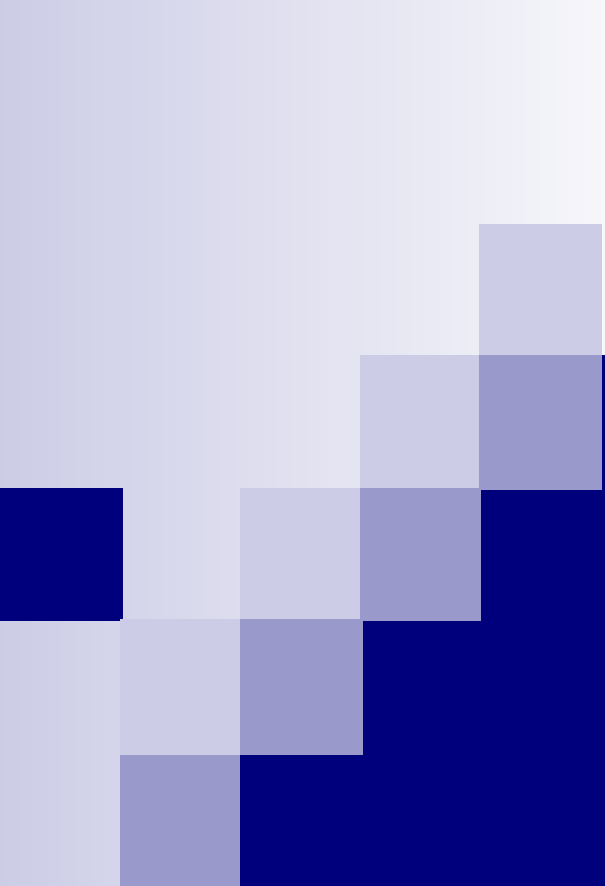




ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Вопросы

1. Основные компоненты атмосферы

а) современной

б) на момент ее формирования

2. Источники летучих при образовании атмосферы Земли

3. Основные этапы изменения состава атмосферы

4. Главные катионы и анионы:

а) океанической воды

б) континентальных речных вод

5. Факторы, влияющие на вертикальное распределение в океане:

а) углекислого газа

б) кислорода

6. Вертикальное распределение элементов в океане:

а) нутриенты
частицами

б) элементы реагирующие с

7. Основные процессы:

а) привноса

б) осаждения элементов

из океанической воды

8. Источники и способы осаждения главных компонентов океанической воды

9. Какие элементы осаждаются в виде окислов и гидроокислов

10. Систематика вод:

а) подземные воды нефтяных месторождений и озерные
поверхностные воды

б) речные воды высокогорья и океанические придонные воды

Геохимия магматического процесса

Магматический процесс (МП) включает генерацию расплава, его сегрегацию, перемещение и кристаллизацию, которая может сопровождаться дифференциацией, смешением с другим расплавом или контаминацией материалом вмещающих пород. При изучении магматических пород исследователи имеют дело с конечным продуктом МП и пытаются реконструировать весь процесс или отдельные его стадии. Информативными для такой реконструкции являются распределение петрогенных и редких элементов, а также изотопные параметры магматических пород.

Петрогенные элементы

Главные или петрогенные элементы (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti) составляют основные породообразующие минералы, тогда как элементы-примеси или редкие элементы рассеяны в породообразующих минералах, образуют собственные минералы или входят в структуру других акцессорных минералов. Принадлежность некоторых элементов к главным или редким определяется составом пород. Поведение петрогенных элементов в МП определяется областями устойчивости основных минеральных фаз, их порядком кристаллизации или плавления, которые в свою очередь зависят от состава системы, давления (P) и температуры (T). Эти сведения, являющиеся результатом исследования физико-химической петрологии, служат основой для понимания поведения элементов-примесей. Распределение элементов-примесей в целом зависит от распределения петрогенных элементов, но их поведение описывается более простыми термодинамическими соотношениями, а именно соотношениями, характерными для разбавленных растворов.

Редкие элементы

Элементы-примеси или редкие элементы (по [Hanson, Langmuir, 1978]) - это элементы:

- 1) имеющие столь низкую концентрацию, что ее изменение не влияет на стабильность любой основной (породообразующей) фазы данной системы;
- 2) поведение которых подчиняется закону Генри для разбавленных растворов, и соответственно при анализе их распределения между фазами можно перейти от активностей к концентрациям. В полной мере удовлетворяют этому определению те редкие элементы, которые не образуют собственных минеральных фаз.

Редкие элементы

Для идеальных растворов химический потенциал (μ_i) компонента i определяется следующим уравнением:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i,$$

где μ_{i0} – химический потенциал компонента i при стандартных условиях и x_i – мольная доля компонента, R – универсальная газовая постоянная (8.3144621 ± 0.0000075 Дж/моль $\times$ К, T – температура ($^{\circ}$ К).

Для неидеальных растворов, к которым относятся минералы и расплавы, уравнение приобретает вид:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln \alpha_i, \text{ где } \alpha_i \text{ – активность компонента } i.$$

Активность связана с концентрацией (мольной долей компонента) соотношением:

$$\alpha_i = \gamma_i \times x_i, \text{ где } \gamma_i \text{ – коэффициент активности и, если } x_i \rightarrow 0, \text{ то } \gamma_i \rightarrow 1.$$

Коэффициент активности может рассматриваться как мера отклонения от идеальности раствора. Связь активности с концентрацией имеет простой вид в случае разбавленных растворов, для которых при $x_i \rightarrow 0$ при постоянных T и P зависимость определяется уравнением:

$$\alpha_i = k_h \times x_i.$$

Это соотношение называется законом Генри, а k_h – константой Генри.

Диапазон концентраций, в котором выполняется закон Генри, ограничен, однако предполагается, что поведение микроэлементов в магматических системах подчиняется этому закону. Это позволяет определять коэффициенты распределения редких элементов между твердыми фазами и расплавом (константы равновесия) через отношение концентраций.

Совместимые/несовместимые редкие элементы

В зависимости от поведения в системе твердые фазы – расплав редкие элементы делятся на две группы:

а) **совместимые** - кристаллохимически близкие к петрогенным и изоморфно входящие в структуру породообразующих минералов (способность к изоморфным замещениям определяется в свою очередь величиной ионного радиуса, зарядом иона и электроотрицательностью), что может приводить к снижению их концентраций в расплаве по мере кристаллизации;

б) **несовместимые** обладающие слишком большими или малыми величинами ионных радиусов и/или зарядов, а, следовательно, не входящие в структуру породообразующих минералов и накапливающиеся в остаточном расплаве.

Совместимые/несовместимые редкие элементы

Мерой когерентности-некогерентности является **коэффициент распределения** K_d , равный отношению концентраций элемента в твердой фазе и расплаве:

$$K_d = C_s / C_l,$$

где C_s и C_l – концентрация элемента в твердой фазе и расплаве соответственно. Данное определение широко используется в петрологии.

Несовместимые элементы имеют $K_d < 1$, а совместимые – $K_d > 1$.

Расплав, как правило, находится в равновесии с несколькими твердыми фазами, поэтому используют валовые (суммарные) коэффициенты распределения расплав – твердые фазы.

Валовый или суммарный коэффициент распределения (D) равен сумме частных K_d с учетом доли каждого минерала среди твердых фаз, считая, что сумма долей минералов $\sum x_i = 1$.

$$D = \sum K_d x_i, \text{ где } x_i \text{ – доля минерала среди твердых фаз.}$$

Группы редких элементов

- **LILE** (large ion lithophile element) – крупноионные литофильные элементы (K, Rb, Cs, Ba);
- **HFSE** (high field strength element) – элементы с высокой силой поля или высокозарядные (Zr, Hf, Ta, Nb, Y, Ti);
- **РЗЭ** (REE – rare earth element) – редкоземельные элементы;
- радиоактивные элементы или актиноиды – U, Th;
- переходные металлы (transitional metal).

H	The Geochemical Periodic Table																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd
Fr	Ra	Ac															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U											

He	Volatiles	Sc	First Series Transition Metals	Rb	Alkali/Alkaline Earth Trace Elements
		Zr	High Field Strength Elements	La	Rare Earths & Related Elements
Mg	Major Elements	Pt	Noble Metals	Pa	U/Th Decay Series Elements

LILE (large ion lithophile element) – крупноионные литофильные элементы (K, Rb, Cs, Ba);

Крупноионные литофильные элементы включают щелочные и щелочно-земельные элементы (Rb, Cs, Ba, Sr). Они имеют низкий заряд (+1 и +2), большой радиус и соответственно низкий ионный потенциал, что определяет растворимость в воде и, следовательно, **мобильность при выветривании и метаморфизме**. Низкая электроотрицательность определяет **ионный тип связи**. Резкое отличие от главных петрогенных элементов по радиусу (больше размера как тетраэдрической, так и октаэдрической позиции) не позволяет им входить в решетку большинства силикатов и алюмосиликатов, поэтому **LILE – это наиболее несовместимые элементы**.

HFSE (high field strength element) – элементы с высокой силой поля или высокозарядные (Zr, Hf, Ta, Nb, Y, Ti)

Высокозарядные элементы имеют большой заряд, но относительно малый радиус. Размер позволяет им входить в решетку породообразующих минералов, а заряд препятствует этому. Вследствие высокого ионного потенциала **практически не растворимы во флюиде и, следовательно, инертны**. Из-за ограниченной возможности к изоморфизму эти элементы являются **сильно (Nb, Ta) или умеренно (Zr, Hf, Y, Ti) несовместимыми**.

РЗЭ (REE – rare earth element) - редкоземельные элементы;

радиоактивные элементы или актиноиды – U, Th

РЗЭ, Th, U имеют большой заряд и относительно большой радиус, что определяет их принадлежность к **несовместимым элементам**. REE разделяются на легкие (LREE – light rare earth elements) и тяжелые (HREE – heavy rare earth elements) редкоземельные элементы. Уменьшение радиуса в ряду редкоземельных элементов от La к Lu обуславливает уменьшение степени некогерентности лантаноидов. По заряду и радиусу Y близок к тяжелым лантаноидам.

