

Плавление в условиях верхней мантии

© О. В. Усенко, 2011

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 19 октября 2010 г.

Представлено членом редколлегии Я. М. Хазаном

Сучасні петрологічні моделі описують процес плавлення як термодинамічно рівноважний. Показано, що ініціальне плавлення можливе на глибині не менше 220 км. Фазові діаграми, побудовані за результатами експериментальних досліджень плавлення лерцоліту мантиї, демонструють ефекти, недопустимі для процесу, що проходить в рівноважних умовах. Так, у різних експериментах зафіксовано відмінність температур початку плавлення, складу розплаву і ступеня плавлення (за певного тиску) для зразків близького складу. В усіх експериментах спостерігається скорочення температурного інтервалу між солідусом і ліквідусом з підвищенням тиску. Обґрунтовано припущення, що при $P \sim 3$ ГПа різко змінюється поведінка (характер взаємодій, напрямок перебігу реакцій) системи кристал—розплав, а власне процес плавлення супроводжується підвищенням окиснювального потенціалу внаслідок виділення вільного кисню. Чим вищий тиск, тим інтенсивніший процес. Утворюються несилікатні хімічно активні компоненти. Вони вибірково взаємодіють з кристалами лерцоліту. Склад нових приростів розплаву залежить від складу перших порцій рідини.

У запропонованому описі плавлення в PT -умовах мантиї — це не лише фазовий перехід, а й початок ланцюжка фізико-хімічних процесів, які супроводжуються вивільненням активних компонентів (у тому числі несилікатних флюїдів), їх дією на кристалічні ґратки мінералів і зв'язуванням у нові сполуки. В процесі їх взаємодії з кристалічними ґратками мінералів у PT -умовах мантиї утворюється електрохімічна система, поведінка якої не є рівноважним. Опис плавлення, що відбувається за тиску 7 ГПа, за допомогою фазових реакцій неправомочний, тому що має включати утворення (перетворення) глибинного флюїду та його вибірково взаємодію з кристалами лерцоліту.

Modern petrological models describe the melting process as thermodynamically balanced. It has been shown in the work that initial melting is possible at the depth not less than 220 km. Phase diagrams plotted according to the results of experimental studies on melting of mantle lherzolite, demonstrate the effects unallowable for the process, which progress under balanced conditions. For example, in different experiments difference of temperatures at the beginning of the process, composition of the melt and degree of melting (under the same pressure) for the samples with close resemblance of composition has been fixed. Reduction of T interval between solidus and liquidus with pressure increase is observed in all experiments. Suggestion has been substantiated in the article that in case of $P \sim 3$ GPa dramatic change of behavior (the character of interactions, directions of the progress of reactions) of the system crystal-melt, and the melting process itself is accompanied by increase of oxidation potential as a result of emanation of free oxygen. The higher is the pressure, the more intense is the process. Non-silicate chemically active components are produced. They interact selectively with lherzolite crystals. Composition of new increments of the melt depends on the composition of the first portions of liquid.

In the proposed description the melting under mantle PT -conditions is not only a phase transition but also the beginning of a chain of physical-chemical processes accompanied by emanation of active components (including non-silicate fluids), their impact on crystal lattices of minerals and combining into new compounds. In the process of their interaction with crystal lattices of minerals under PT -conditions of the mantle electrochemical system is produced behavior of which is far from balanced. Description of the melting, that is proceeding under the pressure 7 GPa, with the help of phase reactions is ineligible because it must include formation (transformation) of deep fluid and its selective interaction with lherzolite crystals.

Введение. Представления о плавлении в PT -условиях мантии формировались на основе экспериментальных исследований и теоретических выводов А. Е. Рингвуда и Д. Х. Грина

[Green, Ringwood, 1964; Рингвуд, 1981]. Экспериментальные исследования последних десятилетий подтверждают, что состав близосолідного расплава определяется составом пе-

реходящей в него минеральной ассоциации, которая, в свою очередь, зависит от давления. Во всех работах, посвященных плавлению мантийных пород [Takahashi, 1986; Baker, Stolper, 1994; Walter, 1998; Girmis et al., 1995; Leshner et al., 2003 и др.], подчеркивается, что состав расплава, полученного при частичном плавлении лерцолита, зависит от давления (P), температуры (T) и степени плавления. Эти параметры связаны между собой.

Д. С. Коржинский впервые обосновал, что состав магм определяется не только давлением, но и кислотно-основным взаимодействием между расплавом и флюидом (несиликатной компонентой) [Коржинский, 1973]. Аналогичное поведение систем «флюид—расплав в PT -условиях верхней мантии» и «водный раствор в условиях поверхности» в процессе плавления предложил И. Д. Рябчиков [Рябчиков, 1982]. Однако в последние десятилетия значение химических реакций, физико-химических взаимодействий в процессе плавления и дифференциации расплавов в астеносфере практически не принималось во внимание. Как показано в работах [Украинский ..., 2005; Усенко, 2008], расхождения в результатах экспериментов по плавлению мантийного лерцолита можно объяснить только взаимодействием между образцом и флюидом, образующимся в процессе плавления.

Целью данной статьи является исследование физико-химических взаимодействий между расплавом, флюидом и кристаллами, возникающих при плавлении при высоком (более 3 ГПа) давлении.

Для этого необходимо определить возможные глубины инициального плавления, обобщить представления петрологии о факторах, определяющих состав расплава, и результаты экспериментальных исследований. Эти данные являются условиями решаемой задачи. Только после этого можно перейти к микроскопическому рассмотрению исследуемой системы и установлению происходящих в ней процессов.

В современных петрологических гипотезах разрешается плавление в любом интервале глубин верхней мантии. Например, в работе [Gudfinnsson, Presnal, 2005] появление расплавов разного состава вызвано плавлением бескарбонатного и содержащего карбонаты лерцолита. В зависимости от состава, диапазон температур плавления при одном давлении может изменяться более чем на 200 °C (рис. 1).

Устойчивость карбонатов в мантии на глубине более 100 км постулируется термодина-

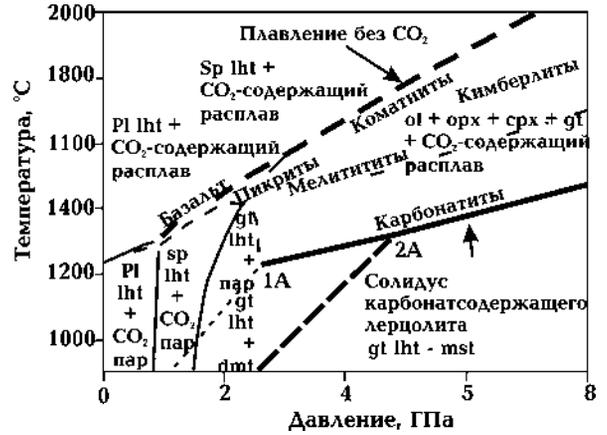


Рис. 1. Фазовая диаграмма плавления лерцолита и дифференциации расплавов с получением различных пород в широком диапазоне T и P в присутствии CO_2 и в сухих условиях [Gudfinnsson, Presnal, 2005]; pl — плагиоклазовый; sp — шинелевый; gt — гранатовый лерцолит (lht); mst — магнезит; dmt — доломит.

мическими расчетами и наличием карбоната в составе минеральной композиции, полученной в экспериментах по плавлению смеси лерцолита и карбоната [Girmis et al., 1995]. В эксперименте карбонат вводится в виде магнезита. Однако в ксенолитах, не измененных в процессе активизации (не испытывавших частичного плавления или метасоматоза), карбонаты не описаны.

