

Дифференциация расплавов в условиях верхней мантии

© О. В. Усенко, 2012

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 19 октября 2010 г.

Представлено членом редколлегии Я. М. Хазаном

Теоретичні уявлення, розроблені у статті, слугують основою для методики визначення глибини розміщення астеносфери за складом магматичних порід. Узагальнено уявлення петрології, геофізики, а також загальної і фізичної хімії, враховано геодинамічні й фізико-хімічні процеси, що відбуваються під час диференціації глибинних розплавів. Запропоновано використання аналогії поведінки розплаву в *PT*-умовах мантиї і водного розчину електродоліту в *PT*-умовах поверхні, що дає змогу в першому наближенні описувати взаємодії між структурними одиницями розплаву. Поділ нерівноважного процесу на послідовність елементарних стадій дає можливість описувати поведінку розплаву в категоріях рівноважної термодинаміки. Показано, що хімічний склад породи у першому наближенні визначається фазовими реакціями у розплаві за даними тиску і температури, хімічний склад розплаву — прямуванням до нуля вільної енергії Гіббса в системі зі сталими тиском і температурою, мінеральний склад породи, зумовлений структурою розплаву, — прямуванням до нуля вільної енергії Гельмгольца в системі сталого об'єму за заданої температури.

Theoretical concepts developed in the paper are the base for the method to determine the depth of asthenosphere location by the composition of magmatic rocks. Concepts of petrology, geophysics as well as general and physical chemistry have been generalized, geodynamic and physical-chemical processes taking place during deep melts differentiation have been taken into account. Application of analogy of melt behavior under mantle *PT* conditions and electrolyte water solution under surface *PT* conditions has been proposed, which allows description in the first approximation of interactions between structural units of the melt. Subdivision of unbalanced process into succession of elementary stages permits to describe melt behavior in the categories of balanced thermodynamics. It has been shown that chemical composition of rock in the first approximation is determined by phase reactions in the melt under specified pressure and temperature. Chemical composition of the melt is determined by free Gibbs energy approaching to zero in the system with constant pressure and temperature, mineral composition of rock specified by the melt structure is determined by approaching to zero of free Helmholtz energy in the system of constant volume under specified temperature.

Введение. Проявление доальпийских процессов в геофизических полях практически отсутствует [Гордиенко, Усенко, 2007]. Информацию о глубинных процессах, происходивших в прошлом, сохраняют горные породы. Определение условий дифференциации расплавов, образующих магматические породы, является основой для решения обратной задачи — установления размещения астеносферы во время появления магм на поверхности.

Основной объект исследования — комплекс магматических и генетически сопряженных эвгалационно-осадочных пород, образованных в

процессе развития региона. При наличии детальной геолого-аналитической информации можно восстановить условия дифференциации расплавов. Для этого необходимо иметь привязку каждого образца (породы, минерала) к месту на карте и в разрезе, знать время его образования (относительный или абсолютный возраст), особенности минерального и химического состава каждого члена каждой комагматической серии, представленного на исследуемой территории. Чем больше сведений о породах в нашем распоряжении, тем точнее будет результат. Информация о составе газо-

во-жидких включений, заключенных в минералах, температурах их кристаллизации, сведения о параметрах наложенных метасоматических изменений и метаморфизма, о распределении РЗЭ и другие аналитические данные существенно уточняют параметры процесса формирования и преобразования пород.

Методика, представленная в работе [Усенко, 2008], создана на основе изучения реальных геологических объектов и требует теоретической базы. Для ее создания необходимо:

- обобщить представления петрологии, геофизики, а также общей и физической химии;
- учесть геодинамические (протекающие в мантии и коре) и физико-химические (происходящие непосредственно в расплаве) процессы;
- хотя бы в первом приближении представить, какие параметры должны быть учтены при описании особенностей поведения расплава астеносферы;
- доказать, что существуют объективные закономерности, отражающие зависимость химического и минерального состава расплава от PT -условий его дифференциации.

При выяснении условий образования типов магматических пород (базальтов, пикритов и т. д.) в петрологии их состав, как правило, усредняется, а постановка задачи упрощается. Рассматривается идеальный процесс плавления и кристаллизационной дифференциации при заданных давлении и температуре — решается прямая задача.

В данном исследовании преследуется иная цель — установить условия образования серий магматических пород, представленных в регионе. Выводы, приведенные в работах [Гордиенко, Усенко, 2003; Усенко, 2008 и др.], сделаны на основе сопоставления химического и минерального состава всех магматических комплексов региона с результатами экспериментальных исследований (по работам [Кадик и др., 1990; Edgar, Mitchell, 1997; Walter, 1998 и др.]). Для каждой разновидности пород устанавливаются PT -условия и физико-химические взаимодействия, происходившие при глубинной дифференциации расплавов.

Возможность получения принципиально нового результата обусловлена тем, что поставленная новая задача — установление размещения кровли астеносферы конкретной геологической структуры в момент времени, соответствующий времени появления коагматичной серии пород. Состав реальных пород в большинстве случаев отличается от усреднен-

ного. Для увеличения достоверности результата необходимо найти причины отклонения составов пород, развитых в исследуемом регионе, от рассчитанных на основе фазовых реакций.

Представления современной петрологии о процессе образования расплавов. Интерпретация результатов экспериментов по плавлению пород в PT -условиях, соответствующих мантийным, натывается на ряд противоречий. Многие вопросы не могут получить однозначные ответы вследствие технических сложностей, возникающих в процессе проведения эксперимента. Эти проблемы подробно рассмотрены в работе [Wyllie, 1995; Walter, 2005], обзор последних исследований приведен в статье [Усенко, 2011]. Однако многие положения, сформулированные в первой работе, связавшей распределение PT -условий и вещества в мантии с результатами экспериментальных исследований [Рингвуд, 1981], актуальны и сегодня. Они являются основой современных петрологических моделей. Последующие исследования неоднократно подтвердили справедливость заключения А. Е. Рингвуда: состав расплава и кристаллизующихся из него минералов определяется температурой (через степень плавления при фиксированном давлении) и давлением (через минеральный состав).

Состав расплава может быть записан в виде фазовой реакции при заданных PT -условиях. Например, в работе [Baker, Stolper, 1994] показано, что при $P = 1$ ГПа и $1270 \leq T \leq 1330$ °C

$$0,38 \text{ Opx} + 0,71 \text{ Cpx} + 0,13 \text{ Sp} \rightarrow 0,22 \text{ Ol} + 1,0 \text{ Liq},$$

т. е. состав 100 единиц (молей) расплава представлен 38 единицами ортопироксена (Opx), 71 — клинопироксена (Cpx) и 13 — шпинели (Sp) минус 22 единицы оливина (Ol).

Однако при построении петрологических моделей многие факторы остаются неучтенными. На рис. 1 приведена диаграмма, отражающая современные представления об условиях образования расплавов по работе [Gudfinnsson, Presnal, 2005]. Согласно мнению авторов, поддерживаемому и другими исследователями [Walter, 2005 и др.], состав зависит от PT -условий и присутствия CO_2 . Влияние других флюидов (в частности H_2O) не рассматривается.

Считается, что глубина плавления соответствует глубине дифференциации, т. е. процесс формирования расплава оторван от геодинамического процесса. Это происходит по ряду причин.

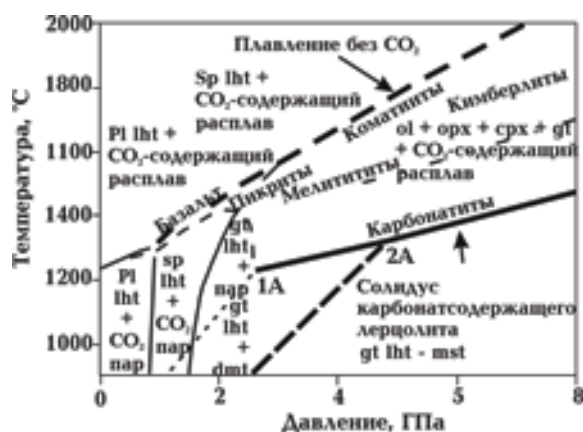


Рис. 1. Фазовая диаграмма плавления лерцолита и дифференциации расплавов с получением различных пород в широком диапазоне T и P в присутствии CO_2 и в сухих условиях [Gudfinnsson, Presnal, 2005]: pl — плагиоклазовый; sp — шинелевый; gt — гранатовый лерцолит (lht); mst — магнетит; dmt — доломит.