Легкие лантаноиды (LREE), Th, U являются **сильно несовместимыми**, тогда как **тяжелые лантаноиды (HREE) и Y менее несовместимы** и могут замещать Al^{3+} в структуре граната. Кроме того, в восстановительных условиях происходит замещение Ca^{2+} на Eu^{2+} в структуре плагиоклаза.

Переходные металлы первой серии по величине коэффициентов распределения варьируют от **умеренно несовместимых (Ti, Cu, Zn)** до **сильно совместимых (Cr, Ni, Co)**. Их поведение сильно зависит от состава твердых фаз и расплава. Так, например, Ti может быть несовместимым в базитовых системах, но всегда совместим при кристаллизации кислых расплавов.

Коэффициенты распределения

Методы определения коэффициентов распределения для минералов включают:

1) термодинамический расчет; 2) экспериментальные измерения; 3) определение концентраций во включениях и стекле или основной массе вулканитов.

Коэффициенты распределения элементов между твердой фазой и расплавом зависят от состава минерала и расплава, T и P .

1. Для идеальных растворов зависимость K_d от **температуры** так же как и для константы равновесия, **обратная** и определяется соотношением:

$\ln K_d = -\Delta G_o/RT$, где ΔG_o – изменение свободной энергии.

В общем виде зависимость K_d от T описывается уравнением: $\ln K_d = A/10^4/T + B$, где A и B – константы.

Экспериментальными работами подтверждена обратная зависимость K_d от температуры для магматических расплавов. Например, для расплавов основного состава зависимость коэффициента распределения Sr между плагиоклазом и расплавом (K_{Sr}) от температуры описывается уравнением $\ln K_{Sr} = 15121/T - 9,909$ [Sun et al., 1974]. Следует отметить, что бывает трудно отделить влияние T и состава расплава, так как ликвидусная температура является функцией состава.

Коэффициенты распределения

2. Для идеальных растворов характерна **прямая зависимость** K_d от **давления** так же как и для константы равновесия, в соответствии с уравнением:

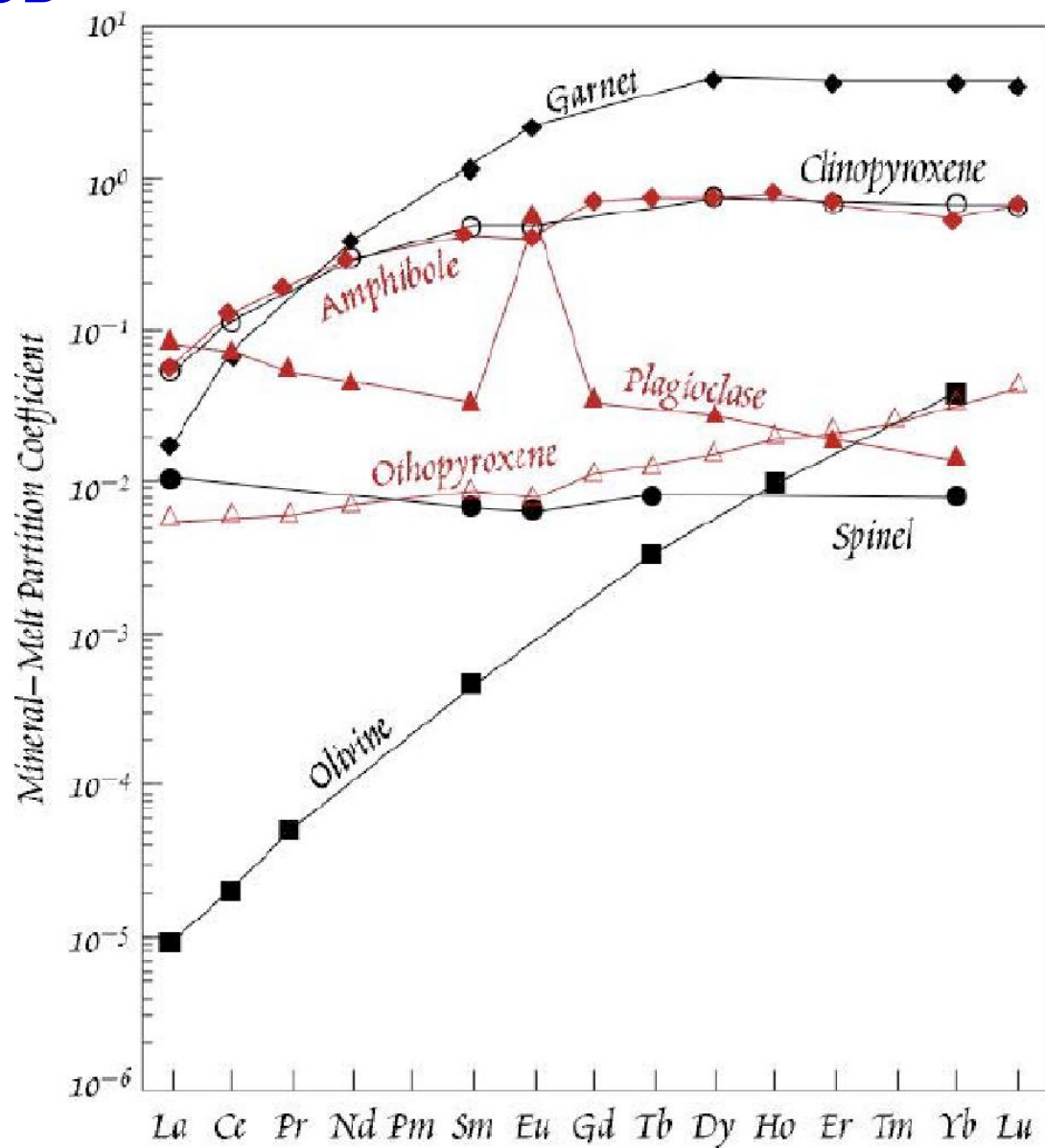
$$\partial \ln K_d / \partial P = -\Delta V_o / RT.$$

Наиболее сильно K_d зависит от давления, если ионный радиус элемента сильно отличается от размера позиции в кристаллической решетке, которую он может занять. Экспериментально, например, установлен рост K_d РЗЭ между сфеном и андезитовым расплавом с увеличением P [Green, Pearson, 1983]. Поскольку эффект влияния роста P и T противоположен, эти параметры могут в некоторой степени компенсировать друг друга.

3. Состав расплава – это важнейший фактор, контролирующий K_d . В целом, для одних и тех же минералов **K_d увеличиваются с ростом содержания SiO_2** в расплаве. Такая тенденция, например, установлена для коэффициентов распределения РЗЭ [Henderson, 1984].

4. Зависимость K_d от фугитивности кислорода важна для элементов с переменной валентностью. Хорошим примером является Eu, который ведет себя совместимо при валентности $2+$, замещая Ca, но несовместим в трехвалентном состоянии, когда он ведет себя так же как и другие РЗЭ.

Коэффициенты распределения РЗЭ для основных расплавов



Минералы, имеющие коэффициенты распределения минерал/расплав ≥ 1 .

Минерал	Элементы	
	основной расплав	кислый расплав
Оливин	Cr, Co, Ni	
Клинопироксен	Cr, Co, Ni	Cr, Co, Ni, Sc, Y, средние и тяжелые РЗЭ
Ортопироксен	Co, Ni, Sc	Co, Ni, Sc, Y
Амфибол	Ni, Co, Ti	Sc, Co, Nb, Y, средние и тяжелые РЗЭ, Zr (?)
Гранат	Co, тяжелые РЗЭ, Y	тяжелые РЗЭ, Y, Ni, Co, Sc
Флогопит	Rb, Ba, Nb (?)	
Биотит		Ba, Rb, Sc, Nb
Плагиоклаз	Sr, Eu ²⁺	Sr, Eu ²⁺
Калиевый полевой шпат		Ba, Sr
Титанит		Nb, Ta, РЗЭ
Ильменит	Ni, Co, Nb	Ni, Co
Апатит		РЗЭ
Циркон		средние и тяжелые РЗЭ, Y, Nb (?)
Алланит		Легкие РЗЭ, Th
Монацит		Легкие РЗЭ, Th
Ксенотим		средние и тяжелые РЗЭ, Y
Рутил	Nb, Ta	Nb, Ta, Zr, Hf

Распределение редких элементов в магматических породах

Главные геохимические особенности магматических пород зависят от двух ведущих факторов:

1. **состава источника или исходного расплава;**
2. **условий плавления или кристаллизации,**
включая P , T , содержание H_2O и других летучих компонентов.

Три параметра (P , T , содержание H_2O и других летучих компонентов) определяют соотношение реститовых, перитектических или кристаллизующихся фаз,

а также степень плавления или кристаллизации, обозначаемую F , в соответствии с уравнениями:

$F = Ml/Ms$ (степень плавления)
или $(1-F) = Ml/Ms$ (степень кристаллизации),
где Ml и Ms – массы расплава и твердых фаз соответственно.

Основные модели и уравнения, описывающие процессы выплавления и кристаллизации магматических пород

Парциальное плавление

- *Групповое плавление или плавление порцией (batch melting)*
- *Фракционное плавление (fractional melting)*

Групповое плавление или плавление порцией (batch melting) – это равновесное плавление, при котором расплав непрерывно реагирует и переуравновешивается с твердыми фазами или реститом на уровне плавления до тех пор, пока условия не позволят ему собраться в общую массу и отделиться целиком от рестита. Следовательно, **расплав на момент отделения находится в равновесии со всеми реститовыми фазами.**

При **фракционном плавлении (fractional melting)**, известном как Релеевское плавление, последовательно образуются только малые порции расплава, которые тут же отделяются от рестита. Таким образом, **каждая бесконечно малая порция расплава равновесна со своим реститом.** Накопление малых порций расплава в общую массу отвечает модели агрегативного фракционного плавления.