Форма нахождения углерода в мантии определяется фугитивностью кислорода, контролирующей протекание реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Восстановительная обстановка, в которой формируются неизменные ксенолиты верхней мантии, не разрешает протекание реакции слева направо, так как для перидотитового ансамбля максимальная фугитивность кислорода лимитируется реакцией $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{MgCO}_3 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{C} + \text{O}_2$, для эклогитового — реакцией сосуществования клинопироксена и граната [Luth, 2005].

Количество и форма нахождения флюида в мантии — фактор, определяющий температуру плавления на данной глубине. Подробный обзор результатов изучения минералов ксенолитов, а также экспериментов по моделированию структур, способных содержать флюиды при PT -условиях мантии, приведен в обобщении [Luth, 2005]. Флюиды могут присутствовать в виде включений в водосодержащих минеральных фазах (амфиболе, флогопите и апатите), а также в минералах, номинально воду не содержащих (оливине, пироксене, гранате). Вероятно, самое большое значение имеют ре-

зультаты [Bell, Rossman, 1992]. Согласно этим данным, свежие оливины, ортопироксены и клинопироксены в ксенолитах Вест Кеттл Ривер (KR4003) содержат 1, 50 и 150 ppm H₂O соответственно и 43 ppm H₂O в среднем, а оливины, ортопироксены и клинопироксены в ксенолитах Килбоурн Холл (KLB-1) — 3, 186, 530 ppm H₂O соответственно и 128 ppm H₂O в среднем. Предполагается, что вода содержится в форме OH-групп, однако точно форма ее нахождения не определена.

К настоящему времени насчитываются десятки подобных исследований, установлено содержание H₂O в оливинах, орто- и клинопироксенах, гранатах ксенолитов многих кимберлитов Южной Африки, Сибири, проведены экспериментальные исследования устойчивости фаз, содержащих неструктурную воду. Подобные включения вряд ли могут существенно «сдвинуть» линию солидуса, полученную экспериментально [Walter, 1998; Takahashi, 1986], так как они очень малы, однако могут вызвать некоторое ее смещение. Так, в присутствии графита возможно понижение температуры начала плавления на 150 °C при 5 ГПа [Leshner et al., 2003], но и минимальное значение (1600±15 °C) на ~100 °C превышает температуру солидуса. Экстраполяция в область более высоких давлений позволяет предположить, что пересечение линии распределения температур и линии солидуса возможно на глубине около 200—220 км.

Распределение температур в мантии (в отсутствие слоя плавления) установлено по *PT*-условиям образования ксенолитов, вынесенных кимберлитами, а также по распределению современного теплового потока [Гордиенко, 2007]. В неактивизированном регионе температура на одной глубине может изменяться от минимальной до максимальной. Одной из причин разогрева является тепловой эффект радиоактивного распада. Распределение температур по ксенолитам (рис. 2) фиксирует «излом» геотермы — ореол флюидно-термального воздействия. Слой пород, метасоматически измененных под воздействием флюидов, отделяющихся от астеносферы, обнаружен Ф. Бойдом [Boyd, 1973]. В последнее время как в петрологии, так и в геофизике все шире обсуждается возможность разогрева вследствие поступления вещества из нижней мантии [Кутас и др., 1993; Wyllie, Ryabchikov, 2000]. Нельзя исключать глубинный (нижнемантийный) источник высокотемпературного флюида. Его состав непредсказуем.

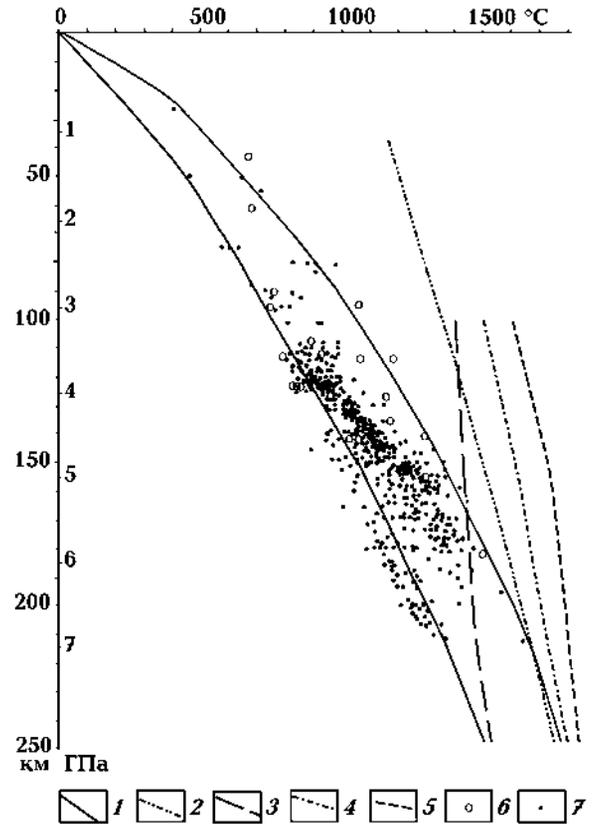


Рис. 2. Распределение температуры в тектоносфере неактивизированного региона и условия плавления ультраосновных пород мантии: 1 — минимальные и максимальные температуры под докембрийской платформой; 2 — солидус перидотитов мантии, по [Гордиенко, 2007]; 3—5 — экспериментально полученный солидус (3 — системы CMAS при 12,24 мас. % CO₂ [Gudfinsson, Presnal, 1996]; 4 — композиции лерцолита KR4003 [Walter, 1998], 5 — шпинелевого лерцолита KLB-1 [Takahashi, 1986]); 6, 7 — *PT*-условия образования ксенолитов, по [Гордиенко В. В., Гордиенко И. В., 2005] (6 — кимберлитов мира; 7 — Украины).

В задачу данного исследования не входит выяснение причин разогрева. Важным является установление факта: *PT*-условия инициального плавления определяются линией солидуса лерцолита верхней мантии, содержащего очень незначительное количество легкоплавкой компоненты. Следовательно, плавление может начаться в интервале глубин 220—450 км.

Рассмотрение распределения температур и вещества в диапазоне глубин верхней мантии позволяет сделать вывод, что с течением времени на одной глубине может изменяться температура (от минимальных до максимальных значений). В фанерозое *PT*-условия плавления можно считать соответствующими солидусу перидотита (см. рис. 2) и постоянными для каждой глубины.

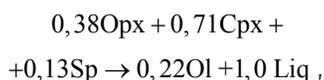
Петрологические построения базируются на обратном утверждении. Однако сопоставление распределения температур (см. рис. 2) и линий солидуса (см. рис. 1) позволяет констатировать:

- 1) верхняя линия, соответствующая высоким значениям солидуса, в фанерозое недостижима;
- 2) если предположить, что плавление осуществляется в условиях солидуса карбонатсодержащего лерцолита, то слой плавления будет глобальным. Кроме того, для подобного смещения линии солидуса необходимо присутствие в мантийных породах до 12 мас. % карбонатов [Walter, 1998].

Для петрологии принципиального различия между *PT*-условиями инициального плавления и *PT*-условиями дифференциации первичного расплава нет, так как состав расплава зависит от условий на глубине его сегрегации (дифференциации) [Рингвуд, 1981]. Однако запрещение инициального плавления на глубине менее 220 км делает обязательным два вывода:

- плавление осуществляется при $P \sim 7$ ГПа и более;
- появление астеносферы на меньших глубинах связано с перемещением больших объемов частично расплавленного вещества, т. е. с геодинамическими процессами.

