages for Archaean lavas from Newton Township, Abitibi Belt, Ontario // Earth and Planet. Sci. Lett. 1984. 70, N 2. P. 280–290.

31. Chou J.M. Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor // Amer. Miner. 1978. 63, N 7/8. P. 690–703.

32. Condie K.C. Archaean geotherms and supracrustal assemblages // Tectonophysics. 1984. 105, N 1/4. P. 29–41.

33. Dietrich V.J., Gansser A., Sommerauer J., Cameron W.E. Paleogene komatiites from Gorgona Island, East Pacific – a primary magma for ocean floor basalts? // Geochim. J. 1981. 15, N 3. P. 141–161.

34. Donaldson C.H. Pyroxene accumu-

lation in spinifex-textured rocks // Geol. Mag. 1984. 121, N 6. P. 650.

35. Dostal J., Dupuy C., Poidevin J.L. Geochemistry of Precambrian basaltic rocks from the Central African Republic (Equatorial Africa) // Canad. J. Earth Sci. 1985. 22, N 5. P. 653–662.

36. Eggler D.H. Upper mantle oxidation state: evidence from olivine-orthopyroxene-ilmenite assemblages // Geophys. Res. Lett. 1983. 10, N 5. P. 365–369.

37. Elthon D., Scarfe C.T. High-pressure phase equilibria of a high-magnesia basalt and the genesis of primary oceanic basalts // Amer. Miner. 1984. 69, N 1/2. P. 1–15.

38. Francis D.M., Hynes A.J. Komatiite derived tholeiites in the Proterozoic of New Quebec // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. 44, N 3. P. 473–481.

39. Fujii T., Bougault H. Melting relations of a magnesium abyssal tholeiite and the origin of MORBs // Ibid. 1983. 62, N 2. P. 283–295.

40. Ghiorsio M.S., Carmichael J.S.E., Rivers M.L., Sack R.O. The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids, an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables // Contribs Mineral. and Petrol. 1983. 84, N 2/3. P. 107–145.

41. Green D.H. Genesis of Archaean peridotite magmas and constraints on Archaean geothermal gradient and tectonics // Geology. 1975. 3, N 1. P. 15–18.

42. Green D.H., Nicholls J.A., Viljoen M., Viljoen R. Experimental demonstration of the existence of peridotitic liquids in earliest Archaean magmatism // Ibid. P. 11–14.

43. Henriksen H. Komatiitic chlorite-amphibole rocks and mafic metavolcanics from the Karasjok greenstone belt, Finnmark, Northern Norway: A preliminary report // Norg. geol. unders. 1983. 382, N 71. S. 17–43.

44. Hermann A.G., Blanchard D.P., Haskin L.A. et al. Major, minor and trace element compositions of peridotitic and basaltic komatiites from the Precambrian crust of Southern Africa // Contribs Mineral. and Petrol. 1976. 59, N 7. P. 1–12.

45. Holland T.J.B. The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600–1200 °C // Amer. Miner. 1980. 65, N 1/2. P. 129–134.

46. Hunter D.R., Barker F., Millard H.T. (jun.) Geochemical investigation of Archaean bimodal and Dwalile meta-

morphic suites, ancient gneiss complex, Swaziland // *Precamb. Res.* 1984, 24, N 2. P. 131-155.

47. Huppert H.E., Sparks R.S.J., Turner J.S., Armât N.T. Emplacement and cooling of komatiite lavas // *Nature*. 1984. 309, N 5963. P. 19-22.

48. Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H. et al. The abundances of major, minor and trace elements in the Earth mantle as derived from primitive ultramafic nodules // *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10th. 1979. P. 2031-2050.

49. Jahn B.-M., Schrank A. REE geochemistry of komatiites and associated rocks from Piumhi, Southeastern Brazil // *Precamb. Res.* 1983. 21, N 1/2. P. 1-20.

50. Jaques A.L., Green D.H. Anhydrous melting of peridotite at 0-15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1980. 73, N 3. P. 287-310.

51. Jarvis G.T., Campbell J.H. Archean komatiites and geotherms: solution to an apparent contradiction // *Geophys. Res. Lett.* 1983. 10, N 12. P. 1133-1136.

52. Johannes W., Bell P.M., Mao H.K. et al. An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1971. 32, N 1. P. 24-38.

53. Kilinc A., Carmichael J.S.E., Rivers M.L., Sack R.O. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air // *Ibid.* 1983. 83, N 1/2. P. 136-140.