Фракционное плавление может быть приемлемой моделью для образования базальтовых расплавов, поскольку в соответствии с современными физическими моделями экстракции расплавов в мантии даже очень малые порции расплава могут удаляться из области их источника. Формирование более вязких, кислых расплавов в большей степени соответствует модели группового плавления.

Групповое плавление или плавление порции (batch melting)

Из баланса масс можно записать:

$$C_i^o = C_i^s(1 - F) + C_i^l F \quad D = C^s / C^l \quad C_i^o = C_i^l D_i^{s/l}(1 - F) + C_i^l F$$

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - D_r) + D_r}$$

D_r – суммарный коэффициент распределения рестита

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - P) + D_o}$$

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - D_o) + D_o}$$

D_o – суммарный коэффициент распределения минералов в источнике, а P – суммарный коэффициент распределения минералов, образовавших расплав, который определяется подобно D как сумма частных коэффициентов распределения, умноженных на весовые фракции минералов, образовавших расплав.

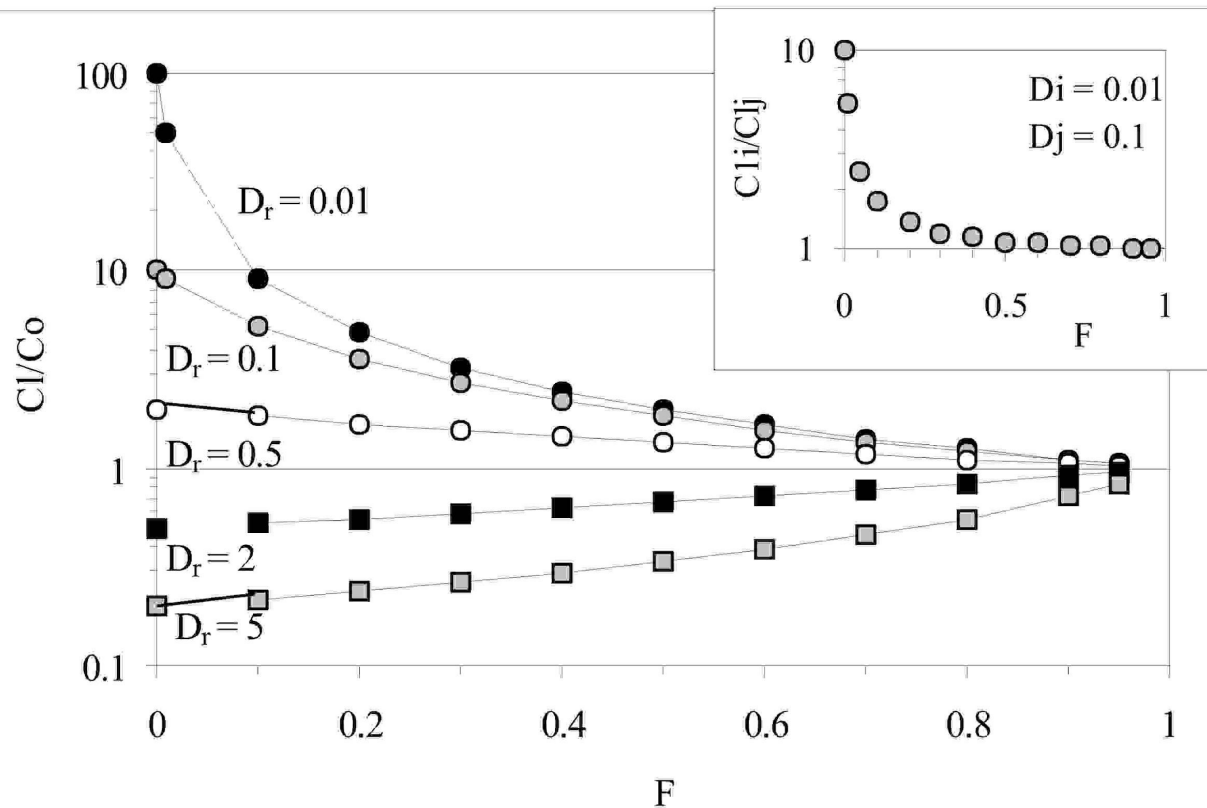
В случае модалового плавления, т. е. когда минералы плавятся в соотношениях, отвечающих их содержанию в источнике, выражение упрощается и принимает вид:

Групповое плавление или плавление порций (batch melting)

При степени плавления менее 40% происходит быстрое изменение концентрации сильно несовместимого элемента в расплаве с ростом F . Напротив, концентрации совместимых элементов практически не меняются. При малых степенях плавления происходит и сильное изменение отношений двух несовместимых элементов с различными D

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - D_r) + D_r}$$

$D_r \rightarrow 0$ (высоко несовместимые элементы) $C_l/C_o \rightarrow 1/F$. Это соотношение задает предел возможного обогащения расплава относительно источника для каждого F . При $F \rightarrow 0$ $C_l/C_o \rightarrow 1/D_r$, что определяет максимально возможное обогащение несовместимым элементом и обеднение совместимым относительно источника для данного D .



Групповое плавление или плавление порцией (*batch melting*)

Поскольку по определению $D = C_s/C_l$, то концентрация редкого элемента в рестите определяется выражением

$$C_s = \frac{C_o D_r}{F(1 - D_r) + D_r}$$

Даже при малых степенях плавления происходит обеднение рестита несовместимыми элементами, тогда как концентрации совместимых элементов при небольших F будут близки к исходному содержанию в источнике.

Фракционное плавление (*fractional melting*)

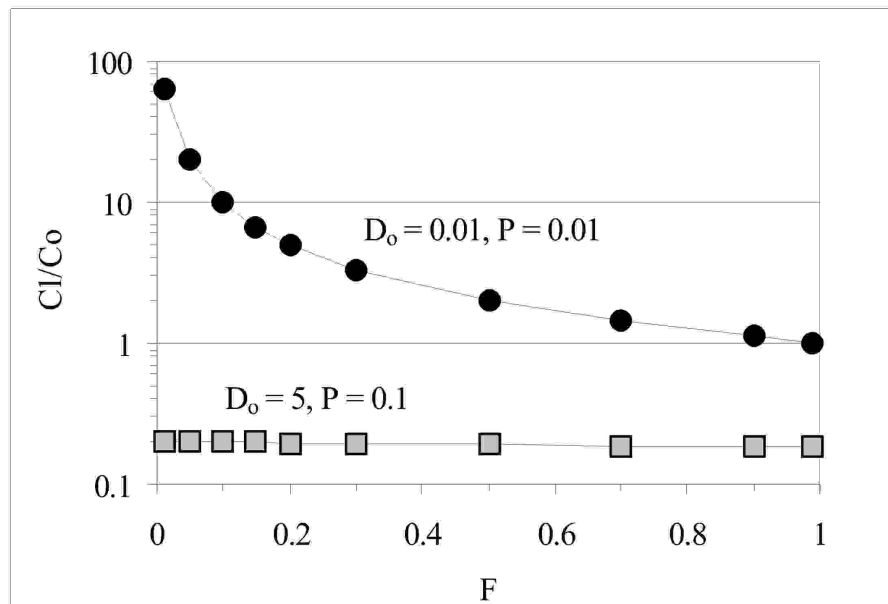
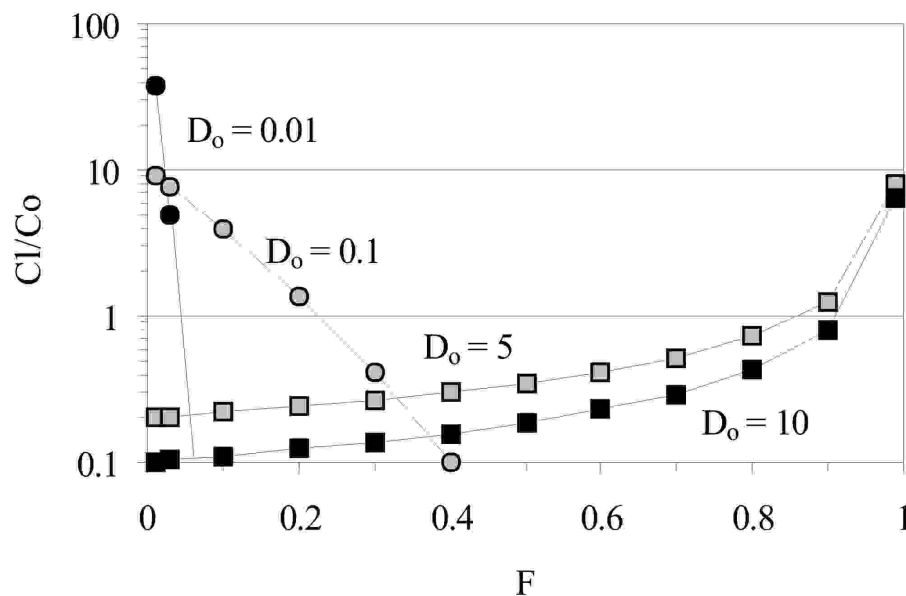
Для простейшего случая модального плавления, то есть когда все фазы плавятся в тех же пропорциях, в которых они присутствовали в источнике, и ни одна из них не истощается в рассматриваемом диапазоне F , содержание редкого элемента в единичной порции расплава определяется выражением:

$$C_l = \frac{C_o}{D_o} (1-F)^{\frac{1}{D_o}-1}$$

$$\frac{C_i^\ell}{C_i^o} = \frac{1}{D_i^o} \left(1 - \frac{P_i F}{D_i^o} \right)^{1/P_i - 1}$$

модель агрегативного
фракционного плавления

$$C_l = \frac{C_o}{F} \left[1 - \left(1 - \frac{PF}{D_o} \right) \right]^{\frac{1}{P}}$$



Кристаллизация

- *Равновесная кристаллизация*
- *Фракционная кристаллизация
(Релеевское фракционирование)*

Равновесная кристаллизация

Процесс равновесной кристаллизации подразумевает равновесие между всеми твердыми фазами и расплавом в ходе кристаллизации.