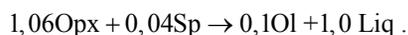
Современные представления о параметрах, определяющих состав расплава. Состав первичного расплава определяется количественным соотношением перешедших в него минералов. Этот расплав сегрегируется (отделяется от минералов лерцолита) и далее существует самостоятельно. Процессом, ответственным за состав магмы, является кристаллизационная дифференциация — выпадение кристаллов из образованного расплава. Состав следующей порции расплава — разница между составом первичного и кристаллизованных из него минералов. Например, в работе [Baker, Stolper, 1994] состав расплава, полученного в результате плавления шпинелевого лерцолита при давлении 1 ГПа в интервале температур 1270—1330 °С, описывается фазовым соотношением



где Orx — ортопироксен, Crx — клинопироксен, Sp — шпинель, Ol — оливин, Garn — гранат, Liq — расплав.

Иначе говоря, при данных *PT*-условиях состав 100 единиц (молей) расплава представлен 38 единицами ортопироксена, 71 — клинопироксена и 13 — шпинели минус 22 единицы оливина.

При повышении температуры до 1330 °С клинопироксен полностью переходит в расплав. Состав плавающей композиции изменится:



Очевидно, изменяется и состав самого расплава.

Состав минералов лерцолита, переходящих в расплав (композиция солидуса) и выпадающих из него (композиция ликвидуса), зависит не только от степени плавления, но и от давления. Кроме того, с глубиной изменяется и состав мантии (рис. 3) (температуры солидуса, приведенные на рис. 3, обсуждались выше).

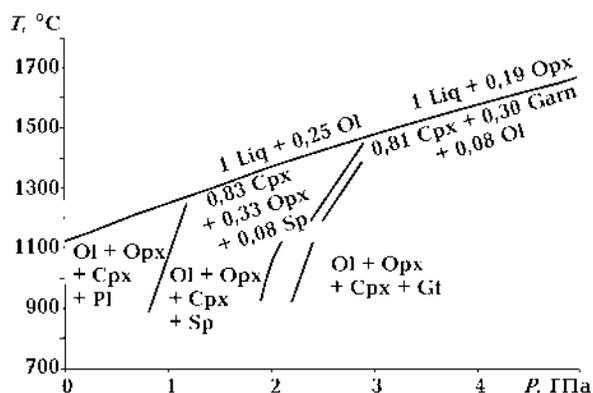


Рис. 3. *PT*-диаграммы экспериментально установленного солидуса плагиоклазовой, шпинелевой и гранатовой фаций мантийного лерцолита и фазовые реакции, по [Walter, 2005].

В таблице представлены реакции плавления перидотита при различных давлениях. При $P < 3$ ГПа оливин характерен для ликвидусной композиции, при $P > 3$ ГПа — для солидусной, причем его количество увеличивается по мере увеличения давления. Для пироксенов зависимость обратная. Это объясняет повышение магнезиальности и сокращение глиноземистости расплавов, сформированных на больших глубинах. При плавлении фертильного перидотита вблизи солидуса с увеличением давления происходит нарастание энстатитового компонента в клинопироксене и оливинового — в расплаве [Walter, 2005].

В работе [Presnal et al., 2002] предполагается, что кристаллизационная дифференциация осуществляется на той же глубине, что и плавление, и описывается фазовой реакцией, характерной для данного давления (например, как в таблце). Если происходит перемещение расплава на более высокий уровень в мантии,

Фазовые реакции плавления лерцолита мантии и модельных систем близкого состава (приведено по работе [Walter, 2005])

Давление, ГПа	Степень плавления, %	Система	Реакция (мас. %)
Шпинелевый лерцолит			
1,1		CMAS	36 Орх + 55 Срх + 9 Sp = 77 Liq + 23 Ol
2,0	0—20	CMASN	5 Орх + 83 Срх + 12 Sp = 84 Liq + 16 Ol
2,0	1—20	CMASNF	90 Срх + 10 Sp = 86 Liq + 13 Ol + 1 Орх
Гранатовый лерцолит			
3,0	0—14	лерцолит	4 Ol + 84 Срх + 12 Garn = 87 Liq + 13 Орх
5,1		CMAS	7 Ol + 75 Срх + 18 Garn = 60 Liq + 40 Орх
7,0	0—10	лерцолит	26 Ol + 50 Срх + 24 Garn = 100 Liq
7,0	38—46	лерцолит	18 Ol + 57 Срх + 25 Garn = 46 Liq + 54 Орх

Примечание: система CMAS представляет комбинацию, состоящую из оксидов CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂, CMASN — CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—Na₂O, CMASNF — CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—Na₂O—FeO.

степень плавления повышается, состав ликвидусной композиции изменяется. В этом случае первичным будет расплав, полученный при более высоких давлении и температуре. После перемещения астенолита¹ (большого объема смеси кристаллического вещества и расплава) дальнейшее плавление, а также кристаллизационная дифференциация будут осуществляться по реакции, характерной для *PT*-условий нового интервала глубин. Модель так называемого «динамического плавления» все чаще применяется в петрологии.

Необходимо оговорить, что в данном случае речь идет о формировании глубинных расплавов, на поверхности представленных самыми магнезиальными и основными породами комагматичной серии.

Представления о составе мантийного расплава при заданных давлении и температуре. Термодинамическая система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела, является гетерогенной и многокомпонентной. Лерцолит мантии состоит из мозаики кристаллов разного состава, разделенных поверхностями раздела — гранями. В петрологии для случая гетерогенной системы рассматриваются два вида плавления. В «равновесном» плавлении участвуют все минералы породы в соотношениях, определяемых фазовыми реакциями (термин «равновесное» имеет иной смысл, чем в термодина-

мике). При «неравновесном» (фракционном) в расплав переходят относительно легкоплавкие минералы, часто примесные. Процесс образования расплава может включать оба вида плавления. Так, в работе [Presnal et al., 2002] на ранних этапах предполагается фракционное плавление — в расплав переходит плагиоклаз. Далее в «равновесном» плавлении участвуют оливин и плагиоклаз, затем — оливин, плагиоклаз и клинопироксен, далее — клинопироксен, ортопироксен и плагиоклаз в строго установленных соотношениях. Проводится расчет состава при последовательном переходе в расплав и удалении из него минеральных фаз в количествах, определенных фазовыми реакциями. Получение искомого состава расплава (базальта) производится суммированием компонентов, представленных химически нейтральными петрогенными оксидами, и предполагает описание плавления как термодинамически равновесного процесса.

Первый процент расплава по составу соответствует плагиоклазу. Он находится в соприкосновении с минералами лерцолита — Орх, Срх, Sp, Ol. Считается, что расплав сегрегируется (отделяется) от минералов лерцолита и далее существует самостоятельно, а взаимодействием между жидкостью и кристаллами можно пренебречь. Очевидно, это идеализация процесса. При просачивании расплава между гранями кристаллов к месту сегрегации он будет находиться в соприкосновении с кристаллами. Взаимодействие силикатного расплава с кристаллами силикатов может привести к

¹ В геодинамической и петрологической терминологии — плюма.

перераспределению некоторых компонентов между расплавом и кристаллами, в первую очередь, CaO и FeO. Однако в случае взаимодействия двух силикатных жидкостей этим эффектом, вероятно, можно пренебречь².