Во-первых, при определении условий образования не ставится задача проследить эволюцию состава всех магматических пород, известных в регионе. Как правило, изучаются условия образования расплавов определенного вида, например, базальта. Хотя в рамках даже одной комагматичной серии могут присутствовать полярные по составу породы. Так, в верхнем флане в Днепровско-Донецкой впадине (ДДВ) в течение очень короткого интервала времени (не менее 1 и не более 5 млн лет) появляются ультраосновные интрузивные дуниты, затем — вулканогенные пикриты и только потом — базальты. В последующие 5 млн лет вулканизм представлен андезитовыми и липаритовыми лавами [Ляшкевич, Марушкин, 1982]. Таким образом, расплавы, формирование которых возможно на глубине не менее 220 км [Ryabchikov et al., 2001] постепенно сменяются коровыми дифференциатами. Подобную эволюцию состава расплава невозможно объяснить плавлением при одном давлении.

Во-вторых, в петрологических моделях не учитывается распределение физических параметров — давления, температуры, а также температуры солидуса лерцолита с глубиной. Распределение температур в верхней мантии и коре, установленное по PT -условиям формирования ксенолитов, а также современное региональное распределение теплового потока на поверхности, приводит к однозначному вы-

воду: линия солидуса, соответствующая условиям формирования базальтов и пикритов (рис. 1), не может быть достигнута [Гордиенко, 2007].

Обеспечение низких температур солидуса достигается "введением" в состав вещества мантии легкоплавкой компоненты, например, карбоната. Однако для обеспечения снижения температуры на 250—300 °C необходимо наличие 12 объемных % CO_2 [Walter, 1998]. Ксенолиты, вынесенные как кимберлитовыми расплавами на платформах, так и базальтами в геологически активных регионах, представлены преимущественно (на ~ 80 %) лерцолитами, еще на 15—17 % дунитами и пироксенитами. В неизмененных ксенолитах легкоплавкая фаза может быть представлена включениями флогопита, графита, на меньших глубинах — амфибола. Относительный объем подобных включений не превышает 1 % [Pearson et al., 2005].

Ни в одной из петрологических моделей не рассматриваются не только способы описания, но и сама возможность химических реакций в расплаве астеносферы. Не только геофизические, но и петрологические гипотезы описывают расплав как "статичную" на микроуровне структуру. Плавление представляется как распад кристаллов на составляющие: кремнекислородные тетраэдры и катионы при повышении температуры, кристаллизация — как объединение в кристаллы при ее падении. Состав расплава и кристаллов соответствует фазовой реакции для данного диапазона PT -условий [Walter, 2005]. Многие петрологические построения базируются на утверждении, что флюиды, растворенные в расплаве, попадают в него при плавлении карбоната либо минералов, содержащих структурную воду (флогопита, амфибола), которые присутствуют в составе мантийного лерцолита [Walter, 1998; Рябчиков, Гирнис, 2005]. Это предполагает, что процесс формирования расплавов в условиях высоких давлений и температур ограничен процессами плавления и кристаллизационной дифференциации. В этом случае его можно рассматривать как термодинамически равновесный (и, стало быть, обратимый), а взаимодействием между структурными единицами расплава, расплавом и флюидом можно пренебречь. Очевидно, что только подобное описание предоставляет возможность для математического расчета состава расплава (например, базальта Срединно-Атлантического хребта в работе [Presnal et al., 2002]). Однако при оценке условий образова-

ния не идеальных, а реальных расплавов необходимо учесть не только фазовых реакций, но и физико-химических взаимодействий, приводящий к относительному накоплению одних и потере других компонентов.

Разнообразие природных магм — убедительное доказательство того, что плавление и кристаллизационная дифференциация, на основе которых производится расчет состава расплавов в большинстве петрологических моделей, не исчерпывают процессы, ответственные за образование спектра магматических пород. Соответствие состава исключительно фазовым реакциям предполагает существование нескольких видов расплавов в каждом диапазоне глубин (см. рис. 1), а разнообразие природных магм необъяснимо.

Экспериментально доказано, что введение флюида (в большинстве случаев рассматривается воздействие CO_2 , реже H_2O или их смеси) приводит к изменению не только температуры солидуса и ликвидуса, но и состава минералов, переходящих в расплав или кристаллизующихся из него [Рябчиков, Гирнис, 2005]. Однако причины подобного влияния не рассматриваются. Не ставится вопрос о зависимости состава С-О-Н-флюида от состава силикатного расплава, с которым флюид может находиться в равновесии при заданных давлении и температуре.

На необходимость учета кислотно-основных взаимодействий, а проще говоря, химических реакций в процессе образования глубинных расплавов указывал еще Д. С. Коржинский [Коржинский, 1976]. Чтобы провести этот учет даже на качественном уровне, необходимо в первом приближении представить чем является расплав астеносферы при микроскопическом наблюдении. Найти систему, которая имеет сходное строение, а поведение детально изучено. Сопоставить ее поведение с поведением исследуемого объекта. Использование метода аналогий представляется наиболее оптимальным на данной стадии изученности, когда можно говорить о первой попытке описания поведения изучаемой системы.

Предсказать изменение свойств и поведения вещества в условиях высоких температур и давлений очень сложно, так как прямые наблюдения невозможны. Поведение систем кристаллы—расплав, расплав—флюид трансформируется с ростом давления. Например, при $P = 1$ ГПа характер взаимодействий между водным раствором и минералами из-

меняется. В водно-солевых растворах минералы ведут себя как легко растворимые соли, а сам раствор из водного становится водно-силикатным [Рябчиков, 1982]. Значения термодинамических констант (например, распределения элементов между расплавом и раствором) изменяются при $P \sim 3$ ГПа [Кадик и др., 1990]. Нарастание степени плавления с повышением давления требует все меньших затрат тепла (подробно рассмотрено в [Усенко, 2011]). Необходимо учесть особенности изменения поведения с ростом давления, вытекающие из результатов экспериментальных исследований, и попытаться дать им объяснение.

Постановка задачи. Формирование расплавов (и соответственно магматических пород) предполагает длинную цепочку взаимодействий, в которой каждое последующее звено является следствием предыдущего. Большая часть из них не поддается непосредственному наблюдению. В данном исследовании речь идет о создании наиболее адекватной модели для представления поведения рассматриваемой системы. Для этого необходимо следующее.

1. Имеющиеся данные о факторах, определяющих состав расплава, "привязать" к распределению физических параметров и вещества в мантии.

2. Разделить инициальное плавление, с учетом распределения температур возможное на глубине не менее 220 км, и дифференциацию, которая может осуществляться на любой глубине¹. В этом случае состав расплава определяется условиями не в точке плавления, а на глубине его сегрегации (дифференциации) [Рингвуд, 1981].

3. Учесть, что процессы, ответственные за формирование расплава — не точечные эффекты, возникающие на границе расплава (+ флюид) и кристалла [Усенко, 2011]), а совокупность физических и химических процессов в огромном объеме, содержащем расплав, флюиды и кристаллы — астеносфере.

Для решения поставленных задач макроскопическое описание поведения расплава, характеризующегося набором физических свойств (давлением, температурой, степенью плавления, вязкостью и т. д.), необходимо дополнить микроскопическим. Объединить закономерно-

¹Для интрузивных ультраосновных пород, в том числе кимберлитов, глубина дифференциации расплава ~ 220 км.

сти, обусловленные как перемещением огромных объемов частично расплавленного вещества, так и физико-химическими взаимодействиями между его микроскопическими частями в рамках одной физико-химической (термодинамической) модели. Она должна учитывать распределение вещества (от астенолитов в верхней мантии до наименьших структурных единиц — ионов и комплексных соединений непосредственно в расплаве) и PT -условий в мантии и коре, их изменение с течением времени (при протекании геодинамических процессов).

Разделение глубин, на которых возможно плавление, и глубин, на которых происходит дифференциация, приводит к неизбежному выводу: состав расплавов определяется геодинамическими процессами, т. е. в любом случае существует привязка к гипотетическому физическому (геофизическому или геодинамическому) процессу, позволяющая получить ответ на вопросы:

- 1) как изменяются параметры (температура, давление, степень плавления, состав и др.) при протекании процесса?
- 2) существует ли привязка к определенным глубинам — уровням дифференциации расплавов, позволяющая "закрепить" давление и температуру на момент формирования расплава?

Решение этих задач дает возможность перейти к описанию процесса дифференциации расплава в категориях термодинамики. Конечно, в данном случае речь идет о первом приближении к подобному описанию. В результате необходимо получить ответы на следующие вопросы.

1. Какие параметры можно считать постоянными при описании условий дифференциации расплава?

2. Что представляют собой составные частицы расплава при микроскопическом рассмотрении, и как они взаимодействуют между собой в PT -условиях мантии?

3. Минимизация каких термодинамических потенциалов определяет процесс формирования расплава?