54. Komatiites / Ed. N.T. Arndt, E.G. Nisbet. L.: Allen and Unwin, 1982. 538 p.

55. Kushiro I. A new furnace assembly with a small temperature gradient in solid-media, high-pressure apparatus // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1976. 75. P. 832-833.

56. Mao H.K., Bell P.M. Behaviour of thermocouples in the single-stage piston-cylinder apparatus // *Ibid.* 1970. 69. P. 207-216.

57. Mirwald P.W., Getting G.C., Kennedy G.C. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus // *J. Geophys. Res.* 1975. 80, N 11. P. 1519-1525.

58. Muir J.E., Comba C.D.A. The Donald deposits: an example of volcanic-type nickel-sulfide mineralization // *Canad. Miner.* 1979. 17, pt 2. P. 351-359.

59. Mysen B.O., Kushiro I. Partitioning of iron, nickel, and magnesium between me-

tal, oxide, and silicates in Allende meteorite as a function of f_{O_2} // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1976. 75. P. 678-684.

60. Naldrett A.J., Turner A.K. The geology and petrogenesis of a greenstone belt and related nickel sulfide mineralization at Yakabindie, Western Australia // *Precamb. Res.* 1977. 5, N 1. P. 43-103.

61. Nesbitt R.W., Sun S.S. Geochemistry of Archean spinifex-textured peridotites and magnesian and low-magnesian tholeiites // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1976. 31, N 3. P. 433-453.

62. Nesbitt R.W., Jahn B.-M., Purvis A.C. Komatiites: an early Precambrian phenomenon // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1982. 14, N 1/2. P. 31-45.

63. Nesbitt R.W., Sun S.S., Purvis A.C. Komatiites: geochemistry and genesis // *Canad. Miner.* 1979. 16, pt 2. P. 165-196.

64. Nisbet E.G., Bickle M.J., Martin A. The mafic and ultramafic lavas of the Belingwe greenstone belt, Rhodesia // *J. Petrol.* 1977. 18, N 4. P. 521-566.

65. Ohtani E. Generation of komatiite magma and gravitational differentiation in the deep Upper Mantle // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1984. 67, N 2. P. 261-272.

66. Perchuk L.L., Vaganov V.I. Temperature regime of formation of continental volcanic series. Chernogolovka: Inst. Chem. Phys. AS USSR, 1977. 48 p. Prepr.

67. Perkins D., III, Holland T.J.B., Newton R.G. The Al_2O_3 contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at 15-40 kbar and 900-1600°C // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1981. 78, N 1. P. 99-109.

68. Pyke D.R., Naldrett A.J., Eckstrand O.R. Archean ultramafic flows in Munro Township, Ontario // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1973. 84, N 3. P. 955-978.

69. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures // *US Geol. Surv. Bull.* 1978. N 1452. P. 456.

70. Saboia L.A. de, Teixeira N.A. Ultramafic flows of the Crixas greenstone belt, Goiás-Brazil // *Precamb. Res.* 1983. 22, N 1/2. P. 23-40.

71. Sack R.O. Spinels as petrogenetic indicators: activity - composition relations at low pressure // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1982. 79, N 2. P. 169-186.

72. Shimizu H., Sangan K., Masuda A. Experimental study of rare-earth element partitioning in olivine and clinopyroxene

formed at 10 and 20 kbar for basaltic systems // *Geochem. J.* 1982. 16, N 3. P. 107–117.

73. *Stamatelopoulou-Seymour K., Francis D., Ludden J.* The petrogenesis of Lac Guyer komatiites and basalts and the nature of the komatiite-komatiitic basalt compositional gap // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1983. 84, N 1. P. 6–14.

74. *Sun S.S.* Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1982. 46, N 2. P. 179–192.

75. *Takahashi E., Kushiro L.* Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis // *Amer. Miner.* 1983. 68, N 9/10. P. 859–879.

76. *Viljoen M.J., Viljoen R.P.* The geology and geochemistry of the lower ultramafic unit of the Onverwacht Group and a proposed new class of igneous rocks // *Geol. Soc. South Afr. Spec. Publ.* 1969. N 2. P. 221–244.

77. *Walsh J.N., Buckley F., Barker J.* The simultaneous determination of the

rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry // *Chem. Geol.* 1981. 33, N 2. P. 141–153.

78. *Williams D.W., Kennedy G.C.* Melting curve of diopside to 50 kilobars // *J. Geophys. Res.* 1969. 74, N 17. P. 4359–4366.

79. *Williams R.J.* Reaction constants in the system Fe–MgO–SiO₂–O₂ at 1 atm. between 900° and 1300°C: experimental results // *Amer. J. Sci.* 1971. 270, N 5. P. 334–360.