Из сказанного выше следует ряд возражений против условий формирования расплава, предложенных в работе [Presnal et al., 2002]. Так, авторы предполагают состав мантии, соответствующий плагиоклаз-шпинелевому лерцолиту, солидус при $T=1318\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1,18\text{ ГПа}$. Также исключено воздействие флюида — несиликатной части расплава на процесс плавления, хотя влияние H_2O и галогенов на дифференциацию расплавов Срединно-Атлантического хребта существенно, что подтверждается их присутствием в расплавных включениях и закалочных стеклах [Коваленко и др., 2006]. Однако остается главный вопрос: можно ли описать формирование расплава заданного состава (в данном случае, базальта) как равновесный процесс фазового перехода?

Процессы, протекающие в природе, необратимые и неравновесные (сопровождаются некомпенсированными потерями тепла). Понятие равновесия важно для формального (математического) описания, так как практически невозможно учесть энергию, растрачиваемую в неравновесном процессе. Процесс идеализируется — описывается как проходящий через непрерывный ряд состояний, бесконечно близких к равновесным. Такой процесс называется термодинамически обратимым. Для расчета состава расплава с помощью фазовых реакций (в частности, базальта COX в работе [Presnal et al., 2002]) важным является установление принципиальной возможности описания процесса как равновесного, так как именно на этом базируется дальнейший расчет.

Подобная идеализация необходима, так как иначе состав расплава рассчитать невозможно. Однако при оценке условий образования реальных расплавов важно помнить, что описываемый процесс отличается от происходящего в природе. Чтобы оценить неучтенные взаимодействия, необходимо ответить на ряд вопросов.

1. Соответствует ли процесс плавления, происходящий в PT -условиях верхней мантии, равновесному, и возможно ли его описание в категориях равновесной термодинамики? В данном случае термин «равновесное» соответствует плавлению как процессу, происходящему в условиях равновесия.

² Очевидно, он должен быть учтен в случае плавления карбонатсодержащего лерцолита.

2. Действительно ли взаимодействия между расплавом и кристаллами столь незначительны, что ими можно пренебречь, а состав формирующейся жидкости можно получить суммированием количеств петрогенных оксидов?

3. Осуществляются ли в реальных геологических системах плавление и дифференциация без участия флюида?

4. Как скажется присутствие несиликатного флюида на процесс плавления?

5. Что представляет собой исследуемая система «кристаллы—силикатный расплав—несиликатный флюид» при высоких давлениях и температурах, и какие факторы определяют ее поведение? Изменение каких термодинамических потенциалов определяет ее эволюцию?

Описание плавления с точки зрения термодинамики. Плавление — фазовый переход первого рода — равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса (G) по температуре и давлению — объем (V) и энтропия (S). В случае равновесной системы потенциал, описывающий фазовое превращение — свободная энергия Гельмгольца (F). В изохорно-изотермической системе (на плоской границе раздела фаз) фактором равновесия является температура. Предполагается, что температура во всех частях системы одинакова и задается температурой внешней среды. Поэтому понижение потенциальной энергии системы за счет необратимых процессов теплообмена невозможно. Вместе с тем становится возможным изменение члена TS за счет обратимых процессов теплообмена со внешней средой при постоянной T — плавление или кристаллизация при постоянной T . Поскольку потенциал представляет ту часть энергии системы, которая при условии постоянства факторов состояния убывает при всех необратимых процессах, член TS не входит в выражение потенциала изотермической системы [Коржинский, 1973].

В системе $dF = -P dV + \sum \mu_i dn_i$, а условие равновесия изохорно-изотермической системы $dF = 0$.

При равенстве давлений во всех частях системы обратимое уменьшение этой механической энергии невозможно, но вместе с тем становится возможным ее изменение при обратимых изменениях объема при постоянном давлении. Следовательно, при переходе от изохорной системы к изобарной из потенциала первой необходимо вычесть член $(-VdP)$, т. е. прибавить VdP [Коржинский, 1973]:

$$dG = dF + VdP = \sum \mu_i dn_i.$$

Свободная энергия Гиббса зависит от значений (постоянных) P , T и числа молей (dn_i) — единиц, способных реагировать, т. е. только тех компонентов, которые испытывают изменение в данной фазе, так называемых «подвижных компонентов». Уравнения содержат член μ_i , отражающий химическую энергию инертного компонента, и n_i — количество компонента в фазе. Химический потенциал (μ_i) — абстрактная величина, характеризующая способность данного компонента к выходу из данной фазы (путем испарения, растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и т. д.). При фазовом переходе химический потенциал является фактором интенсивности, а фактором экстенсивности служит масса переходящего компонента. Поведение зависит от свойств самого компонента, от системы (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 — это частная производная энергии Гиббса при изобарно-изотермическом процессе и Гельмгольца при изохорно-изотермическом:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n'}$$

$$\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T,V,n'}$$

Переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, для которой его химический потенциал больше, в фазу, для которой он меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала компонента в первой фазе и увеличением во второй. В результате этого разность между химическими потенциалами данного компонента в этих двух фазах уменьшается и, когда значения химического потенциала компонента в обеих фазах выравниваются, достигается состояние равновесия.

Необходимым условием фазового равновесия является равенство T , P и химических потенциалов всех компонентов системы.

Согласно правилу фаз Гиббса, в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только T и P , число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

В случае двухкомпонентной системы число фаз, находящихся в равновесии, может рав-

няться четырем. При постоянных P или T состав двухкомпонентной системы в целом или составы отдельных фаз (например, концентрации компонентов в фазах) могут варьировать. Образуется раствор — гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, состав которой в определенных пределах может изменяться непрерывно. Образование раствора из компонентов — процесс самопроизвольный. Термодинамическим условием образования раствора при заданных P и T является убыль энергии Гиббса.

Фазовая диаграмма плавления двухкомпонентной системы содержит области твердых растворов веществ A в B и B в A , область существования их смеси, области существования расплава и твердого раствора вещества A в B и расплава и твердого раствора вещества B в A , область существования расплава (рис. 4). При определенном количественном соотношении A и B (при заданном P) температура плавления — растворения может понижаться на 100—200 °С, а линия солидуса пересекается с линией ликвидуса (в эвтектической точке). Расплавы находятся в равновесии с кристаллами компонентов A и B . Для каждого соединения фазовая диаграмма строится на основе эксперимента. Таким образом, в поведении даже двухкомпонентной системы появляются сложности, вызванные взаимодействиями между ее микроскопическими частицами.

Молекулярно-кинетическое условие образования раствора определяется процессом диффузии частиц растворяемого вещества в растворе, межмолекулярным взаимодей-



Рис. 4. Диаграмма плавления Bi—Pb при постоянном давлении [Физическая ..., 1982].

ем, изменением структуры растворителя. Взаимодействия вызваны электрическим зарядом иона (в случае сильных взаимодействий) и (или) молекул в случае слабых взаимодействий. Наблюдаются специфические явления, например, сольватация — вокруг частицы растворенного вещества располагаются сольватные оболочки из молекул растворителя. Однако в данном случае речь идет о взаимодействиях, определяющих распределение компонентов в пространстве (в объеме).