Рассмотрим физический (**геофизический или геодинамический**) процесс, который определяет параметры P , T и в некоторой степени — мольные количества компонентов расплава. Для анализа используются базовые положения адвекционно-полиморфной гипотезы [Гордиенко, 2007], новая геодинамическая концепция не предлагается. Далее кратко при-

ведены общие положения и выводы, полученные в работах [Гордиенко, Усенко, 2003; 2007; Усенко, 2008] и используемые в последующем изложении.

Расплавы образуются в слое (по смыслу — в объеме) плавления — астеносфере². В фанерозое астеносфера существует не постоянно. Она возникает в результате плавления вещества на глубине не менее 220 км (из-за большой разницы температур в неактивизированной мантии и температуры солидуса на меньших глубинах). Повышение температур вызвано радиоактивным распадом. Нельзя отрицать возможности поступления вещества из нижней мантии и ядра, однако на современном уровне развития геохимии доказать невозможно. Для данного исследования причины разогрева интервала глубин 480—220 км не существенны.

Формирование первичного расплава в интервале глубин 220—480 км подтверждается глубиной формирования самых глубинных ксенолитов — 240 км [Pearson et al., 2005], а также присутствием во всех герцинских и альпийских структурах пород, расплавы которых дифференцированы на глубине 200—220 км. Эти породы являются самыми ранними [Гордиенко, Усенко, 2003].

Плавление осуществляется в объеме всего слоя или изначально на его подошве с последующим перемещением расплава к кровле астеносферы — для данного исследования не имеет значения, так как состав определяется условиями на глубине сегрегации (сбора расплава) [Рингвуд, 1981]. Если первичные расплавы и достигают поверхности, то они характеризуют интервал глубин 200—220 км.

Образование первичной глубинной астеносферы — начало *активизации*, в процессе которой большие объемы частично расплавленного вещества (астенолиты, плюмы) поднимаются вверх, провоцируя утонение литосферы, образование (раскрытие образованных ранее) разломов, а также горизонтальные и вертикальные перемещения поверхности.

Концепция динамического плавления, появившаяся уже в первой петрологической мо-

²К сожалению, одни и те же термины в петрологии, геофизике и термодинамике зачастую имеют разное значение, тогда как одинаковые или близкие процессы — различные. Поэтому здесь и далее приведено не только описание процесса, но и смысловое значение, вкладываемое автором в используемые термины.

дели А. Е. Рингвуда [Рингвуд, 1981], обсуждается в петрологии и сегодня, например в работах [Ryabchikov et al., 2001; Arndt, 2003] и многих других. Одной из работ, объединяющих физические параметры процесса (T , P и их изменение в процессе восходящего движения) и состав образующегося расплава, является статья [Кадик и др., 1990]. В ней обобщены экспериментальные данные и представлена PT -диаграмма плавления лерцолита, рассмотрено изменение состава исходного ультраосновного расплава по мере снижения давления, а также особенности плавления при восходящем движении мантийного вещества в условиях адиабатической декомпрессии. В этом исследовании оценена степень плавления вещества астенолита от степени декомпрессии, зависимость состава расплава разницы давления на глубине инициального плавления и глубине дифференциации.

Этап активизации соответствует одному акту вынесения вещества из глубинной астеносферы. Длительность этапа (от 10 до 50 млн лет) определяется на основе изучения реальных геологических объектов. На его протяжении кровля астеносферы располагается на одном уровне. В случае, когда кровля астеносферы располагается под корой, через некоторое время формируется коровый слой плавления. Активизация завершается через m этапов теплопереноса кристаллизацией расплава астеносферы вследствие вынесения тепла кондуктивным и конвективным путями.

Для анализа условий образования расплавов необходимо установить зависимые и независимые параметры процесса. Поэтому важно знать, существуют ли уровни, "предпочтительные" для остановки астенолита — уровни, на которых размещение кровли астеносферы наиболее вероятно.

Причиной их существования могут служить относительно узкие диапазоны давления, при которых изменяется характер взаимодействий между частицами расплава, кристаллами и расплавом, расплавом и флюидом (несиликатной частью расплава). Выражается в скачкообразном падении смесимости карбонатной и силикатной фаз, смене ликвидусной композиции и других характеристик, которые приводят к скачкообразному изменению степени плавления по достижении глубин, соответствующих давлениям приблизительно 1,5; 3; 4,5; 7 ГПа [Усенко, 2008]. Можно предположить, что при изменении физических характеристик "внутри" астенолита (в первую очередь, плотности

вследствие изменения степени плавления, разделения на несмешиваемые фазы и т. д.) именно на этих глубинах в периоды активизации может располагаться кровля астеносферы. При повторении активизаций появятся специфические прослои пород, отличающихся физическими свойствами. На профилях ГСЗ через северную Евразию, протяженность которых составляет более 24 000 км, кроме раздела М, прослеживаются устойчивые границы N_1 , N_2 , L , H и T на глубинах 90 ± 22 , 140 ± 19 , 210 ± 22 , 310 ± 16 и 420 ± 16 км [Pavlenkova G. A., Pavlenkova N. I., 2006], что позволяет выделять эти глубины как поверхности, различающиеся физическими свойствами.

При построении модели глубинного развития можно выделить уровни, на которых после остановки астенолита P и T постоянны: ~ 50 (граница кора—мантия), ~ 100 , ~ 150 , ~ 220 км и которые соответствуют как изменению поведения расплавов, так и физическим границам в мантии. Не утверждается, что расплавы могут быть дифференцированы исключительно на таких глубинах, а глубины вводятся в качестве реперных при построении как петрологических, так и геодинамических моделей.

Для выяснения условий образования расплавов важны значения ΔP (разности давлений на глубине инициального плавления и размещения астенолита после перемещения), а также ΔT (разности между средней температурой на глубине плавления и температурой окружающих пород — средней температурой в интервале глубин, занимаемом астеносферой, до активизации). Они зависят от протекания процесса.

По достижении выделенных уровней степень плавления увеличивается скачкообразно. Если глубина магмообразования 220 км, то степень плавления только за счет декомпрессии при перемещении астенолита к уровню $P = 5$ ГПа составит $\approx 5\%$ (при этом $\Delta P = -2$ ГПа, $\Delta T = 330^\circ\text{C}$), при 3 ГПа — около 25% ($\Delta P = -4$ ГПа, $\Delta T = -560^\circ\text{C}$), при 1,5 ГПа — около 45% ($\Delta P = -5$ ГПа, $\Delta T = 800^\circ\text{C}$) [Кадик и др., 1990]. По расчетам В. В. Гордиенко [Гордиенко, Усенко, 2003] оценка зависимости степени плавления от глубины в слое, который мог бы существовать 5—10 млн лет, значительно ниже, чем приведенная в статье [Кадик и др., 1990]. Составляет 1% на 250 км; при перемещении на 150 км (5 ГПа) увеличивается до 3—5%, на 100 км (3 ГПа) — до 5—10%, на 50 км (1,5 ГПа) может достигать 30%.

Устойчивость достигается путем отведения избыточных порций жидкости из астеносферы к поверхности.

Из приведенного описания геодинамического процесса следует, что распределение температур в мантии и коре определяется процессом тепломассопереноса и последующим остыванием вещества астеносферы, т. е. зависит от последовательности изменения размещения астеносферы (в меньшей степени от ее размера при ширине активизированного региона более 100 км) и времени, прошедшем после перемещения вещества. В отсутствие активизации приближается к распределению температур мантии и коре неактивизированного региона [Гордиенко, 2007]. *Описание распределения температур с глубиной невозможно без привязки к месту и времени.*

Формирование расплава. Роль и состав флюида. Изучение природных объектов показывает, что процессы, происходящие при подъеме астенолита, не имеют решающего значения для преобразования первичного расплава (скорость подъема больше скорости преобразования вещества). Недифференцированные расплавы, поступающие из подкоровой астеносферы непосредственно после остановки астенолита, представлены ультраосновными разновидностями, содержащими оливин (например, франская вулканогенная толща ДДВ, см. выше). Они характеризуются высокими температурами (1450 °С) кристаллизации [Ляшкевич, Марушкин, 1982].

Изменение физических и химических свойств "внутри" возникшей астеносферы определяют параметры ΔP и ΔT . Происходит увеличение объема жидкости в процессе повышения степени плавления в астеносфере. Градиент давления обеспечивает ее поступление к кровле, где формируется слой с максимальной степенью плавления. Фазовая реакция соответствует новым PT -условиям. Процессы в слое сегрегации (сбора) расплава определяют его химический и минеральный состав. На кровле астеносферы формируется слой, в котором осуществляется сбор жидкости, представленной смесью силикатного расплава и несиликатного флюида. Этот слой можно рассматривать как реакционный объем, через который проходит поток компонентов, в котором осуществляются химические реакции с последующим удалением продуктов к поверхности в виде расплавов и эксгаляций. На поверхности они представлены вулканогенными и эксгаляционными породами, последовательно за-

легающими в разрезе. Роль несиликатной (карбонатной, водной, сульфид-сульфатной и др.) составляющей в процессе дифференциации расплава астеносферы и распределение вулканогенных и эксгаляционных образований в разрезе были рассмотрены для девонских пород ДДВ [Гордиенко, Усенко, 2003].