80. *Windley B.F.* The Archaean-Proterozoic boundary // *Tectonophysics.* 1984. 105, N 1/4. P. 43–53.

81. *Wood B.I., Kleppa O.I.* Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1981. 45, N 4. P. 539–544.

82. *Xu G., Chen H.* A preliminary study of komatiites in Aushan-Benxi-Fushun region, Northeast China // *Geochemistry.* 1984. 3, N 12. P. 128–141.

Условные обозначения и сокращения, используемые в тексте

Индексы фаз:		Прочие:	
<i>Ab</i>	– альбит	<i>P</i>	– давление
<i>Chnd</i>	– хондриты	<i>P_s</i>	– общее давление
<i>Cpx</i>	– моноклинный пироксен	<i>P_{fl}</i>	– давление флюида
<i>Di</i>	– диопсид		– парциальное давление газа <i>i</i>
<i>En</i>	– энстатит	<i>P_i</i>	– температура
<i>Fa</i>	– фаялит	<i>T</i>	– активность компонента <i>n</i> в фазе <i>i</i>
<i>Fo</i>	– форстерит	<i>a_nⁱ</i>	– мольная доля компонента <i>n</i> в фазе <i>i</i>
<i>Gl</i>	– стекло	X_n^i	= Mg/(Mg + Fe) = 1 – X _{Fe} (кроме случаев оговоренных в тексте)
<i>Gr</i>	– гранат	X_{Mg}	– фугитивность газа <i>i</i>
<i>Jad</i>	– жадеит	<i>f_i</i>	– изобарно-изотермический потенциал
<i>L</i>	– расплав	<i>G</i>	– константа равновесия реакции
<i>Me</i>	– металлическая фаза	K_p	= (Mg/Fe) ^B : (Mg/Fe) ^A – коэффициент рас
<i>Mt</i>	– магнетит	K_D^{A-B}	пределения Mg и Fe между фазами A и B
<i>Ol</i>	– оливин		
<i>Orx</i>	– ромбический пироксен		– длительность
<i>Pyg</i>	– пижонит		
<i>Qz</i>	– кварц		
<i>Sp</i>	– шпинель		
<i>Wu</i>	– вюстит		

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
120	13 снизу (правый столбец)	— парциальное давление...	P_i — парциальное давление...
»	12 снизу	P_i — температура...	T_i — температура
»	11 снизу	T_i — активность компонента...	a_n — активность компонента...
»	10 снизу	a_n — мольная доля...	X_n^i — мольная доля...
»	9 снизу	$X_n^i = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})...$	$X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})...$
»	8 снизу	X_{Mg} оговоренных в тексте)	оговоренных в тексте)
»	7 снизу	— фугитивность газа i	f_i — фугитивность газа i
»	6 снизу	— изобарно-изотермический...	G — изобарно-изотермический
»	5 снизу	— константа равновесия...	K_p — константа равновесия...
»	4 снизу	$K_p = (\text{Mg}/\text{Fe})^B : (\text{Mg}/\text{Fe})^A...$	$K_D^{A-B} = (\text{Mg}/\text{Fe})^B : (\text{Mg}/\text{Fe})^A...$
»	3 снизу	K_D^{A-B} пределения Mg и Fe...	пределения Mg и Fe...
»	1 снизу	— длительность	τ — длительность

К книге: А. В. Гирнис, И. Д. Рябчиков, О. А. Богатиков «Генезис коматиитов и коматиитовых базальтов»

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Г л а в а I	
Петрология коматитов и процессы плавления мантии	6
Геологическое положение	6
Минералогия и геохимия	11
Экспериментальное изучение	16
Генетические модели	19
Коматиты и другие высокомагнезиальные вулканиты	24
Теоретический анализ процессов плавления мантийного материала	26
Выводы	34
Г л а в а II	
Экспериментальная петрология коматитов и коматитовых базальтов	35
Выбор образцов для экспериментального изучения	35
Аппаратура и методика	41
Установка типа цилиндр—поршень	41
Подготовка образцов для экспериментов	52
Окислительно-восстановительный потенциал и режим летучих в опытах	53
Анализ продуктов опытов	55
Вопросы равновесности и кинетики	56
Результаты экспериментов	62
Порядок кристаллизации расплавов пород коматитовой серии	62
Составы кристаллических фаз	67
Составы расплавов	77
Обсуждение результатов	85
Выводы	99
Г л а в а III	
Геохимия пород коматитовой серии Восточной Карелии	100
Выводы	115
Заключение	116
Литература	117

1 р. 40 к.

4899