При достижении определенного соотношения между катионами и анионными группами в расплаве, который по сути является силикатным раствором, формируется упорядоченная структура, что отражается в изменении его физических свойств — степень полимеризации расплава зависит не только от PT -условий, но и количественных соотношений компонентов определенного состава. Так, изотермы вязкости для расплавов с постоянным содержанием SiO_2 в системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ демонстрируют максимум вязкости при величине соотношения $\text{Al}/\text{Na}=1$. У относительно обогащенных натрием или алюминием расплавов вязкость уменьшается. Сделан вывод, что при $\text{Al}/\text{Na}=1$ структура расплава близка к албитовой, а при избытках натрия или алюминия связи деполимеризуются в другие структурные единицы. Это приводит к соответствующим изменениям энергии активации вязкого течения расплавов, достигающей максимума при $\text{Al}/\text{Na}=1$ [Мюллер, Саксена, 1980]. Появление структуры резко изменяет поведение системы при изменении концентрации компонентов. Эвтектика в системе диопсид—анортит обнаружена Г. С. Йодером в 1962 г. Отметим, что введение воды в систему уменьшает температуру кристаллизации каждого компонента и эвтектики, а также изменяет эвтектические соотношения в системе.

Структура переходящих в расплав (например, при $P=1,1$ ГПа (см. таблицу)) пироксенов и шпинели отличается от структуры оливина, выпадающего из него. Структура зависит от количества элементарных единиц (катионов и тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{2-}$, степени их полимеризации) и внешнего давления, так как и кристаллическая решетка минерала, и структурная единица раствора имеют объем. Расчет, проводимый в работе [Presnal et al., 2002], обходит этот факт, поскольку минералы представлены как сумма петрогенных окислов в молярных количествах, соответствующих их содержанию в минерале.

Таким образом, появляются сложности поведения, обусловленные взаимодействиями между частицами расплава, а также расплава и кристаллов. Однако при подобном рассмотрении взаимодействие проявляется в виде распределения элементарных частиц расплава относительно друг друга в пространстве (непосредственно в расплаве или кристалле). В этом представлении правомочно применение фазовых реакций для выяснения состава расплава при заданном P и степени плавления, а взаимодействиями между образующимся силикатным расплавом и минералами лерцолита можно было бы пренебречь.

Как отмечалось выше, свойства даже двухкомпонентных смесей выясняются с помощью методов физико-химического анализа, который основан на изучении зависимости физических свойств химической равновесной системы от факторов, определяющих ее равновесие. При этом условия равновесия (например, равновероятного существования реагентов и продуктов химической реакции) выясняются экспериментально, и лишь затем строится фазовая диаграмма. Как в физической химии, так и в петрологии полученные экспериментально фазовые диаграммы — единственный способ представить процессы, происходящие в PT -условиях верхней мантии, определить влияние условий на состав формирующихся расплавов.

Экспериментальные исследования по плавлению ксенолитов шпинелевых лерцолитов — мантийных пород и построение фазовых диаграмм проводятся около 50 лет. Однако до сих пор существуют объективные трудности при их интерпретации. Подвергнув порошок шпинелевого лерцолита воздействию высоких P и T и «остудив» его, исследователь получает стекло (состав которого интерпретируется как состав расплава) и набор кристаллов.

Невозможно буквальное перенесение результатов эксперимента на процессы, происходящие в мантии, так как эксперимент проводится в течение короткого времени, в запаянной капсуле (закрытой для обмена веществом с внешней средой), в отсутствие градиента давления, влияния электромагнитного поля Земли и т. д.

Существуют технические трудности — невозможно достичь степени плавления менее 10 %. Существуют трудности в интерпретации полученного результата. Так, невозможно однозначно интерпретировать влияние состава капсулы на процессы, происходящие в ней. Однако есть ряд закономерностей, проявленных во всех экспериментах.

1. Фазовые диаграммы, построенные по результатам разных экспериментов, фиксируют существенные различия температур начала плавления и степени плавления при одном давлении [Кадик и др., 1990, Walter, 1998; Leshner et al., 2003]. Сопоставление результатов *разных экспериментов* по плавлению образцов мантийного лерцолита близкого состава демонстрирует существенную разницу состава полученных расплавов (рис. 5).

2. Наблюдается сокращение температурного интервала между солидусом и ликвидусом с повышением давления, которое в работе [Кадик и др., 1990, с. 1265] названо эффектом «быстрого нарастания количества расплава в узком интервале температур». Повышение степени плавления при незначительном повышении T (на $10\text{ }^\circ\text{C}$) составляет до 45 % при 3,5 ГПа и до 25 % при 2,5 ГПа. По оценкам, приведенным в работе [Walter, 1998], рост T на $15\text{ }^\circ\text{C}$ при $P=3$ ГПа ведет к росту степени плавления от 0 до 13,8 %. Подобный эффект наблюдается во всех без исключения экспериментах (рис. 6).

3. Изменение содержания петрогенных оксидов также изменяется при $P=3$ ГПа (см. рис. 2).

Состав продуктов частичного плавления перидотита верхней мантии определяется также с помощью полуэмпирических расчетов. Они базируются на определении констант обменных реакций, которые контролируют распределение элементов между кристаллами и рас-

плавом. Подобные расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными при $P < 3$ ГПа. При более высоких давлениях наблюдаются существенные расхождения [Кадик и др., 1990].

Давление 3 ГПа является пороговым, при котором резко изменяется поведение гетерофазных систем при плавлении. Почему это происходит? Какие взаимодействия, уводящие систему расплав—кристалл от состояния равновесия, проявляются с повышением давления и как они могут влиять на состав расплава?

Мнения, высказанные на сегодняшний момент. В работах [Takahashi, 1986; Walter, 1998] используются порошки шпинелевых лерцолитов близкого состава. Поэтому, вероятно, отмеченные различия связаны с условиями экспериментов. В исследованиях, обобщенных в статье [Кадик и др., 1990], использовались Pt-капсулы, в опыте М. Вальтера «порошок образца был помещен внутрь графитовой капсулы» [Walter, 1998, с. 31]. Причиной расхождений составов расплавов принято считать взаимодействие с веществом капсулы. По мнению многих исследователей [Girnis et al., 1995 и др.] использование платиновой капсулы приводит к диффузии железа в капсулу и повышению активности кислорода в расплаве, графитовой — к появлению CO_2 . Для установления возможного влияния капсулы на состав формирующегося расплава была проведена серия экспериментов по плавлению лерцолита (об-

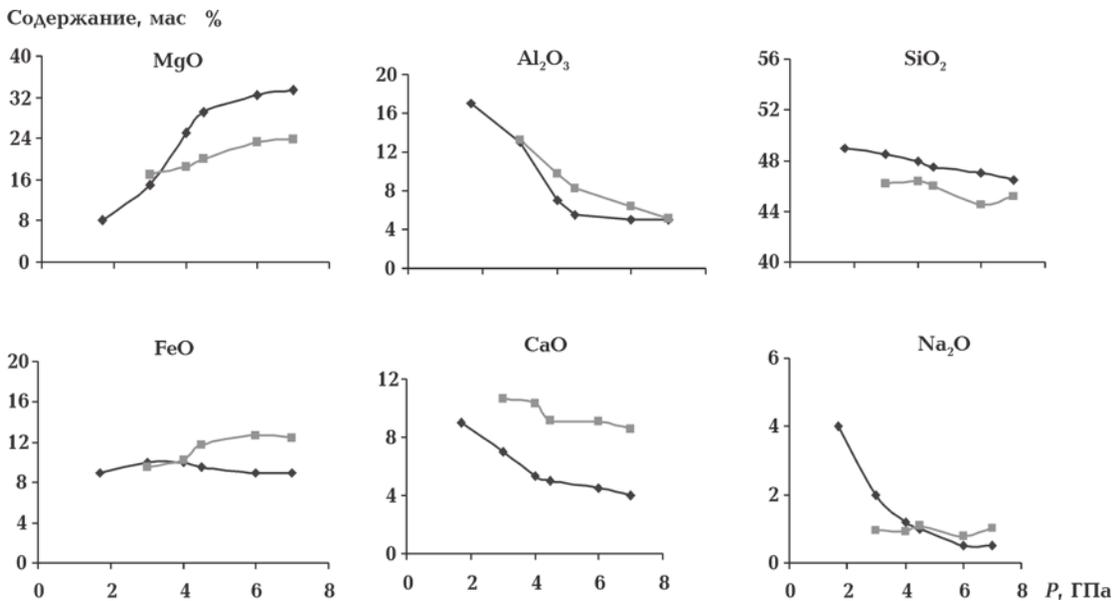


Рис. 5. Влияние давления на химический состав расплавов, образующихся при плавлении лерцолита вблизи солидуса в экспериментах, обобщенных в [Кадик и др., 1990] (ромбы) и проведенных в [Walter, 1998] (квадраты).