Поскольку в поверхностном седиментогенезе присутствует и экзогенная компонента, трудно однозначно установить первичный источник материала. Многие авторы считают, что карбонаты (известняки и доломиты) — типично экзогенные породы, хотя геохимические характеристики, приведенные для пород ДДВ, однозначно указывают на присутствие и глубинного источника вещества [Лукин, 1997]. Однако для ксенолитов, преобразованных с участием карбонатной фазы, единственным источником вещества может быть расплав астеносферы. В ксенолитах о-ва Шпицберген присутствуют включения как силикатных стекол, так и карбонатного материала [Ionov et al., 2002]. Силикатные расплавы, воздействовавшие на мантийные породы, имели температуру ≥ 1200 °С, а обогащенные карбонатом флюиды-расплавы — не менее 1100 °С. Образование измененных ксенолитов происходило при $P = 1,1 \div 1,5$ ГПа. Карбонатные флюиды, приводящие к формированию амфиболов, обогащены щелочами, Ва, Тi, а также Nb, Се, Nd. Новообразования, связанные с воздействием силикатного флюида-расплава, представлены клинопироксеном. Эти ксенолиты не содержат новообразованный амфибол (за исключением единственного образца). Содержание ЛРЗЭ в породе и отдельных минералах, связанных с карбонатным флюидом, на порядок больше, а тяжелых — на порядок меньше, чем в метасоматических минералах, связанных с флюидом, содержащим силикатный расплав. Авторы объясняют этот факт неравномерным распределением элементов между фазами.

В работе [Литасов и др., 2005] главным агентом преобразования мантии под Бартойским ареалом вулканизма (Южное Прибайкалье) назван богатый летучими расплав астеносферы. Преобразование мантии высокоокисленными водосодержащими флюидами происходит при $P \leq 2$ ГПа. Ксенолиты, подвергшиеся воздействию окисленных флюидов, содержат флогопит, образованный при $T = 1050 \div 1100$ °С. С течением времени окисленные водные флюиды сменяются восстановленными карбонатными, образующими участки, обогащенные амфиболом. Фиксируется пониже-

ние температуры группы ксенолитов с новообразованным амфиболом (900—1070 °С). Фугитивность кислорода (параметр, отражающий окислительно-восстановительную обстановку) изменяется в широких пределах от $-1,5$ до $+0,7$ единиц относительно буфера QFM.

Объект исследования — расплав астеносферы. Силикатные расплавы (при $T_{\text{sol}} \leq T \leq T_{\text{liq}}$ при заданном P) состоят из структурных единиц SiO_4^{4-} тетраэдрических групп и ассоциирующих с ними катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и др.) (рис. 2). Даже схематическое микроскопическое изображение расплава приводит к выводу о сходстве микроструктуры расплава и раствора электролита, что предполагает следующее:

- расплав структурирован;
- расплав содержит заряженные частицы;
- при смешении растворов, содержащих соли и основания, обязательны химические реакции — кислотно-основные взаимодействия, следствием которых может быть раз-

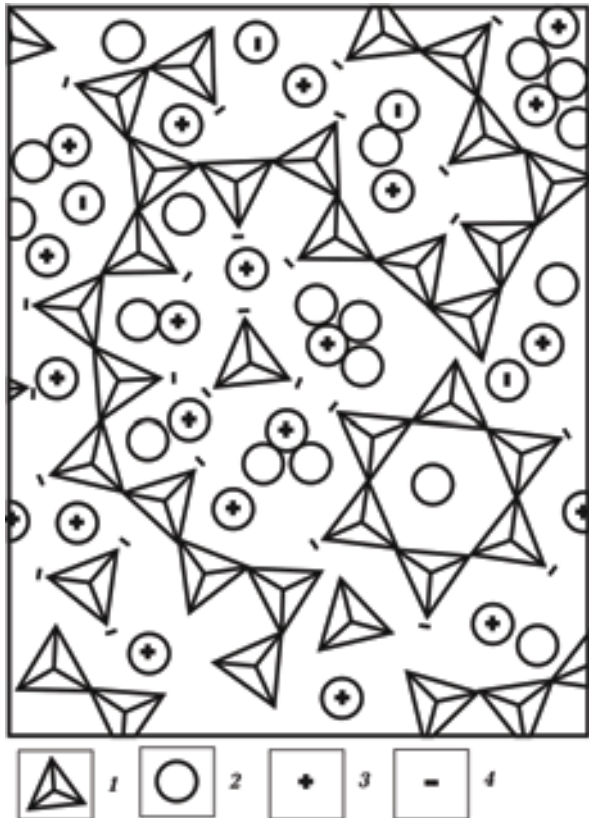


Рис. 2. Структура силикатного расплава [Мюллер, Саксена, 1980]: 1 — кремнекислородные тетраэдры, 2 — сольватированные ионы; 3, 4 — заряженные частицы (3 — положительно, 4 — отрицательно).

деление на несмешимые фазы (карбонатную, силикатную, сульфид-сульфатную и др.);

- между заряженными частицами расплава обязательны электрохимические взаимодействия — окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся связыванием углерода, водорода, кислорода, азота и т. д. в соединения либо выделением их в свободной форме.

Жидкое состояние характеризуется наличием областей упорядоченной структуры, которые будут возникать и разрушаться в результате теплового движения молекул. На микроскопическом уровне силикатный расплав в PT -условиях мантии сходен с раствором электролита в PT -условиях поверхности. Жидкая вода в PT -условиях поверхности имеет нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас, пустоты и узлы которого частично заполнены молекулами воды. Эти молекулы энергетически неравноценны. В жидкой воде они находятся в непрерывном движении, что приводит к нарушению каркаса и изменению их расположения. Когда в чистый растворитель вводится растворяемое вещество, появляется новая структура, с иным расположением частиц, чем в чистом растворителе, которая будет зависеть от состава раствора. Изменяются и силы межмолекулярного взаимодействия.

Силикатный расплав в PT -условиях верхней мантии также структурирован и содержит растворенные вещества. Силикатный расплав, как и водный раствор электролита, содержит ионы — электрически заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию в среде. Сильные электролиты (галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов) полностью распадаются на ионы, слабые распадаются частично. Электролитическая диссоциация — процесс распада электролитов на ионы — имеет динамический характер. В растворе акты диссоциации сопровождаются соединением ионов в молекулы. При стабильных (равновесных) условиях устанавливаются некоторые равновесные концентрации ионов и молекул, не меняющиеся во времени. При изменении условий (кислотности-щелочности среды, концентрации, температуры, давления и т. д.) равновесные концентрации изменяются.

Невозможно проверить протекание процессов в расплаве астеносферы. Однако сходство поведения компонентов в расплаве и растворе, отмеченное И. Д. Рябчиковым [Рябчиков, 1982], базируется на сходстве их строения.

Это позволяет анализировать поведение компонентов силикатного расплава путем проведения аналогии между силикатным расплавом в PT -условиях мантии и водным раствором электролита в PT -условиях поверхности. Речь идет о возможности установить направление протекания химических взаимодействий, а также об их кинетике, так как в вязком силикатном расплаве, наблюдаемом на поверхности, значимыми процессами являются только отделение флюида и кристаллизация.

Существуют ли физические законы, определяющие зависимость химического и минерального состава породы от условий дифференциации расплава на кровле астеносферы?

Для анализа природного процесса необходимо следующее:

- 1) ограничить систему, в которой происходит формирование расплава;
- 2) разделить процесс на последовательность элементарных стадий;
- 3) установить факторы равновесия системы на каждой элементарной стадии — термодинамические параметры реальной системы, которые могут изменяться независимо друг от друга и от процессов внутри системы и которыми определяются все остальные термодинамические параметры данной системы [Коржинский, 1976];
- 4) установить потенциал, минимизация которого управляет поведением системы на данной стадии.

Термодинамические условия формирования расплавов. Обобщив совокупность представлений о процессе сегрегации расплава на кровле астеносферы и свойствах самого расплава, можно перейти к установлению закономерностей его формирования. Полная информация о системе дается функцией внутренней энергии (U), зависящей от параметров S (энтропия), V (объем), n_i (число молей компонентов):

$$U = U(S, V, n_i)_{i=1 \dots j}$$

Фундаментальное тождество Гиббса имеет вид

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i,$$

где $T = (\partial U / \partial S)_{V, n_i}$, $P = (\partial U / \partial V)_{S, n_i}$, $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$.