Данный процесс описывается выражением, аналогичным равновесному плавлению порцией, если не меняется соотношение кристаллизующихся фаз и, следовательно, D . Графически зависимость между C_l и F также аналогична, но должна рассматриваться в зеркальном отображении. Уравнение для равновесной кристаллизации имеет вид:

$$C_l = \frac{C_{lo}}{F(1 - D) + D}$$

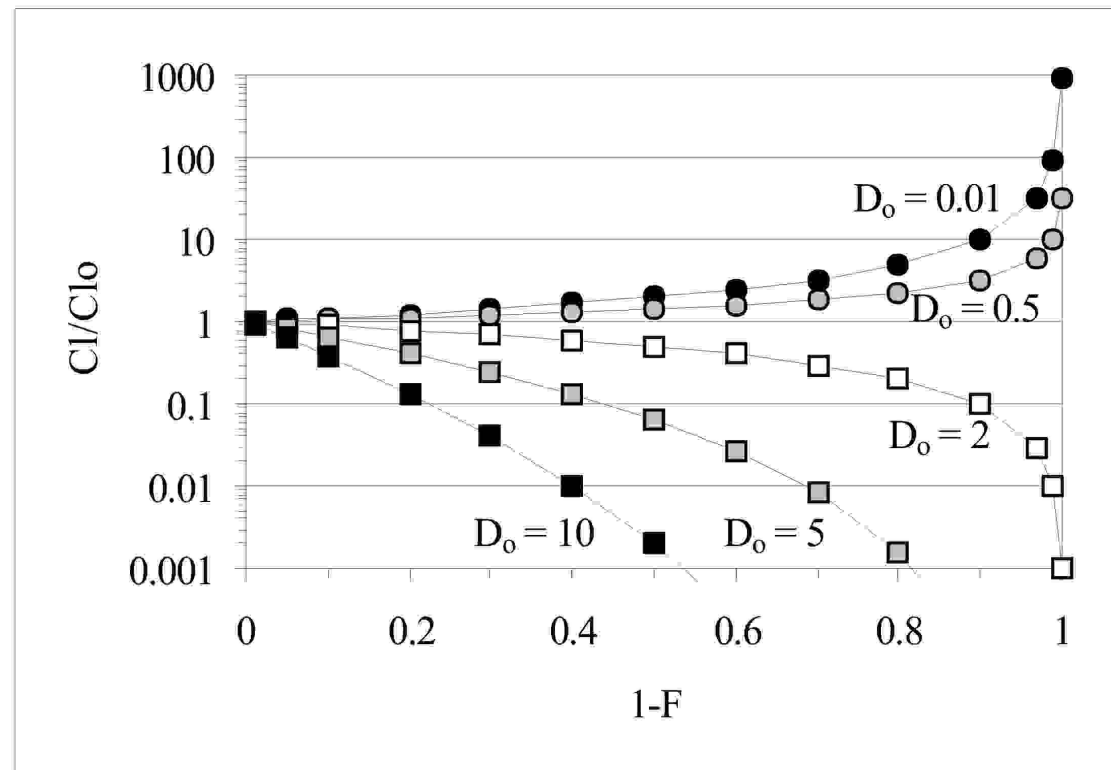
Фракционная кристаллизация (Релеевское фракционирование)

Для Релеевского фракционирования предполагается, что кристаллизующиеся фазы эффективно удаляются из расплава сразу после образования. Этот процесс описывается уравнением:

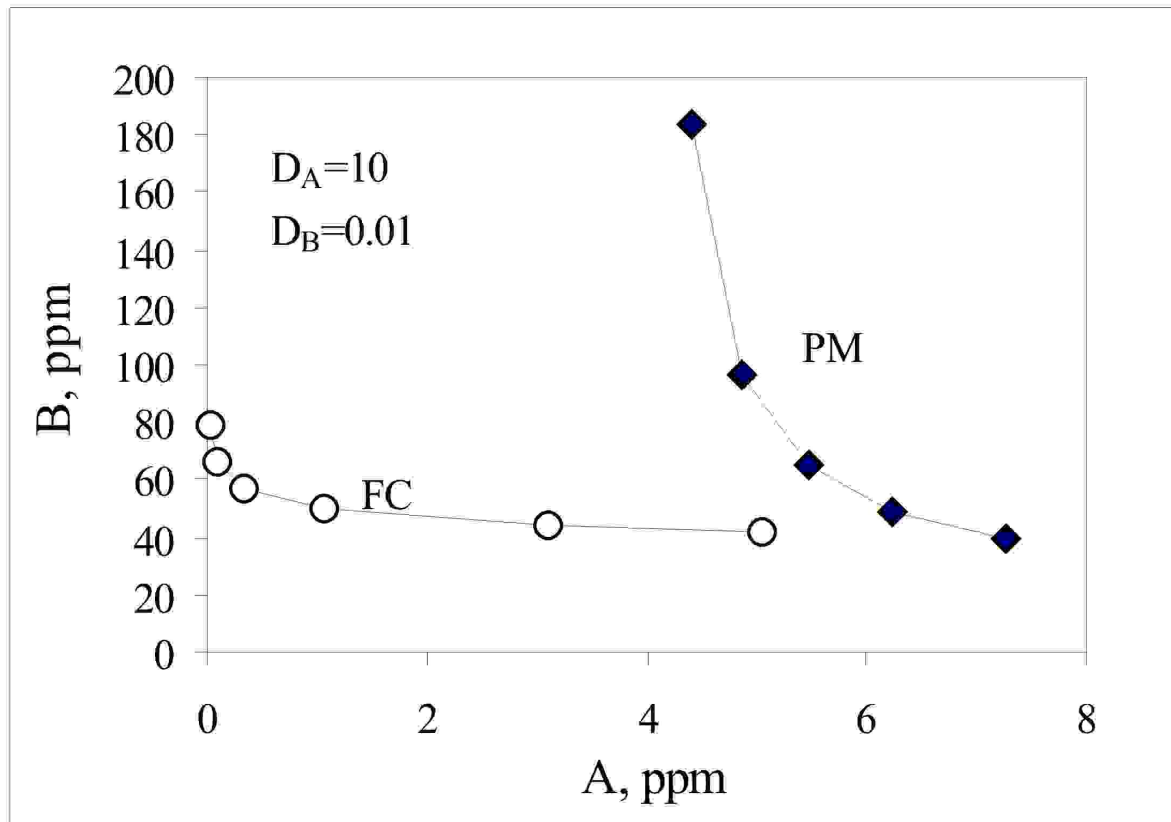
$$C_l = C_{lo} F^{(D-1)}$$

$$C_s = C_{lo} (1-F)^{(D-1)}$$

Предельный случай обогащения расплава несовместимым элементом имеет место, когда $D \rightarrow 0$, то $C_l/C_{lo} \rightarrow 1/F$, так же, как и для равновесной кристаллизации. При фракционной кристаллизации совместимые элементы быстрее удаляются из расплава, чем в случае равновесной кристаллизации. Поэтому кумуляты, образующиеся при степени кристаллизации $> 50\%$, уже сильно обеднены совместимыми элементами.



Парциальное плавление/фракционная кристаллизация



Различие в степени фракционирования совместимых элементов при парциальном плавлении и фракционной кристаллизации позволяет выявить роль этих процессов в образовании магматических пород.

Результатом фракционной кристаллизации является более широкий диапазон концентраций совместимого элемента ($D_A = 10$) в сравнение с парциальным плавлением.

Пример использования

Плагиограниты образуются путем плавления метабазитового источника. Какова должна быть концентрация Th в источнике, если содержание Th в плагиогранитах составляет 5 ppm?

Поскольку Th – это сильно несовместимый элемент, можно принять, что $D_r = 0.03$.

В этом случае при минимально возможной степени плавления 10 % концентрация в источнике будет составлять:

$$C_o = C_l [F(1-D_r)+D_r] = 5 \times [0.1(1-0.03)+0.03] = 0.64 \text{ ppm.}$$

Таким образом, рассматриваемые плагиограниты не могли образоваться из источника, соответствующего базальтам срединно-океанических хребтов, поскольку содержание в них Th равно 0.3 ppm. Для них требуется источник, более обогащенный некогерентными элементами.

Контаминация

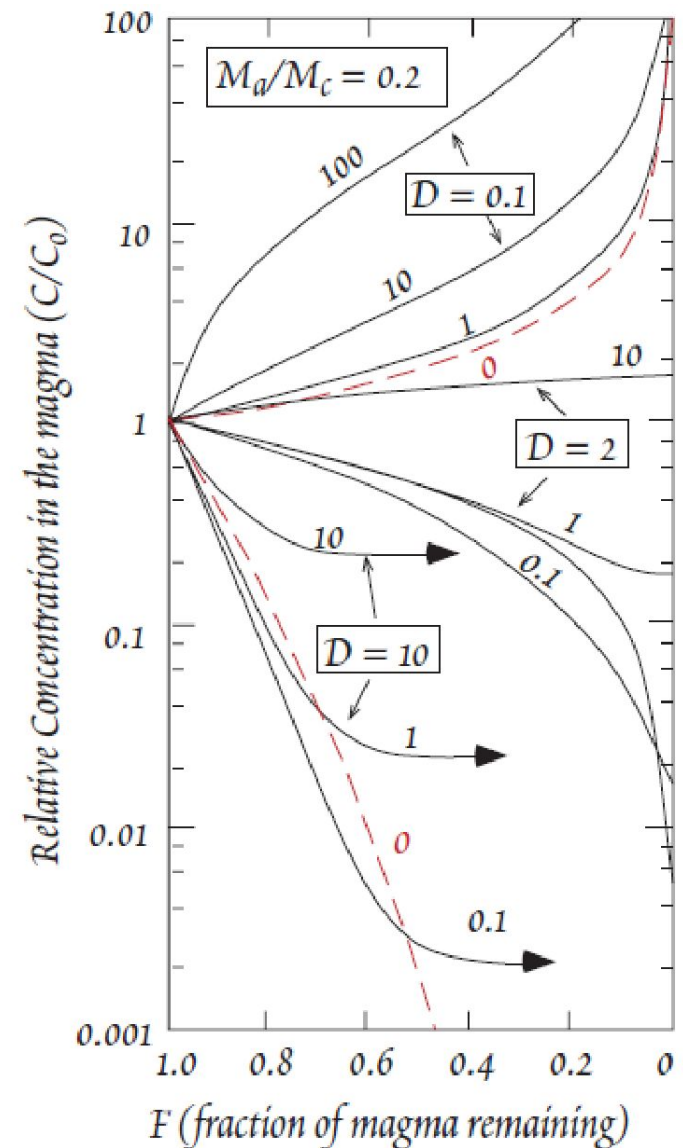
Процесс AFC. Предполагается, что расплав, имеющий более высокую температуру, чем окружающая среда, может ассимилировать вмещающие породы в ходе кристаллизации. Д. ДеПаоло [DePaolo, 1981] предложено уравнение, которое описывает концентрацию редкого элемента в расплаве относительно исходной для процесса фракционной кристаллизации сочетающейся с ассимиляцией (AFC – assimilation- fractional crystallization). Необходимо отметить, что процесс AFC трудно распознать, так как необходимы значительные различия в концентрациях между расплавом и вмещающими (ассимилируемыми) породами, чтобы мы могли его определить. Уравнение при постоянных r и D имеет вид:

$$\frac{C_l}{C_o} = f' + \frac{r}{(r-1+D)} \times \frac{C_a}{C_o} (1-f')$$

r - отношение скорости ассимиляции к скорости кристаллизации, C_a - концентрация элемента в ассимилируемых породах, а величина f' задается выражением

$$f' = F^{\frac{-(r-1+D)}{(r-1)}}$$

где F - количество остаточного расплава и D - суммарный коэффициент распределения между кумулятом и расплавом.



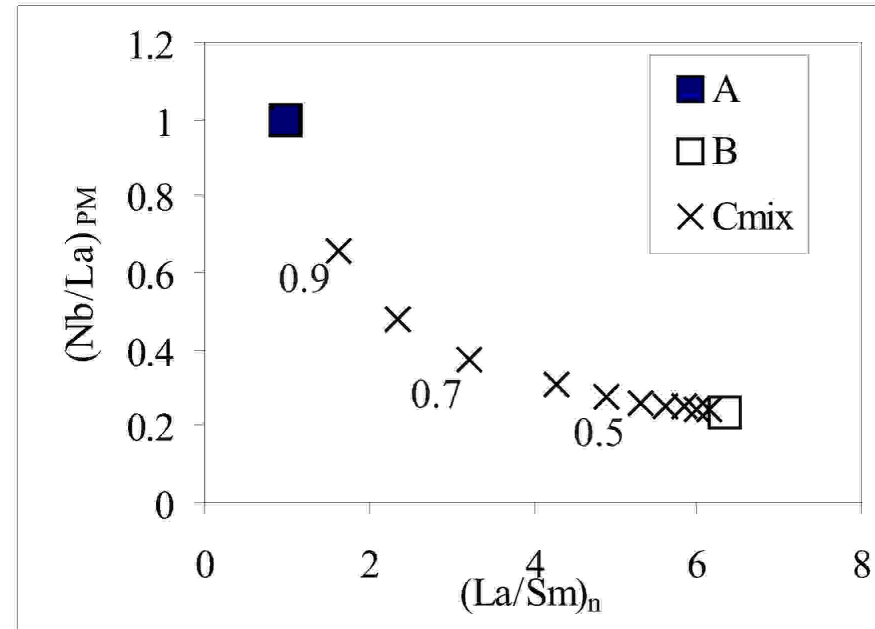
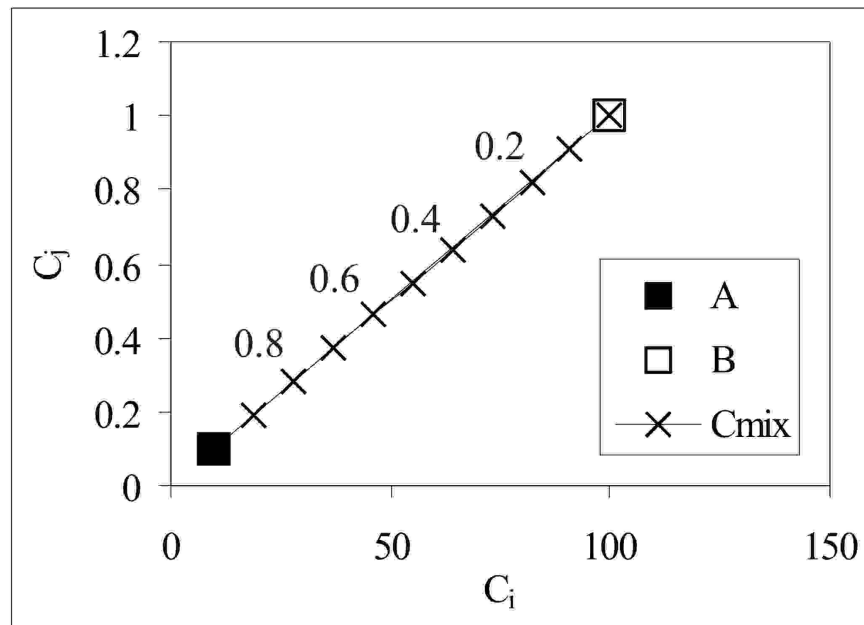
Смещение двух расплавов описывается уравнением:

$$C_{mix} = C_a f_a + C_b (1 - f_a)$$

где C_{mix} – концентрация элемента в смеси, C_a и C_b – концентрации элемента в расплавах, f_a – доля расплава **a** в смеси.

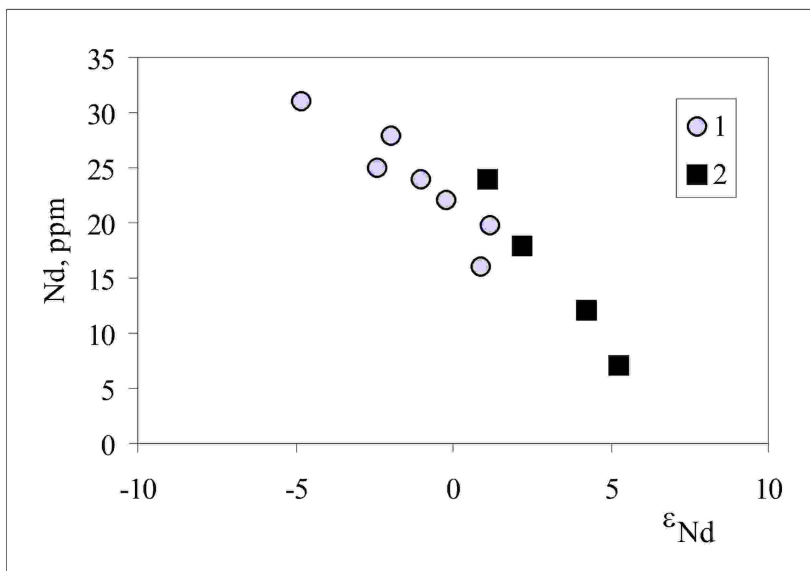
Графическим выражением этого соотношения в координатах концентраций элементов является прямая линия.

Графическим выражением отношений элементов в расплаве, образованном при смешении двух компонентов, является гипербола



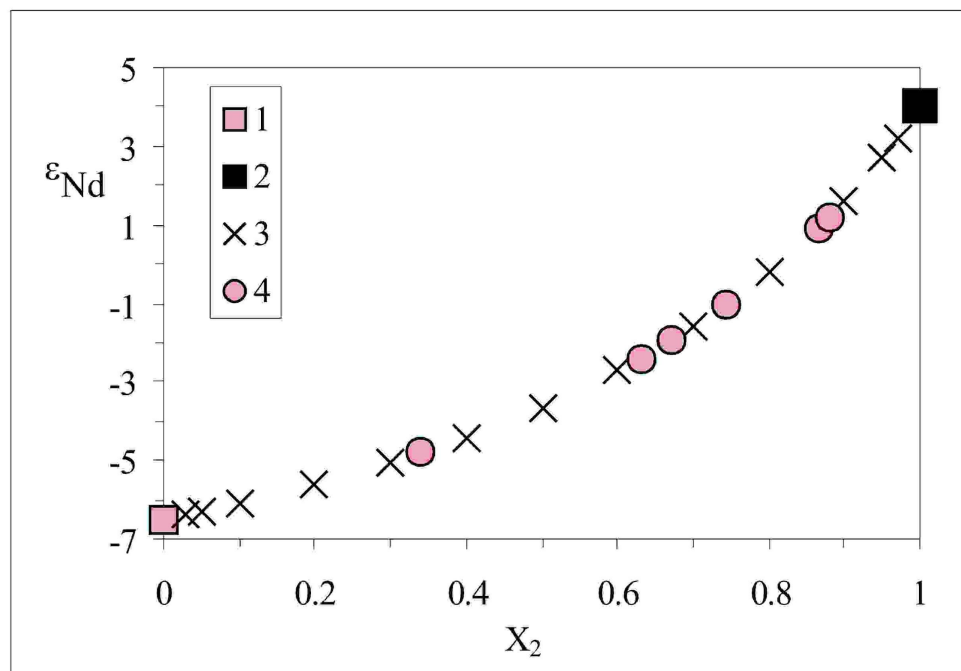
Смешение

В качестве признаков двухкомпонентного смешения служат широкие вариации изотопных отношений элементов в магматических породах и наличие корреляции между изотопным отношением элемента (ϵ_{Nd}) и его концентрацией (рис. 8).