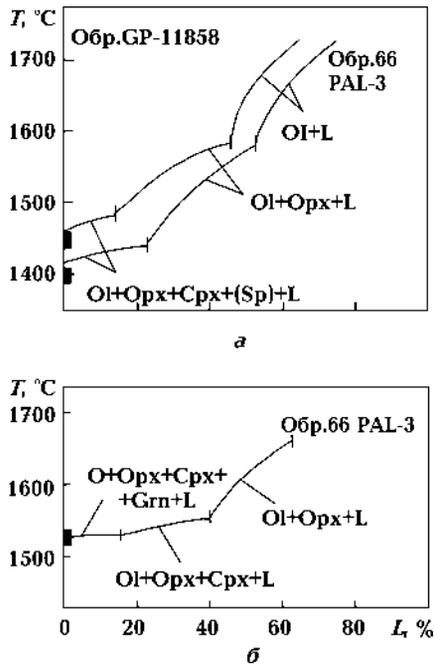
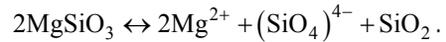
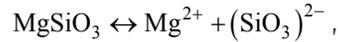


Рис. 6. Кривые плавления шпинелевого и гранатового лерцолита при давлении 2 ГПа (а) и 3,5 ГПа (б) [Scarfe et al., 1979].

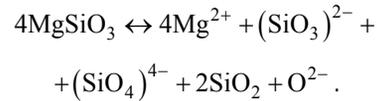
разец KR 4003), описанная в статье [Leshet et al., 2003]. Плавление осуществлялось при постоянном давлении (5 ГПа) и повышающейся температуре. Эксперименты проведены в одном мультианвильном агрегате, но в двух капсулах разного состава: рениевой и графитовой, запаянной в платину. Зафиксирована температура солидуса — 1600 ± 15 °C. В рениевой капсуле исчезновение Сrx фиксируется при $T=1668$ °C. В это время в графит-платиновой капсуле клинопироксен присутствует при $T=1635$ °C. Степень плавления также различна. Таким образом, в одном из экспериментов наблюдаются эффекты, приводящие к повышению температуры и изменению состава фазы, переходящей в расплав. Их проявление носит вероятностный характер: в одних случаях они фиксируются, в других — нет.

Переход минералов в расплав осуществляется по реакции $Ol+Cpx+Grt \rightarrow Opx+Liq$. Оpx относительно устойчив, его переход в расплав происходит только при $1725-1745$ °C. Стабильность Оpx [Leshet et al., 2003] связывают с устойчивостью Fe^{3+} в опытах, проводимых в графитовых капсулах. Наблюденный эффект, возможно, объясняется присутствием первичной неструктурной воды в минералах используемых ксенолитов KLB-1 и KR 4003. Разница в содержании воды определяет разницу и в степени плавления.

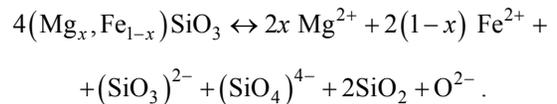
В работе [Украинский ..., 2005] в качестве возможной причины расхождения результатов экспериментов рассматривалось высвобождение O^{2-} в процессе плавления силикатов при $P \geq 3$ ГПа. Рассмотрим упрощенное протекание процесса. В работе [Мюллер, Саксена, 1980] плавление ортопироксена представлено реакциями



Можно предположить большую степень разупорядочения с выделением ионов кислорода:



В условиях, приближенных к существующим в мантии, при плавлении ортопироксена могут образоваться свободный кислород, железо, магний, кварц, кремнекислородные тетраэдры:



При плавлении клинопироксена добавится кальций. При достаточно высокой фугитивности кислорода справа получим магматический расплав из оксидов железа и кремния (подобие железистого кварцита), магнезиального оливина, пироксена, обрывков кремнекислородных цепочек. Активность кислорода при предполагаемом протекании процесса будет зависеть от количества пироксена, амфибола, флогопита, т. е. степени деплетирования мантии. При наличии свободного углерода (алмаз, графит) либо восстановленного углеродсодержащего флюида кислород может окислять как железо, так и углерод — происходит образование углекислой фазы.

В работе [Brey et al., 2008] описан эксперимент по плавлению магнезитсодержащего лерцолита, заключенного в оливиновый контейнер, запаянный в платиновую капсулу. По мнению авторов, при плавлении из оливина осуществляется экстракция железа в платину, а расплав обогащается Оpx и O_2 , что отражается в повышенных содержаниях Fe^{3+} в гранате. Далее фугитивность кислорода зависит от присутствия графита. Таким образом, обсужда-

ется возможность изменения окислительного потенциала в расплаве вследствие взаимодействий между Pt-капсулой, Ol-контейнером и карбонатизированным перидотитом. Рассматривается возможность взаимодействий между фазами, различающимися по составу (капсула и смесь минералов) при плавлении, сопровождающемся выделением O_2 . В эксперименте донором Fe и O_2 является Ol-контейнер, а графита (C°) — магнетит перидотита, т. е. обсуждается возможность окислительно-восстановительных реакций при плавлении.

Выводы, вытекающие из рассмотрения результатов экспериментов: капсула является частью термодинамической системы. Химическая активность составляющих ее компонентов должна быть учтена при рассмотрении полученного результата. В зависимости от состава происходит либо приток вещества в исследуемый образец, либо отток вещества из образца в капсулу. В обоих случаях состав исследуемой композиции изменяется.

Отличие от мнения, высказанного в статье [Girnis et al., 1995], о появлении «избыточного» кислорода вследствие диффузии металлического железа в капсулу, автором предлагается появление свободного кислорода вследствие плавления кислородсодержащих минералов мантии. Включения микроскопических количеств воды, CO_2 и т. д. обнаружены даже на гранях алмазов [Schrauder, Navon, 1994]. Очевидно, что минералы с менее плотной упаковкой могут содержать неструктурные OH-группы, H_2 -молекулы, карбонатные включения. Их присутствие важно для инициации процесса разрушения кристаллических решеток минералов. Однако основная часть флюида образуется именно в процессе плавления и дальнейшего взаимодействия с минералами лерцолита.