Химический потенциал (μ_i) представляет собой фактор интенсивности, т. е. степень напряженности химической энергии данного вещества в сложной системе. Поведение зависит от свойств самого компонента, от сис-

темы (состав, агрегатное состояние, взаимодействия остальных компонентов и др.) и от условий существования системы (T, P , наличие градиента физических свойств и т. д.). Математически химический потенциал — частная производная энергии Гиббса при изобарно-изотермическом, а Гельмгольца — в изохорно-изотермическом процессе:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j},$$

$$\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, n_j}.$$

Химический потенциал — величина, характеризующая способность данного компонента к выходу из данной фазы (путем испарения, растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и т. д.).

Для описания вероятности осуществления любого процесса (химической реакции, преобладания плавления или кристаллизации и т. д.) необходимо установить зависимые и независимые параметры и потенциал, минимизация которого определяет направление протекания каждого процесса. Использование принципов, обоснованных Д. С. Коржинским, сделало возможным рассмотрение неравновесного процесса, протекающего в открытой системе, с помощью методов равновесной термодинамики. Д. С. Коржинский ввел понятие "локально-мозаического" равновесия, когда система, в целом неравновесная и подвергающаяся необратимым изменениям, может рассматриваться как равновесная в каждом отдельно взятом элементарном участке [Коржинский, 1973]. Подобный подход актуален для анализа гетерогенных систем, при описании плавления-кристаллизации, метасоматического воздействия и других процессов, происходящих на границе раздела фаз.

При рассмотрении длительного процесса, состоящего из последовательности отдельных стадий, целесообразно ввести понятие равновесия в течение элементарной стадии, используя принцип частичного равновесия [Карпов, 1977]. Это позволяет разделить необратимый процесс на n стадий, на каждой из которых система рассматривается как равновесная и к ней применим расчет химического равновесия путем минимизации свободной энергии системы. Таким образом, неравновесный процесс можно рассматривать как совокупность (последовательность) равновесных. Необратимость вводится координатой времени.

При активизации на кровле астеносферы формируется слой, представляющий собой

саморегулирующуюся систему, процессы в которой обусловлены естественным образом скомбинированными скоростями притока вещества (реагентов) к кровле, физико-химическими взаимодействиями и последующим оттоком их продуктов в виде магм и надастеносферных флюидов. Сама система является "реактором", в котором происходит сбор силикатного расплава (содержащего помимо петрогенных элементов химически активные щелочи, галогены и др.) и флюида (водного, карбонатного и др.), их взаимодействие — химические реакции, разделение на фазы (отделение несиликатного флюида, силикатного расплава, выпадение кристаллов). Система является открытой для обмена веществом и энергией. Давление и температура определяются согласно геофизической (геодинамической) модели.

Последовательность процессов после перемещения астенолита:

1) повышение степени плавления в объеме астенолита;

2) просачивание расплава к кровле астеносферы в поле градиента P ;

3) собирание (сегрегация) жидкости на кровле астеносферы (в слое);

4) распад структур, устойчивых в прежних PT -условиях;

5) химические реакции в расплаве;

6) структурирование жидкости (образование в жидком расплаве структур, отвечающих новым PT -условиям) и разделение на фазы. При несмесимости жидкостей (например, щелочного алюмосиликатного и карбонатного расплавы) сначала происходит разделение на фазы, а затем структурирование;

7) воздействие на литосферу — мантийный метасоматоз, образование в мантии даек, подъем расплавы и магматическая активность на поверхности;

8) кристаллизационная дифференциация в расплаве астеносферы;

9) переход к следующему этапу перемещения вещества на новый уровень и повторение пунктов 1—8 либо кристаллизация остаточного расплава астеносферы.

Очевидно, что любой из этих процессов далек от равновесия и сопровождается максимальной диссипацией энергии и вещества. "Избыточное тепло", вынесенное из интервала глубин 220—480 км и сосредоточенное в слое плавления, тратится на увеличение степени плавления, физико-химические взаимо-

действия, требующие затрат тепла, термодинамическое воздействие на литосферу, выносятся расплавами и флюидами на поверхность, а также расходуется на кондуктивный нагрев пород, окружающих слой плавления. Избыточная энтропия (задаваемая распределением элементов в структуре относительно друг друга) приводит к распаду и переформатированию структур. Так, из алмаза, графита путем химических взаимодействий образуется карбонатный или углеводородный флюид. После каждой стадии распределение вещества в системе астеносфера—литосфера изменяется необратимо.

Процессы непосредственно формирования расплава (3—6) будут происходить после сбора жидкости на кровле астеносферы, кристаллизационная дифференциация сопровождать структурирование жидкости, а вынесение расплавы к поверхности — увеличение объема вследствие повышения степени плавления, отделения флюидной фазы и т. д.

Химический состав расплава. Из уравнения Гиббса — Дюгема следует, что энергия, связанная с изменением температуры и давления, равна сумме энергий, определяемых изменениями химических потенциалов подвижных компонентов (μ_i). Химическая энергия системы максимальна в момент сбора жидкости на кровле астеносферы:

$$SdT - VdP = \sum \mu_i dn_i.$$

Как отмечалось выше, состав расплава в первом приближении зависит от глубины размещения астеносферы. Можно считать, что существует эталонный состав, который зависит от давления и температуры. В наших работах в качестве эталонных для каждого диапазона глубин приняты составы, приведенные в работе [Кадик и др., 1990]. Очевидно, что реальные расплавы, дифференцированные в сходных условиях, зачастую существенно отличаются от эталонных. Эти различия объясняются взаимодействиями, протекающими между силикатными расплавами и несиликатными флюидами [Усенко, 2008].

Наличие глубин, на которых размещение границы астеносфера—литосфера наиболее вероятно, а также выделение тонкого слоя (пленки), в котором отсутствует градиент P , позволяет закрепить несколько уровней в верхней мантии, для которых T и P постоянны, а возможность протекания химических реакций и электрохимических взаимодействий, наличие областей смесимости и т. д. определяется стрем-

лением к нулю свободной энергии Гиббса на каждой отдельной стадии:

$$dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Направление физико-химических взаимодействий (химических реакций, существование смесимости компонентов) зависит от количественных соотношений (количества молей) и химического потенциала каждого (и всех вместе) компонентов на каждой отдельной стадии, соответствующей химической реакции. Введение постоянных глубин мантийной дифференциации расплавов предоставляет принципиальную возможность установления условий равновесия — равновероятного существования реагентов и продуктов интересующих нас реакций на каждой стадии при зафиксированных P и T .

Поиск способа описания поведения определенного компонента расплава при заданных P и T требует отдельных исследований, так как на форму (валентность, комплексное соединение) существования данного компонента в растворе оказывают влияние состав и молярные концентрации (количество единиц dn_i) всех компонентов расплава, раствора. Необходимо произвести учет их энергетического воздействия в системе, состоящей из огромного количества компонентов, каждый из которых оказывает влияние (энергетическое путем отдачи или захвата электронов, отсоединения или присоединения элементов и др.) на ближайшее окружение. Однако для данного исследования достаточно констатации факта, что потенциалом, определяющим направление развития системы расплав на кровле астеносферы, является свободная энергия Гиббса, которая зависит от значений (постоянных) P , T и числа молей dn_i только тех компонентов, которые испытывают изменение в данной фазе, так называемых "подвижных компонентов". Независимый параметр — молярные количества компонентов.

Восстановление химических взаимодействий на кровле астеносферы, имевших место 0,5—3 млрд лет назад, кажется невероятным. Однако изучение стратиграфических разрезов показывает очень хорошую сохранность их продуктов.

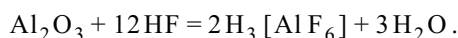
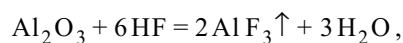
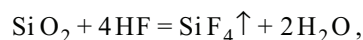
Образование магматических силикатных пород (канадитов) и карбонатитов (севитов) на Приазовском массиве в протерозое — один из самых ярких примеров, иллюстрирующих совокупность химических реакций, разделение на несмесимые фазы, неравномерное рас-

пределение компонентов между фазами. Породы формируются при дифференциации ультращелочного расплава на глубине ~ 100 км ($P \sim 3$ ГПа). Описание пород Черниговского комплекса карбонатитов (ЧКК) приведено по работе [Глевасский, Кривдик, 1981], установление размещения астеносферы для каждого этапа образования пород представлено в работах [Украинский ..., 2005; Усенко, 2008]. Содержание петрогенных оксидов в силикатной фазе (канадитах) существенно отличается от полученного экспериментально, однако объясняется цепочкой последовательных физико-химических взаимодействий (рис. 3).

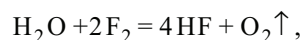
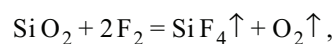
Происходят следующие процессы.