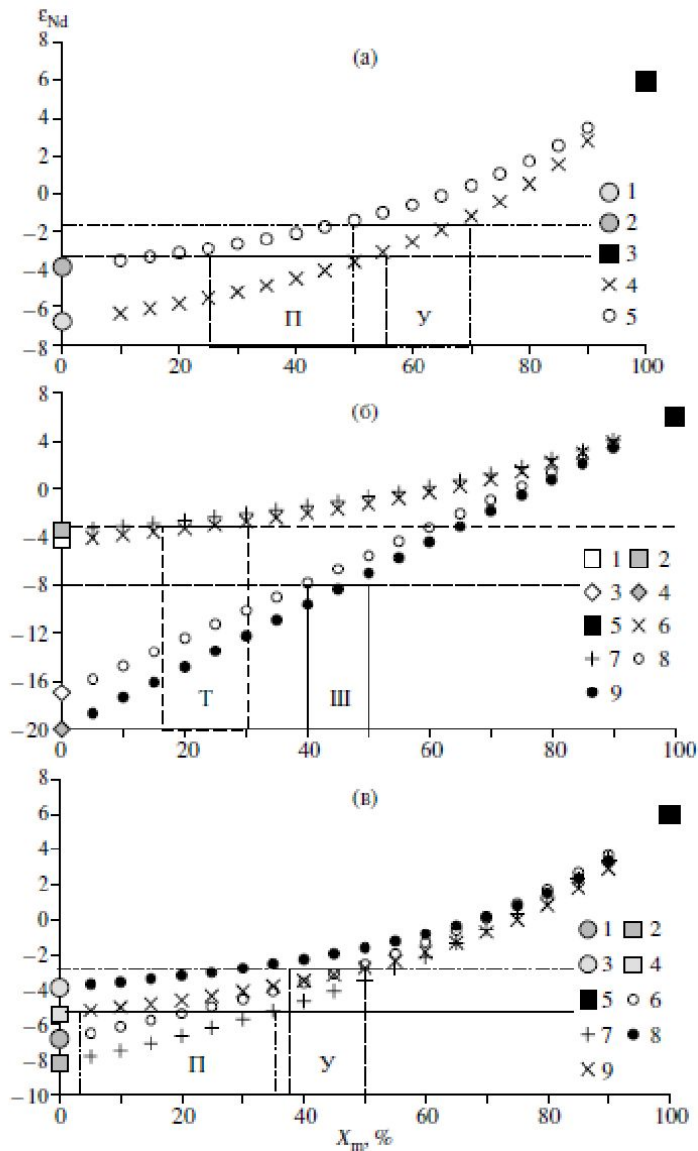


Величина ϵ_{Nd} в двухкомпонентной смеси определяется по уравнению [DePaolo, 1988]:

$$\epsilon_{mix} = \frac{x_1 Nd_1 \epsilon_1 + (1 - x_1) \times Nd_2 \epsilon_2}{x_1 Nd_1 + (1 - x_1) \times Nd_2}$$



Смешение - пример



$$x_1 = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_{mix})Nd_2}{\epsilon_{mix}(Nd_1 - Nd_2) - (\epsilon_1 Nd_2 - \epsilon_2 Nd_2)}$$

Распределение элементов, являющихся главными структурными компонентами, между твердыми фазами и расплавом

Главными структурными компонентами (ESC – essential structural component) являются редкие элементы, преимущественно занимающие структурную позицию в одном минерале, например, Zr в цирконе или фосфор в апатите. По отношению к другим фазам эти компоненты являются обычными редкими рассеянными элементами. Концентрация ESC в расплаве, если данный минерал присутствует, не зависит от общего коэффициента распределения всех минеральных фаз, а определяется D того минерала, где этот элемент является главным структурным компонентом. При постоянной температуре и давлении D этого минерала является константой.

Величина D_{Zr} для циркона оценивается около 2500. Суммарный D для остальных твердых фаз за исключением циркона составляет 0.1 при плавлении и 0.05 при фракционной кристаллизации.

Стехиометрический циркон с учетом изоморфного вхождения Hf и U содержит около 500000 ppm циркония. Если циркон присутствует, то концентрация в равновесном с ним расплаве будет составлять: $Cl = Cs/D = 500000/2500 = 200$ ppm. Соответственно, если концентрация в расплаве составляет менее 200 ppm, то циркон не может быть стабильной фазой, равновесной с этим расплавом.

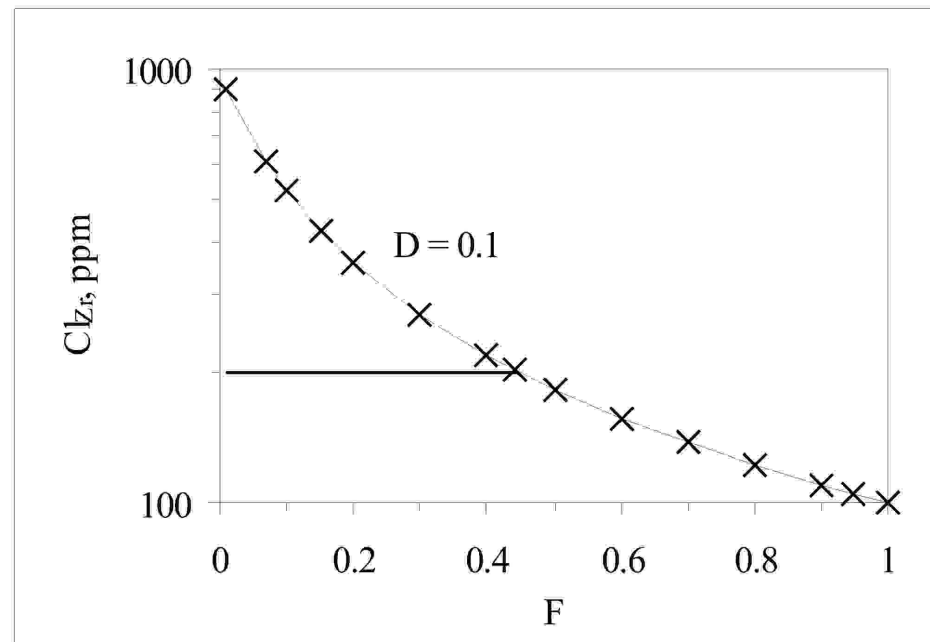
Распределение элементов, являющихся главными структурными компонентами, между твердыми фазами и расплавом

Если циркон присутствует в рестите при плавлении, то равновесный с ним расплав будет иметь концентрацию 200 ppm, пока циркон полностью не расплавится. Если принять концентрацию циркония в плавящемся субстрате ($C_0 = 100$ ppm), то можно определить, при какой степени плавления (F) циркон полностью расплавится, в соответствии с уравнением:

$$C_l = C_0 / [D \times (1-F) + F] \text{ или}$$

$$200 = 100 / [0.1(1-F) + F].$$

Решая уравнение относительно F , получим $F = 0.44$. После того, как циркон расплавится, концентрация Zr в расплаве будет падать с увеличением степени плавления.

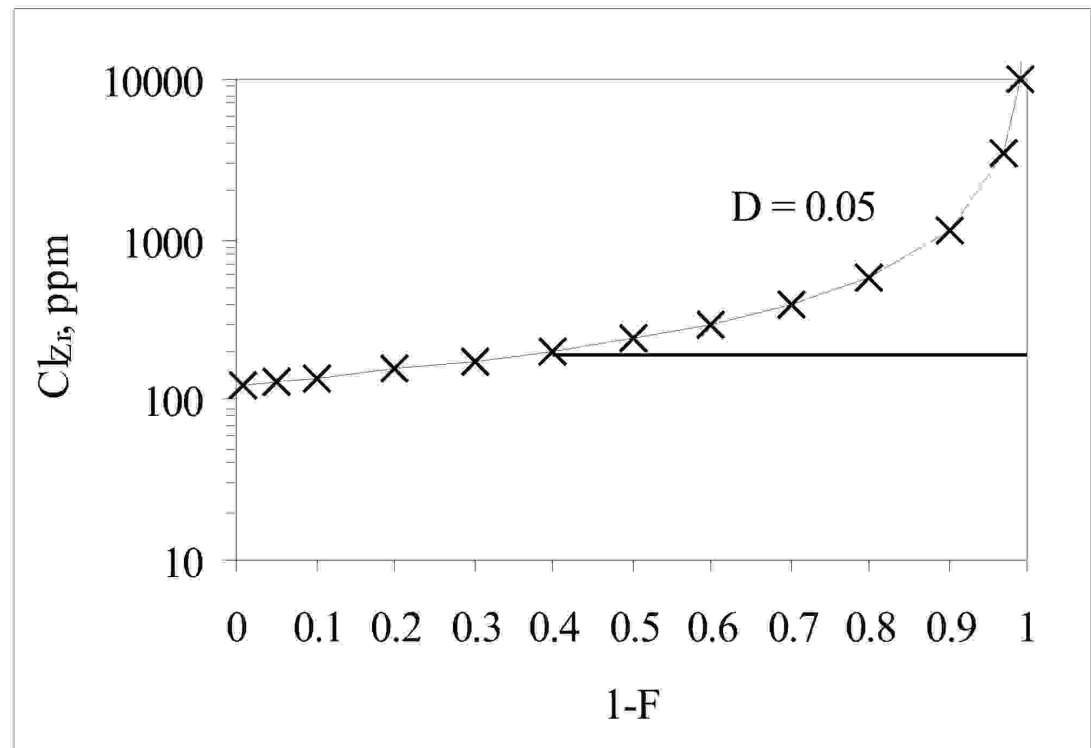


Распределение элементов, являющихся главными структурными компонентами, между твердыми фазами и расплавом

Для фракционной кристаллизации при содержании циркония в расплаве $C_{l0} = 125$ ppm, циркон не будет кристаллизоваться, пока концентрация в расплаве не достигнет 200 ppm. Это произойдет при определенной величине F в соответствии с уравнением:

$C_l = C_{l0} \times F(D-1)$, соответственно $200 = 125 \times F - 0.95$.

Решая относительно F , получим 0.6, то есть после кристаллизации 40 % расплава начнется кристаллизация циркона.