Отличие от мнения, высказанного в работе [Brey et al., 2008], автор считает, что при использовании Pt-капсулы происходит взаимодействие кислорода непосредственно с порошком образца — полученный расплав обогащен MgO и SiO_2 в результате преимущественного плавления ортопироксена и оливина в условиях высокой фугитивности кислорода при $P \geq 3$ ГПа. Вероятно, также имеет значение состав капсулы — Pt в промышленности используется как катализатор в реакциях окисления. Магний активнее взаимодействует с кислородом, чем железо, его восстановительный потенциал ($-2,37$ В) намного ниже, чем Fe^{2+} ($-0,47$ В). При высокой фугитивности кислорода пассив-

ны щелочи, CaO остается в рестите. Подобный процесс наблюдается при очистке Fe от шлаков в доменной печи, где при нагнетании кислорода CaO соединяется с SiO_2 и Al_2O_3 и переходит во флюс. В случае высокой активности кислорода в расплав экстрагируется MgO, а CaO и Al_2O_3 относительно пассивны. В реальных условиях расплав обогащается и FeO, однако в эксперименте происходит диффузия Fe в вещество капсулы. Побочным эффектом является дополнительное повышение активности кислорода.

Увеличение содержания CO_2 в эксперименте, проводимом в графитовой капсуле, становится объяснимым, если предположить, что в этом случае выделяющийся при плавлении свободный кислород взаимодействует с углеродом капсулы, образуя CO_2 (CO). Углекислый флюид вступает во взаимодействие с минералами лерцолита — экстрагирует из минералов образца кальций. Происходит преимущественное плавление — растворение Ca-содержащего клинопироксена, а ортопироксен относительно устойчив. При появлении CO и экстракции кальция формируется щелочная среда, что вызывает увеличение содержаний Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Дефицит свободного кислорода приводит к относительной пассивности магния. Падение активности Mg в присутствии углекислого флюида установлено экспериментально [Рябчиков, Гирнис, 2005].

Возможно, изменение поведения вещества при $P \sim 3$ ГПа отражает усиление электрохимических взаимодействий с увеличением давления. Чем выше давление, тем эффективнее этот процесс, так как степень ионизации расплава и флюида с ростом давления увеличивается. Так, с ростом давления фиксируется повышение активности кислорода при плавлении и дифференциации расплавов. Аномалия физических свойств воды обусловлена наличием водородных связей между молекулами. Можно предположить, что наличие подобных связей приводит к увеличению объема, что должно приводить к ее неустойчивости в условиях высоких давлений. По мере повышения P вода будет распадаться на H^+ и OH^- , а далее — на O^{2-} и H_2 . Поэтому, говоря о влиянии воды на дифференциацию расплава при $P \sim 5 \div 7$ ГПа, следует говорить о влиянии O^{2-} .

Можно заключить, что плавление сопровождается повышением окислительного потенциала вследствие выделения свободного кислорода. Резкое изменение поведения (характера взаимодействий, направления протекания

реакций) происходит при $P \sim 3$ ГПа. Чем выше давление, тем интенсивнее процесс. Образуются несиликатные химически активные компоненты. Они избирательно взаимодействуют с кристаллами лерцолита. Состав новых приращений расплава зависит от состава первых порций жидкости.

Для рассмотрения процесса плавления, осуществляемого в природе, важно, что химические реакции, происходящие в эксперименте, по всей видимости, происходят и при плавлении в мантии. В присутствии углеродсодержащих фаз образуются углекислые флюиды и щелочные расплавы, в отсутствие — свободный кислород взаимодействует непосредственно с кристаллами лерцолита, формируются силикатные расплавы нормальной щелочности. Возможно и поступление флюидов из нижней мантии. Их состав неизвестен, однако можно утверждать, что они восстановленные.

При плавлении происходит образование окисленного несиликатного флюида. Изменяется не только химический потенциал компонентов в фазах. Вследствие химических реакций изменяется состав самих компонентов — устойчивых единиц, самостоятельно функционирующих в жидкой фазе. Дальнейшее плавление сопровождается взаимодействием химически активного флюида, возникающего в процессе плавления, с минералами лерцолита. В случае равновесной системы невозможно последовательное протекание химических реакций, хотя бы потому, что в их ходе компонент исчезает. Очевидно, что каждое последующее взаимодействие делает невозможным возврат к первоначальным условиям, уводит процесс от равновесных условий и делает невозможным его описание в категориях равновесной термодинамики.

Предполагаемое протекание процесса подтверждается следующими наблюдениями.

1. Карбонаты присутствуют в высокобарных (образованных при $P \sim 5$ ГПа и более) расплавах, но не встречаются в неизмененных ксенолитах. В работе [Dawson, 2002] описаны ксенолиты, вынесенные с глубины ~ 140 км (вулкан Лашайн, Северная Танзания). Плавление осуществляется в точках — формируются «карманы» расплава, в которых обнаружены H_2O и CO_2 . До начала плавления минералы не содержали воду и углекислоту. Состав расплава в каждом «кармане» индивидуален, что объясняется микроскопическим радиусом взаимодействия, соответствующим длине химической связи.

2. Окисленные флюиды, непосредственно связанные с процессом плавления, присутствуют в ксенолитах трубки Удачная (Сибирская платформа) [Соловьева и др., 1997]. Метасоматические ассоциации представлены джерфишеритами, флогопитами и др. Образуются сульфидные глобулы, которые помимо Fe, Ni и S содержат K и Cl. Окисленные флюиды-расплавы сопровождают и, возможно, преобладают в плавлении.

В обеих работах [Соловьева и др., 1997; Dawson, 2002] авторы настаивают на связи плавления и появления окисленных флюидов.

3. Экспериментально доказано, что обратный процесс — кристаллизация в условиях высоких P и T сопровождается восстановлением флюида. Речь идет об общей направленности процесса. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих сред выявило, что «благоприятные условия для алмазообразования возникают в умеренно-окисленной щелочной флюидной фазе, а также H_2O - и CO_2 -содержащих щелочных карбонатных, карбонатно-силикатных и силикатных расплавах» [Пальянов и др., 2005, с. 1299]. Процесс кристаллизации полиморфов углерода при $T=1150 \div 1800$ °C и $P=5,2 \div 7,5$ ГПа (минимальных температур для данного интервала давлений в природных условиях) реализуется следующим образом: нуклеация и рост метастабильного графита → нуклеация и рост метастабильного графита и рост алмаза → нуклеация и рост алмаза.

Какие процессы и взаимодействия дополняют плавление многокомпонентной системы при высоких температуре и давлении? Возможность протекания химических реакций, окислительных и восстановительных процессов, образования смесей, происходящих при постоянных давлении и температуре, определяется стремлением к нулю свободной энергии Гиббса.

В первом приближении возможность, скорость и результат химической реакции определяются составом реагирующих веществ. Подобное небезразличие связано с энергетическими характеристиками — строением атомов, определяющим возможность ядра удерживать «свои» и присвоить «чужие» электроны в процессе химической реакции либо в химической связи. Эти способности обусловлены зарядом ядра и распределением электронов относительно него, что определяет место элемента в таблице Д. И. Менделеева. Однако в расплавах (при P мантии) поведение Na^+ и Ca^{2+} харак-

теризуется большим сходством, чем Na^+ и K^+ , что необъяснимо с точки зрения их положения в периодической системе, но объясняется их положением в ряду напряжения металлов, на что указывал А. А. Кадик в работе [Флюиды ..., 1991].