1. Отделение фторидно(\pm хлоридно)-силикатной смеси флюида и расплава после остановки астенолита, экстракция и перенос щелочей, алюминия и кремния с последующим отделением у поверхности в виде алюмосиликатной фазы. На поверхности образуются канадиты.

Можно предположить, что при просачивании соединений фтора, фторид-ионов через астеносферу происходят следующие реакции:

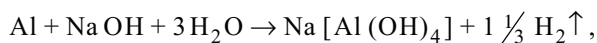


Вода не образуется вследствие высокой щелочности. Ее присутствие не фиксируется в составе протерозойских метасоматических и метаморфических минералов. Возможны реакции типа

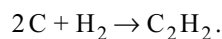


а высвободившийся кислород тратится на окисление углерода. Образуются CO и CO₂.

Вода также взаимодействует со щелочными металлами, образуя раствор щелочи, а затем с кремнием и алюминием:



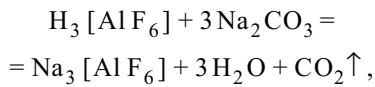
а водород взаимодействует с углеродом с образованием углеводородов, которые обнаружены в магматических минералах



Перенос алюминия к поверхности осуществляется в виде комплексов $[\text{AlF}_6]^{3-}$. В силь-

нощелочных условиях при отсутствии кислорода на поверхности появляется криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (как, например, в формации Грин-Ривер). Для ЧКК фиксируется смесь фторидно-натриевых и хлоридно-калиевых флюидов. Последние задерживают часть кислорода — на поверхности формируется нефелин $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. И кремний, и алюминий образуют комплексные соединения с хлором и фтором. В кислой среде преобладают соединения кремния, кремнезема с $(\text{OH})^-$ и Cl^- , в щелочной — $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Алюминий вытесняет кремний в составе фторидного комплекса, поэтому столь высоко содержание глинозема в канадитах (см. рис. 3).

2. Карбонатная фаза, на поверхности образующая севиты, отделяется от астеносферы после фторидно-силикатной в результате взаимодействий типа



возможных в щелочной среде.

В ней концентрируются кальций и железо (содержание CaO в севитах 40 мас. %, оксидов железа 5—10 мас. %). Карбонатный расплав обогащен CaO и ΣFeO , дефицит которых наблюдается в канадитах (см. рис. 3). В канадиты экстрагируются из расплава щелочи, глинозем, в карбонатную фазу — кальций и железо. Рис. 3 демонстрирует когерентное поведение алюминия и натрия — обогащение силикатной (флюидно-силикатной) части расплава, а также железа и кальция, которые при $P = 3$ ГПа связываются с карбонатной. Поведение катионов при разделении расплава на несмешиваемые фазы различного состава является ярким примером неравномерного распределения катионов между силикатной (в данном случае, скорее, алюмосиликатной) и карбонатной фазами. В сильнощелочной среде трехвалентная форма железа преобладает над двухвалентной. Считается, что подобный эффект связан с повышенной активностью кислорода. Однако в данном случае в силикатной фазе фиксируется дефицит кислорода. Метал-

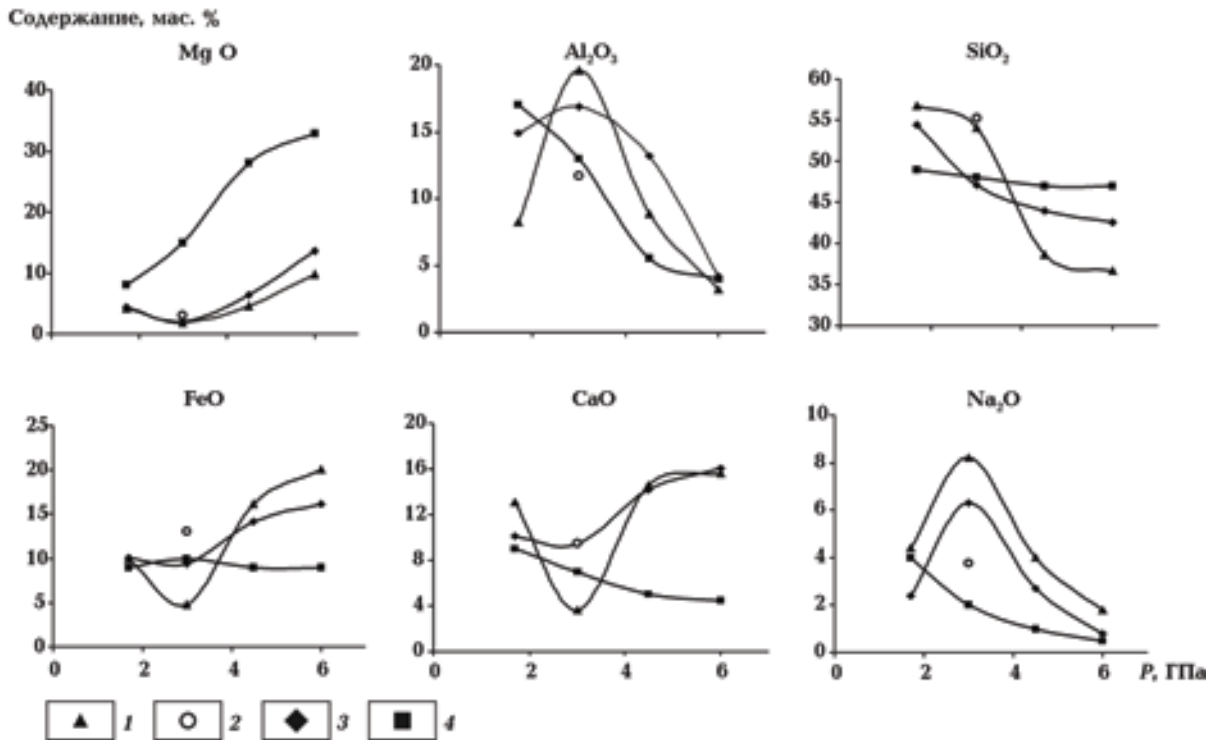


Рис. 3. Влияние давления на химический состав расплавов ЧКК и Донбасса и инверсия состава расплавов в процессе активизации: 1—4 — породы (1 — ЧКК (щелочной пироксенит — эссексит — канадит — твейтозит), 2 — щелочной сиенит южного выклинивания ЧКК, 3 — герцинской геосинклинали Донбасса (пироксенит — базальт покровный — малинбит — монзонит-порфир), 4 — результат плавления лерцолита [Кадик и др., 1990]. Определение глубин дифференциации расплавов, образующих магматические породы, и литературные источники взяты из работ [Усенко, 2005; 2008].

лы окисляют друг друга, железо окисляется, например, марганцем.

Высокие мольные концентрации CO_2 и F определяют состав акцессорной минерализации, набор редких элементов, которыми обогащены обе фазы. Ca, Sr, Ba, Ce экстрагируются преимущественно в карбонатную фазу в щелочной среде. Zr, Nb, Ta, TR (Ce, La, Nd) могут попасть в расплав только вследствие растворения в присутствии HF и образования комплексных соединений с фтором, в составе которых они и переносятся к кровле астеносферы. P_2O_5 активный только в щелочной среде, в ЧКК формирует собственные расплавы — фоскориты.

Характерно, что аналогичные отклонения в содержании петрогенных оксидов от эталонных для данной глубины фиксируются и для магматических пород Донбасса, образованных 0,2—0,4 млрд лет назад (см. рис. 3). Однако они проявлены не столь ярко, так как щелочность расплава меньше.

Восстановление цепочки физико-химических взаимодействий проведено для всех исследованных регионов [Усенко, 2006]. Это позволяет считать доказанным (вполне обоснованным) утверждение, что химический и минеральный состав расплава определяется физико-химическими взаимодействиями на глубине дифференциации расплава, положенное в основу методики определения глубины размещения кровли астеносферы по составу магматических пород.

Формирование структуры силикатного расплава в PT -условиях мантии. Рис. 2 демонстрирует, что, как и в кристаллической структуре, группы SiO_4^{4-} расплавов в значительной мере связаны (полимеризованы) в цепочки, кольца, слои и трехмерные каркасы в соответствии с составом и PT -условиями. Поскольку характеристикой любой структуры является объем, ее формат определяется давлением. "По существу расплавы необходимо рассматривать как сильно неупорядоченные эквиваленты кристаллических веществ" [Мюллер, Саксена, 1980; с. 333]. "... Можно говорить об ортосиликатных или оливиноподобных расплавах, состоящих из единиц Mg^{2+} , Fe^{2+} и SiO_4^{4-} , метасиликатных или пироксеноподобных расплавах, состоящих из Mg^{2+} , Fe^{2+} и цепочек или колец Si_nO_{3m} , и полевошпатовых расплавах, в которых ионы Ca^{2+} , Na^+ и K^+ связаны с совершенно непрерывным, но разупорядоченным каркасом $(Si, Al)_2O_2$. Расплавы, попадающие в промежутки между этими уникальными стехиометрическими со-

ставами, предположительно должны представлять смеси полимерных единиц" [Мюллер, Саксена, 1980; с. 333—334].