Термометрия

Степень кристаллизации расплава (1-F), при которой начинается кристаллизация акцессорного минерала, зависит от содержания элемента, являющегося ESC, в исходном расплаве и состава расплава. На этой закономерности основана оценка температур кристаллизации акцессорных минералов, для которых один из редких элементов является главным структурным компонентом.

Экспериментально установлена зависимость температуры кристаллизации циркона от состава расплава для кислых магматических пород [Watson, Harrison, 1983]:

$$\ln D_{Zr} = \{-3.80 - [0.85(M - 1)]\} + \frac{12900}{T}$$

где D_{Zr} – коэффициент распределения циркония между цирконом и расплавом, определяемый через отношение концентрации циркония в стехиометрическом цирконе (~500000 ppm) и породе, T – температура в °K.

Параметр M зависит от состава расплава (степени полимеризации) и определяется из соотношения катионов по уравнению:

$$M = (Na + K + 2Ca)/(Al \times Si).$$

Решаем относительно T_{Zr}

$$T_{Zr} = 12,900/[2.95 + 0.85M + \ln(496,000/Zr_{melt})].$$

Zircon saturation re-revisited

P. Boehnke (2013)

$$\ln D_{Zr} = (10108 \pm 32)/T(K) - (1.16 \pm 0.15)(M - 1) - (1.48 \pm 0.09)$$

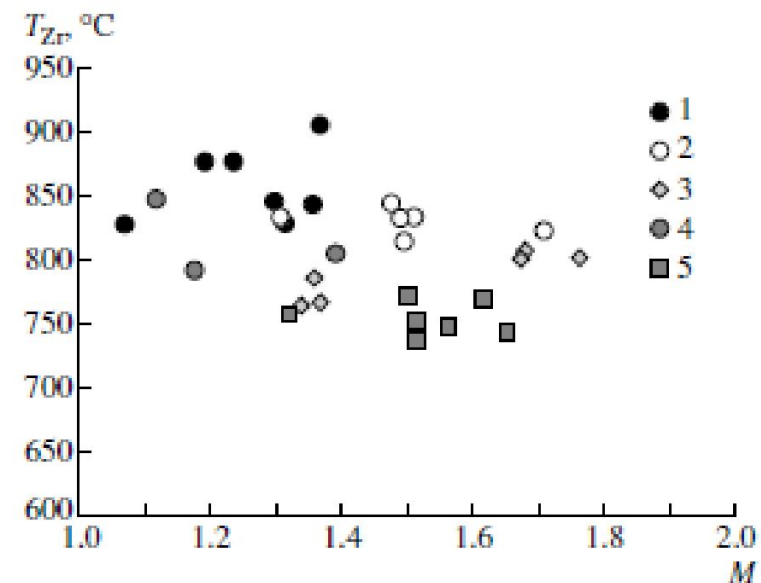
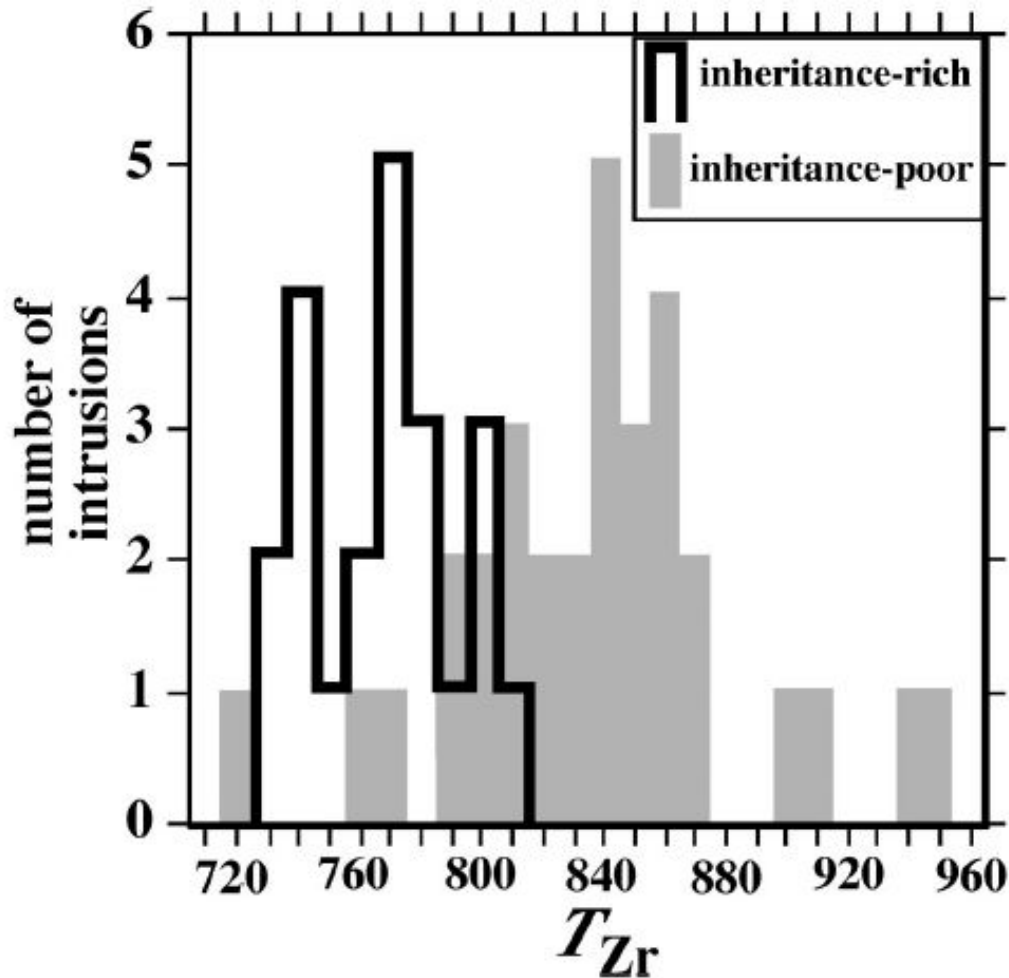


Рис. 11. Расчетные оценки температур кристаллизации циркона для раннепротерозойских гранитоидов. А-граниты: 1 – Таракский, 2 – Подпорогский, 3 – Шумихинский, 4 – Удинский массивы. 5 – I-гранитоиды Подпорогского и Удинского плутонов. $M = (Na + K + 2Ca)/(Al \times Si)$ (катионное отношение) по (Watson, Harrison, 1983).

Термометрия - пример



Для гранитов, содержащих унаследованные цирконы, расчетные T близки к температуре образования расплава. Эти T могут превышать реальные температуры выплавления, если доля унаследованных цирконов велика.

Для гранитов без унаследованных цирконов расчетные T ниже, чем температуры образования расплава.

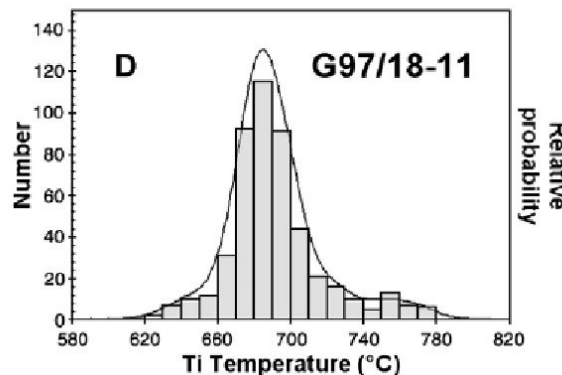
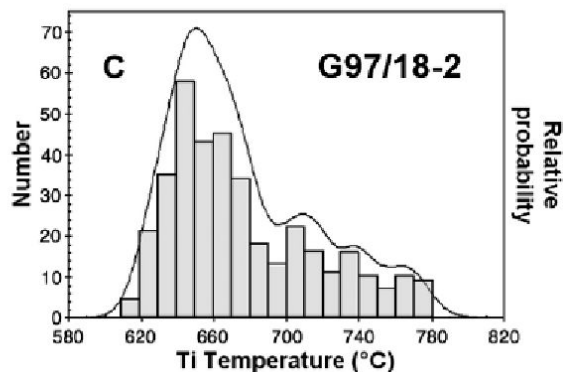
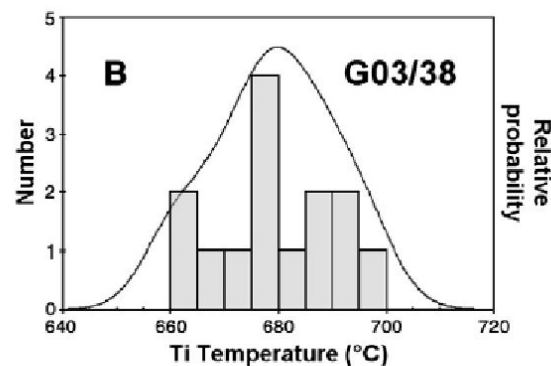
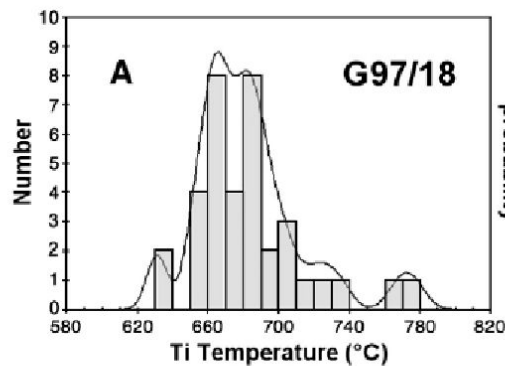
Термометрия

$$\log(\text{Ti}_{\text{zircon}}) = (6.01 \pm 0.03) - \frac{5080 \pm 30}{T \text{ (K)}}$$

New thermodynamic models and revised calibrations
for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers

J. M. Ferry, E. B. Watson (2007)

$$\log(\text{ppm Ti-in-zircon}) = (5.711 \pm 0.072) - (4800 \pm 86)/T(\text{K}) - \log a_{\text{SiO}_2} + \log a_{\text{TiO}_2} \cdot 0.6-0.9 \quad (15)$$