Степень полимеризации расплава зависит не только от PT -условий, но и количественных соотношений компонентов. Этим определяется существование эвтектик (при определенном соотношении компонентов температура плавления совпадает с температурой кристаллизации и понижается на сотни градусов по сравнению с температурой плавления чистых веществ).

Структура жидкости зависит от:

- давления, что обуславливает фазовые реакции — изменение состава плавящихся и кристаллизующихся минералов при разных P (рис. 4);
- температуры (при фиксированном давлении), определяющей степень плавления и полимеризации;
- состава, так как минералы, кристаллизующиеся из расплавов разного состава в одинаковых PT -условиях, очевидно, различны.

Структура расплавов (каждой фазы) формируется в условно выделенном слое постоянного объема (мощность слоя определяется возможностью игнорирования градиента давления) и при заданной температуре на каж-

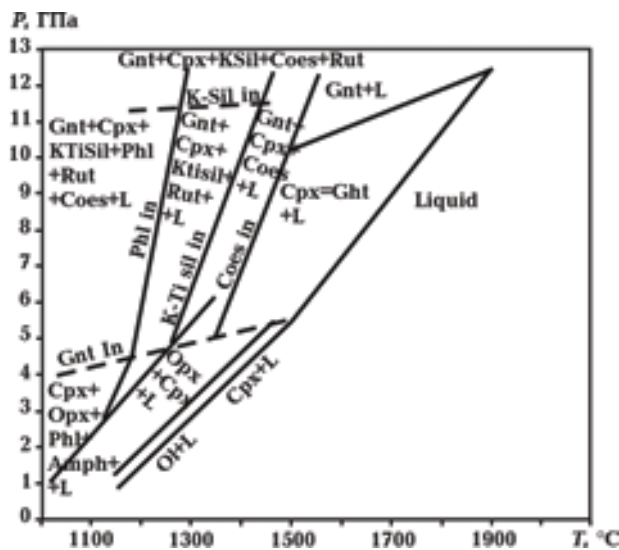


Рис. 4. Фазовая диаграмма плавления лампроита [Edgar, Mitchell, 1997]: Ol — оливин, Gnt — гранат, Opx — ортопироксен, Cpx — клинопироксен, Coes — коэзит, K-spar — лейцит, K-Ti-sil — силикат, обогащенный титаном и калием (пироксен), Amph — амфибол, Mica — слюда, L — расплав, Rut — рутил, Phl — флогопит.

дой элементарной стадии. Вследствие протекания реакций с выделением флюида, выпадением кристаллов, давление внутри системы будет отличаться от литостатического. В слое постоянного объема "переформатирование" жидкости, состоящей из структурных единиц, устойчивых при давлении, характерном для глубины, с которой они вынесены, в структурные единицы, устойчивые в данных PT -условиях, определяется минимизацией свободной энергии Гельмгольца:

$$dF = -PdV + \sum \mu_i dn_i,$$

а условие равновесия изохорно-изотермической системы $dF = 0$.

Таким образом, ближний порядок в жидкости (силикатном расплаве, несилкатной фазе) определяется внешним (литостатическим) давлением и составом в слое с постоянным объемом при заданной температуре.

Для оценки минеральной композиции породы, кристаллизующейся из расплава заданного состава в определенном диапазоне PT -условий, целесообразно рассматривать результаты плавления не лерцолита, а сходных пород. Например, расплав (Liq), полученный в результате рассмотренной выше фазовой реакции ($0,38\text{Opx} + 0,71\text{Cpx} + 0,13\text{Sp} \rightarrow 0,22\text{Ol} + 1,0\text{Liq}$) вследствие отсадки оливина будет обогащен железом, кальцием, кремнеземом и глиноземом и обеднен магнием по сравнению с составом минеральной композиции, перешедшей в расплав, и тем более по сравнению с лерцолитом, так как наиболее магнезиальный оливин не участвует в плавлении. Его состав будет ближе к базальту, чем к лерцолиту (оценки очень приблизительные). Этот расплав сегрегируется от кристаллов и развивается самостоятельно. Очевидно, что при прочих равных условиях (давлении и активности флюида) из расплава, содержащего меньше магния, дальнейшая кристаллизация оливина либо очень незначительна, либо невозможна, и на его ликвидусе более вероятен пироксен. Для более точного описания, а тем более расчета, требуется экспериментальное исследование.

Обычно минеральный (структурный) состав композиции, полученный в разных PT -условиях из порошка (породы), изображается в виде фазовой диаграммы. Поля отображают диапазоны условий, в которых устойчивы минеральные ассоциации и расплав. Линии — равновероятные условия существования композиций. Иллюстрацией может служить фазовая диаграмма плавления щелочной породы

(лампроита) в широких диапазонах температур и давлений (см. рис. 4). В данном случае в качестве независимых параметров выбраны P и T . Выбор определяется условиями поставленной задачи.

Рис. 4 демонстрирует, что при плавлении породы повышенной щелочности поле устойчивости минералов на ликвидусе ограничено давлением. Смена клинопироксена клинопироксенгранатовой ассоциацией сопровождается скачком температуры начала кристаллизации.

В работах [Гордиенко, Усенко, 2003; Усенко, 2008] показано, что в расплавах нормальной щелочности при $P \sim 7$ ГПа преобладают "оливиноподобные" расплавы с незначительной примесью "пироксеноподобных" структурных единиц. При $P = 3$ ГПа в присутствии воды формируются амфиболы, в "сухих" условиях — пироксены и плагиоклазы (основные и средние), в присутствии CO_2 — фельдшпатоиды. С повышением щелочности расплава (увеличением доли CO_2 флюида [Рябчиков, Гирнис, 2005]) при высоком давлении ($P \geq 4,5$ ГПа) оливин на ликвидусе сменяется гранатом и пироксеном, при низком — поле стабильности оливина на ликвидусе расширяется до 3 ГПа [Edgar, Mitchell, 1997] (см. рис. 4). Структуры щелочных полевых шпатов формируются при относительно невысоком давлении $P < 1,5$ ГПа. Иллюстрацией могут служить табл. 1 и 2.

Базируясь на теоретических предпосылках, приведенных выше, можно утверждать, что для начальных членов комагматических серий характерно следующее.

1. Химический состав породы в первом приближении определяется фазовыми реакциями в расплаве при заданных P и T (на глубине дифференциации).

2. Химические реакции (кислотно-основные взаимодействия и окислительно-восстановительные реакции) и физико-химические взаимодействия (разделение на несмешиваемые фазы и распределение компонентов между ними) являются обязательной составляющей процесса дифференциации расплава на кровле астеносферы. Необходимо их учитывать при восстановлении глубины дифференциации первичного расплава.

3. Минеральный состав магматической породы зависит от давления на кровле астеносферы.

Эти зависимости могут служить теоретической основой для методики определения глубины мантийной дифференциации расплавов

Т а б л и ц а 1. Магматические породы, образующиеся при поэтапном подъеме кровли астеносферы и опускании на заключительном этапе

Глубина, км	Породы нормальной щелочности (Крым, Карпаты)	Породы повышенной щелочности (Донбасс)
200	Лерцолиты	Массивы габбро-перидотитов. Кимберлиты оливин-флогопитовые
150 (?)	Оливиновые базальты с ортопироксеном и плагиоклазом	Пикриты. Авгититы. Оливиновые базальты
100	Диабазы и спилиты, толеитовые базальты без оливина	Массивы нефелиновых (псевдолейцитовых) пород, малиньиты, сиениты
50	Оливиновый базальт, камптонит-диабаз, липарит. Кварцевые диориты и габбро-диориты с оливином	Твейтозит-пироксениты, твейтозиты (шонкиниты), щелочные граниты с нефелином и оливином
100	Андезиты, андезито-базальты (габбро-диориты) безоливиновые	Щелочные сиениты клинопироксен-микроклин-пертитовые без оливина и нефелина

по составу магматических пород. Она подробно описана в работе [Усенко, 2008]. С ее помощью можно установить размещение кровли астеносферы на момент появления магматической породы на поверхности. Таким образом, для любого региона, в котором существуют описания магматических пород, возможно решение обратной геофизической задачи для процессов прошлого.

Заключение. Восстановление процессов, происходящих при образовании расплавов в астеносфере, приводит к необходимости дополнения макроскопического описания поведения расплава, характеризующегося набором физических свойств (P , T , степенью плавления, вязкостью и т. д.), микроскопическим. К параметрам, характеризующим "физическое" поведение вещества астенолита, следует добавить

параметры, описывающие расплав как систему, состоящую из огромного количества взаимодействующих компонентов, поведение которой изменяется при изменении их концентраций, давления и температуры.

В постановку задачи необходимо включить гипотетический глубинный процесс, определяющий систему, в которой происходит формирование расплава (тонкого слоя на кровле астеносферы), а также постоянство определенных параметров (температуры расплава и литостатического давления в процессе мантийной дифференциации расплава).

Микроскопическое рассмотрение демонстрирует, что расплав структурирован и содержит заряженные частицы, т. е. является раствором электролита. В нем обязательны химические и окислительно-восстановительные ре-

Т а б л и ц а 2. Магматические породы, образующиеся при подъеме кровли астеносферы под кору и последующем опускании

Глубина, км	Породы Днепровско-Донецкой впадины	Породы Сурской структуры Среднеприднепровского блока УЩ
200 → 50	Лавы щелочно-ультраосновных пород (мельтейгитов, ийолитов, пикритовых порфиритов и др.), карбонатиты, базальты, сменяющиеся породами среднего и кислого состава	Серпентиниты двукарбонатные коматиитовой формации, талькомагнезиты, роговообманковые роговики сероцветной фации, хлорит-альбит-актинолитовые филлиты туфоколчеданной фации (железистые породы)
100	Лавы безоливиновых толеитовых базальтов с плагиоклазом и ортопироксеном, андезитов, липаритов	Амфиболиты, сланцы хлорит-роговообманковые и биотит-хлорит-плагиоклаз-кварцевые

акции, следствием которых может быть разделение на несмешиваемые фазы.

Невозможно проверить процессы, протекающие в верхней мантии. Однако сходство поведения компонентов в расплаве и растворе позволяет провести аналогию между силикатным расплавом в PT -условиях мантии и водным раствором электролита в PT -условиях поверхности, а закрепление результатов физико-химических взаимодействий в виде магматических и экзгальционных слоев — восстановить последовательность процессов в астеносфере.

При описании условий дифференциации мантийных расплавов, образующих магматические породы на поверхности, необходимо ограничить систему, в которой происходит формирование расплава, разделить процесс на последовательность элементарных стадий, установить факторы равновесия системы на каждой элементарной стадии и потенциал, минимизация которого управляет поведением системы на данном этапе. При описании методами равновесной термодинамики необратимых процессов необратимость вводится координатой времени.

Химический и минеральный состав рас-

плавов, образующих комагматическую серию пород на поверхности, определяется последовательностью химических реакций и физико-химических взаимодействий при постоянных литостатическом давлении и температуре. Химический состав расплава астеносферы изменяется от одной стадии к другой вследствие протекания химических реакций, удаления кристаллов, образования несмешиваемых жидкостей, а элементы и соединения распределяются между ними. На одной стадии существуют условия равновесного существования продуктов и реагентов, расплава и кристаллов и т. д.

Химический состав расплава определяется стремлением к нулю свободной энергии Гиббса в системе с постоянными T и P , минеральный состав породы, задаваемый структурой расплава, — стремлением к нулю свободной энергии Гельмгольца в системе постоянного объема при заданной T .

Установленные зависимости могут служить теоретической основой для методики определения глубины мантийной дифференциации расплавов по составу магматических пород.

Список литературы

- Гордиенко В. В. Адвекционно-полиморфная гипотеза процессов в тектоносфере. — Киев: Корвін пресс, 2007. — 172 с.
- Гордиенко В. В., Усенко О. В. Глубинные процессы в тектоносфере Украины. — Киев: Изд. ИГФ НАН Украины, 2003. — 147 с.
- Гордиенко В. В., Усенко О. В. О геолого-геофизических критериях глубин магматических очагов в верхней мантии // Геофиз. журн. — 2007. — 29, № 4. — С. 41—48.
- Глевасский Е. Б., Кривдик С. Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. — Киев: Наук. думка, 1981. — 228 с.
- Кадик А. А., Луканин О. А., Портнягин А. Л. Магмообразование при восходящем движении мантийного вещества: температурный режим и состав расплавов, образующихся при адиабатической декомпрессии ультрабазитов мантии // Геохимия. — 1990. — № 9. — С. 1263—1276.
- Карпов И. К. Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ // Фундаментальные исследования. Науки о Земле. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 91—94.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие магмы с трансмагматическими флюидами // Тр. Междунар. геолог. конгресса. XXV сессия. Геохимия. Минералогия. Петрология. — Москва: Наука, 1976. — С. 320—328.
- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. — Москва: Наука, 1973. — 288 с.
- Литасов К. Д., Литасов Ю. Д., Мальковец В. Г. Глубинный метасоматоз и преобразование верхней мантии Южного Прибайкалья по данным изучения ксенолитов Бартойского вулканического ареала // Геохимия. — 2005. — № 3. — С. 275—301.
- Лукин А. Е. Литолого-динамические факторы нефтегазоаккумуляции в авлакогенных бассейнах. — Киев: Наук. думка, 1997. — 224 с.
- Ляшкевич З. М., Марушкин А. И. Вулканические формации Днепровско-Донецкой впадины. — Киев: Наук. думка, 1982. — 80 с.
- Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. — Москва: Мир, 1980. — 518 с.
- Рингвуд А. Е. Состав и петрология мантии Земли. — Москва: Недра, 1981. — 584 с.

- Рябчиков И.Д. Флюидный массоперенос и мантйное магмаобразование // Вулканология и сейсмология. — 1982. — № 5. — С. 3—9.
- Рябчиков И.Д., Гирнис А.В. Происхождение низкокальциевых кимберлитовых магм // Геология и геофизика. — 2005. — **46**, № 12. — С. 1223—1233.
- Украинский щит (геофизика, глубинные процессы) / Под ред. В.В. Гордиенко. — Киев: Корвін пресс, 2005. — 210 с.
- Усенко О.В. Глубинные процессы образования расплавов в тектоносфере: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук / Ин-т геофизики НАН Украины. — Киев, 2008. — 41 с.
- Усенко О.В. Плавление в условиях верхней мантии // Геофиз. журн. — 2011. — **33**, № 4. — С. 100—116.
- Усенко О.В. Химические реакции при плавлении и дифференциации расплавов // Доп. НАН України. — 2006. — № 9. — С. 132—139.
- Arndt N. Komatiites, kimberlites and boninites // J. Geophys. Res. — 2003. — **108**. — P. 2293—2305.
- Baker M.B., Stolper E.M. Determining the compositions of high-pressure mantle melts using diamond aggregates // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1994. — **58**. — P. 2811—2827.
- Edgar A.D., Mitchell R.H. Ultra high pressure—temperature melting experiments on an SiO₂—rich lamproite from Smoky Butte, Montana: derivation of siliceous lamproite magmas from enriched sources deep in the continental mantle // J. Petrol. — 1997. — **38**. — P. 457—477.
- Gudfinnsson G.H., Presnal D.C. Continuous gradations among primary carbonatic, melilitic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3—8 GPa // J. Petrol. — 2005. — **46**. — P. 1645—1659.
- Ionov D.A., Bodinier J.-L., Mukasa S.B., Zanetti A. Mechanisms and sources of mantle metasomatism: major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modeling // J. Petrol. — 2002. — **43**. — P. 2219—2259.
- Pavlenkova G. A., Pavlenkova N. I. Upper mantle structure of the Northern Eurasia from peaceful nuclear explosion data // Tectonophysics. — 2006. — **416**. — P. 33—52.
- Pearson D. G., Canil D., Shirey S. B. Mantle Samples Included in Volcanic Rocks: Xenoliths and Diamonds // The Mantle and Core / Ed. R. W. Carlson. — Oxford: Elsevier Ltd., 2005. — P. 171—276.
- Presnal D. C., Gudfinnsson G. H., Walter M. G. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 GPa // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2002. — **66**. — P. 2073—2090.
- Ryabchikov I. D., Solovova I. P., Ntaflos Th., Büchl A., Tikhonenkov P. I. Subalkaline picrobasalts and plateau basalts from Putorana plateau (Siberian CFB province). II. Melt inclusion chemistry, composition of "primary" magmas and *P-T* regime at the base superplume // Геохимия. — 2001. — № 5. — С. 484—497.
- Walter M. J. Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere // The Mantle and Core / Ed. R. W. Carlson. — Oxford: Elsevier Ltd., 2005. — P. 363—394.
- Walter M. J. Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere // J. Petrol. — 1998. — **39**. — P. 29—60.
- Wyllie P. G. Experimental petrology of upper mantle materials, process and products // J. Geodynamics. — 1995. — **20**. — P. 429—468.