Термометрия

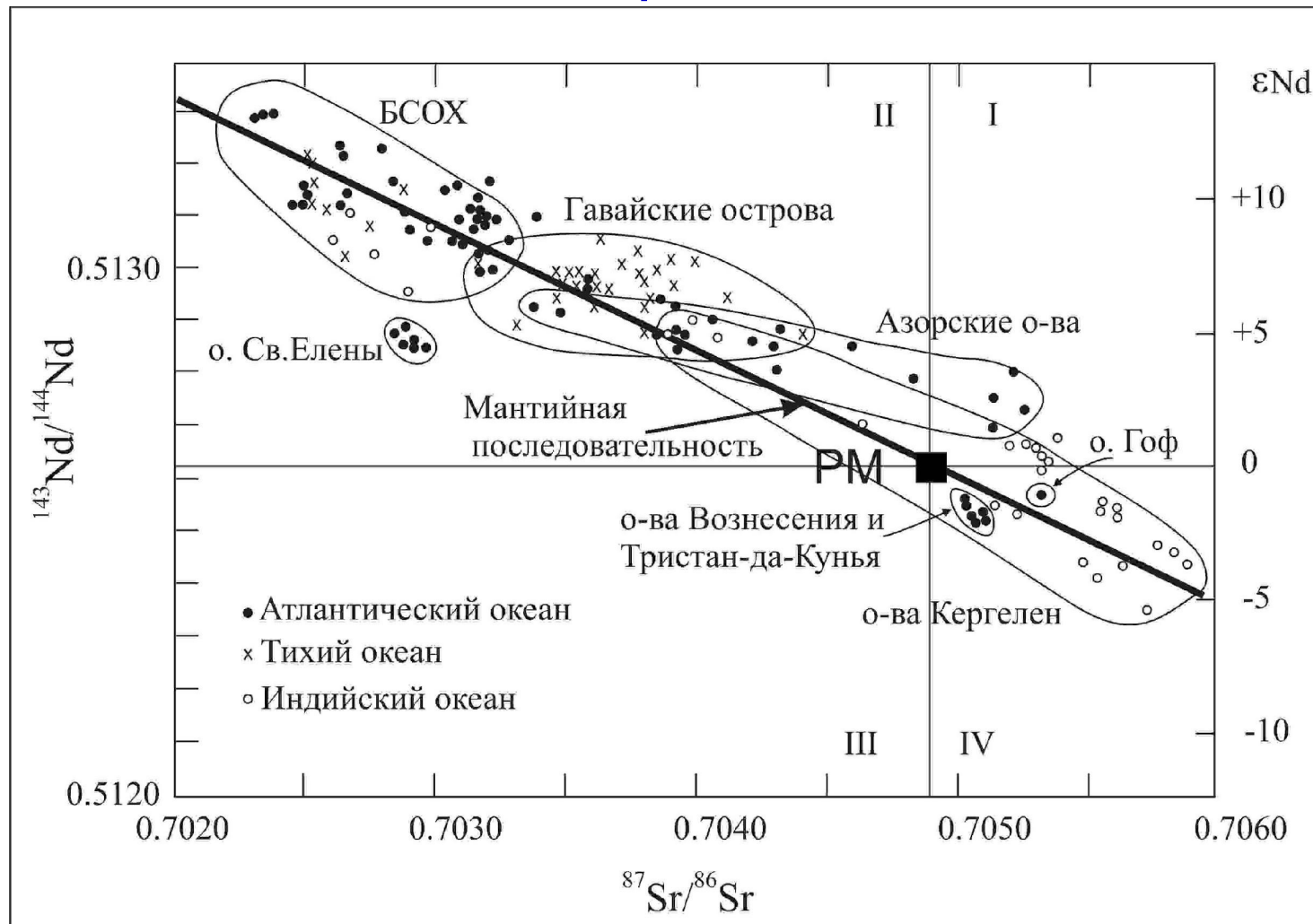
Экспериментально установленная зависимость температуры кристаллизации монацита от состава кислого расплава имеет вид [Montel, 1993]:

$$\ln REE_t = 9.50 + 2.34D + 0.3879\sqrt{H_2O} - \frac{13318}{T}$$

$$REE_t = \sum \frac{REE_i(ppm)}{at.weght} \quad D = \frac{(Na + K + Li + 2Ca)}{Al(Al + Si)}$$

Используются содержания петрогенных элементов в ат. %, H₂O – в вес. % и T – в °K.

Основы изотопной систематики магматических пород



Индикаторные отношения редкоземельных элементов

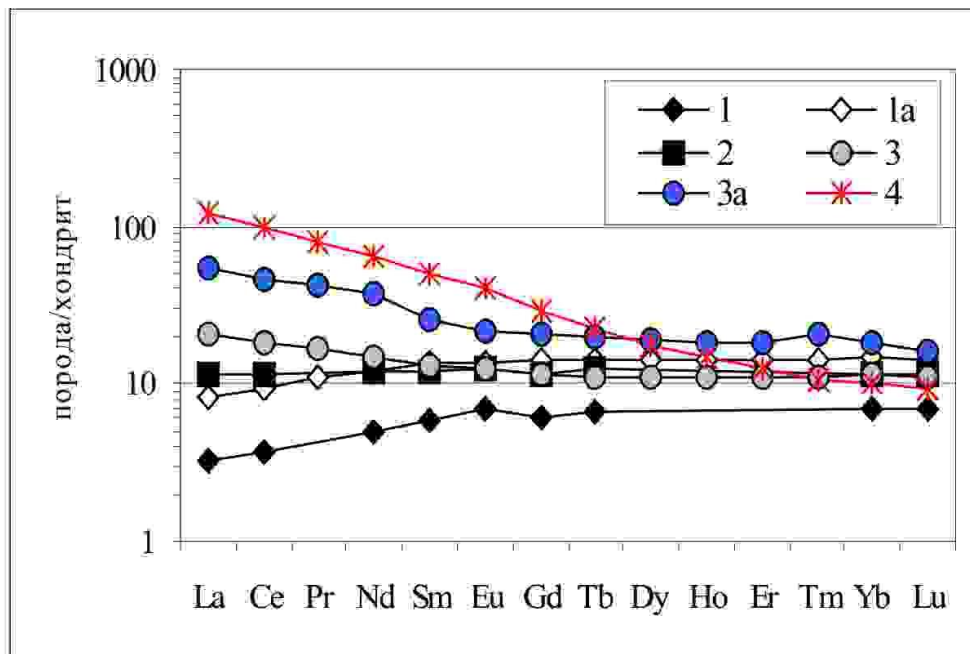
Базальты – 4 типа

1 – NMORB $(La/Yb)_n < 1$

2 – толеитовые базальты $(La/Yb)_n \sim 1$

3 – известково-щелочные базальты $(La/Yb)_n > 1$

4 – OIB $(La/Yb)_n \gg 1$

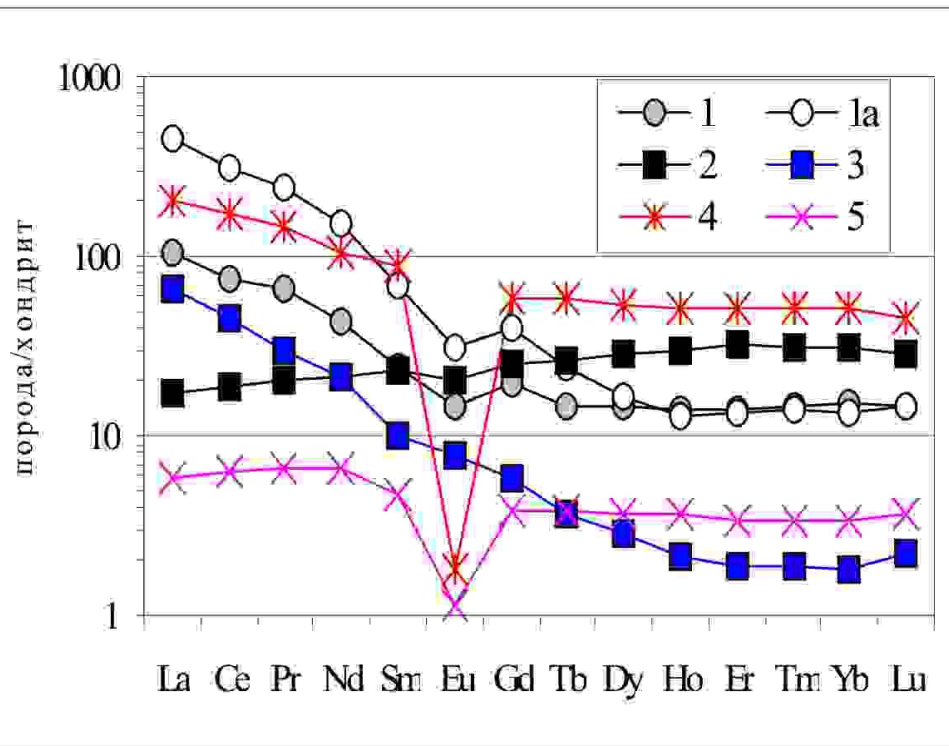


$(La/Yb)_n$

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - D_r) + D_r}$$

Индикаторные отношения редкоземельных элементов

Граниты – 5 типов



1 – типичные (самые распространенные) граниты

2 – океанические плагиограниты

3 – плагиограниты (TTG)

4 – субщелочные граниты

5 – сильно фракционированные лейкограниты

$$C_l = \frac{C_o}{F(1 - D_r) + D_r}$$

$(La/Yb)_n$
 Eu/Eu^*

Основные вопросы

- Коэффициенты распределения, методы определения, зависимость K_d от состава расплава, минералов, T и P .
- Модели плавления порцией и фракционной кристаллизации.
- Модели смешения
- Распределение элементов, являющихся главными структурными компонентами в акцессорных минералах.
- Термометрия по насыщению цирконием и легкими РЗЭ.
- Зависимость спектров распределения РЗЭ от состава источника, реститовых фаз и степени плавления.
- Основные типы распределения РЗЭ в базальтах и гранитах.