Зависимость поведения катионов в расплаве от их размещения в ряду напряжения металлов можно объяснить, используя аналогию между поведением кристаллов лерцолита и первых порций расплава в близосолидусных *PT*-условиях и металлов в водном растворе в *PT*-условиях поверхности [Усенко, 2008]. Несответствие поведения силикатов в *PT*-условиях поверхности и при высоких температурах и давлениях была отмечена еще И. Д. Рябчиковым [Рябчиков, 1982], который обратил внимание на сходство между процессами растворения силикатов в воде и их плавлением в присутствии водяного пара (при $T=1100^\circ\text{C}$ и $P=3$ ГПа). Так, растворимость форстерита и диопсида породобразующих минеральных ассоциаций в водном флюиде при мантийных параметрах приближается к растворимости легкорастворимых солей в условиях поверхности. Точки плавления кварца, алюмосиликатов щелочей снижаются при повышении давления значительно быстрее, чем температуры плавления форстерита и диопсида. При растворимости силикатов в воде наблюдается аналогичная закономерность: кварц, а также кремнезем, выщелачиваемый из энстатита в присутствии форстерита (~35 мас. %) и алюмосиликат калия, выщелачиваемый из флогопита в присутствии форстерита (>50 мас. %), имеют более высокую растворимость в воде, чем, например, форстерит (~2 мас. %) или диопсид (~10 мас. %) [Рябчиков и др., 1983].

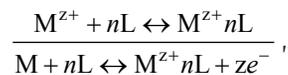
Еще одна черта сходства состоит в том, что твердые фазы, которые плавятся в присутствии воды инконгруэнтно, обнаруживают также инконгруэнтную растворимость в водном растворе (флогопит, энстатит) и, наоборот, конгруэнтно-плавящиеся в равновесии с водяным паром минералы растворяются в водном флюиде конгруэнтно (форстерит, диопсид) [Inoue, 1994].

Даже незначительное повышение давления приводит к весьма интересным эффектам. При $P=0,1$ ГПа и $T=600\text{—}500^\circ\text{C}$ фиксируется растворение порошка минералов базальта водным раствором электролита (содержащим переменные количества HCl , NaCl , KCl) с дальнейшим образованием капель силикатного расплава [Пуртов и др., 2002]. Эти эффекты существен-

но усиливаются с повышением температуры и давления.

Сходство поведения силикатного расплава в *PT*-условиях мантии и раствора электролита в *PT*-условиях поверхности объясняется сходством их строения на микроскопическом уровне. Жидкое состояние характеризуется наличием областей упорядоченной структуры, которые будут возникать и разрушаться в результате теплового движения молекул. Водный раствор электролита (образуется, как только в воду помещается хоть сколько-нибудь растворимое вещество) и силикатный расплав структурированы и содержат заряженные частицы. Силикатный расплав и несиликатный флюид, образующиеся в процессе плавления, как и водный раствор электролита, содержат ионы — электрически заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию в среде. При плавлении образуется электрохимическая система, в которой происходит переход энергии химической реакции в энергию электрического тока и обратно. Подобная система, исследованная в *PT*-условиях поверхности, — это электрод, состоящий из двух фаз. Одна является электролитом, другая металлом или полупроводником. На обратимом электроде (в электрохимической цепи) окисленное вещество присоединяет электроны и восстанавливается: $\text{Ox}_1 + ze^- \leftrightarrow \text{Red}_1$. Восстановленное отдает электроны и окисляется: $\text{Red}_2 - ze^- \leftrightarrow \text{Ox}_2$. В равновесном электродном процессе окисление—восстановление с одинаковой скоростью протекает в обоих направлениях: $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$.

На границе раздела фаз металл—раствор (в нашем случае кристалл—расплав) наблюдается скачок электрохимического потенциала. Механизм его возникновения объясняется на основе сольватационной теории электродного потенциала [Физическая..., 1982]. Согласно этой теории, скачок потенциала на границе раствор—металл обусловлен двумя процессами: 1) диссоциацией атомов металла на ионы и электроны внутри металла, 2) сольватацией ионов металла, находящихся на поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя L . Обе стадии и общую реакцию можно записать в следующем виде:



где M — металл, L — растворитель, MnL — сольватированный комплекс.

Энергетической характеристикой первой стадии является работа выхода катиона, второй — энергия сольватации. Работа выхода катиона и энергия сольватации зависят от природы металла (в нашем случае кристалла), иона и растворителя.

На границе раздела фаз (кристалл—флюид, кристалл—расплав) протекает электродный процесс — реакция между их компонентами, в результате которой происходит переход электрических зарядов из одной фазы в другую. Каждая фаза приобретает электрический заряд, а на границе их раздела создается двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала. Образуется раствор электролита, взаимодействующий с кристаллическими решетками минералов.

Электродный процесс представляет собой гетерогенную реакцию, состоящую из следующих стадий:

- 1) транспорт реагирующих веществ к электроду (кристаллу) и образовавшихся в результате электродной реакции веществ в общую массу электролита (расплава);
- 2) собственно электрохимическая стадия — переходы ионов через границу раздела фаз;
- 3) фазовые превращения (разрушение кристаллической решетки твердых веществ, выделение пузырьков флюида);
- 4) химические реакции, предшествующие электрохимической стадии (например, образование CO_2) или последующие ей (например, формирование карбонатного флюида, обогащенного CaO , FeO , MgO и P_2O_5).

На каждой стадии возможно замедление в ходе электродного процесса возникает разница напряжений, в системе появляется направленное движение частиц (равновесие нарушается). Процесс приобретает направленный характер, а возвращение к прежнему состоянию становится невозможным. В равновесной системе плавление должно сопровождаться «уравняющей» кристаллизацией. Фазовые диаграммы плавления при $P=3$ ГПа (см. рис. 6) демонстрируют нарастание степени плавления практически без изменения температуры. Процесс «питает сам себя»: чем больше степень плавления (растворения), тем больше количество активных компонентов, тем интенсивнее взаимодействие. Степень плавления растет лавинообразно, что и наблюдается в виде сокращения температурного интервала между солидусом и ликвидусом при $P \sim 3$ ГПа и более.

Очевидно, что в данном случае мы имеем дело с процессом, далеким от равновесия. Как только появляются первые включения расплава и несиликатного флюида, начинается цепочка физико-химических взаимодействий, сопровождающихся химическими реакциями, что делает невозможным возврат к первоначальному состоянию — система изменяется необратимо. Специфические эффекты приводят к возникновению «обратных связей» [Николис, Пригожин, 1990], когда продукты какой-либо стадии инициируют процесс, характерный для предыдущей стадии. Возникает положительная обратная связь: наличие вещества стимулирует его дальнейшее производство. Это явление называется автокатализ.

Не исключено и выделение тепла в процессе окислительных химических реакций, приводящих к возникновению тепловой обратной связи. В PT -условиях поверхности константа скорости химической реакции растет с увеличением температуры. Подобная зависимость должна сохраняться и для PT -условий, близких к условиям солидуса лерцолита мантии. Тогда при протекании первых окислительных реакций (взаимодействия высвобождающегося в процессе плавления O^{2-} с углеродом, металлами) температура будет возрастать не столько за счет «внешнего» для плоской границы раздела фаз повышения температуры (внешней среды), но и за счет химических реакций, инициируемых происходящими на ней процессами.

В предложенном описании плавление в PT -условиях мантии — это не только фазовый переход, но и начало цепочки физико-химических процессов, сопровождающихся высвобождением активных компонентов (в том числе несиликатных флюидов), их воздействием на кристаллические решетки минералов и связыванием в новые соединения, соответствующие новым условиям (T и P , степени плавления, составу расплава-раствора и др.). В процессе их взаимодействия с кристаллическими решетками минералов в PT -условиях мантии образуется электрохимическая система, поведение которой далеко от равновесного. Активные анионные комплексы являются растворителями, определяющими экстракцию когерентных металлов, с которыми впоследствии образуют комплексные соединения. В составе этих соединений они находятся до момента смены условий — T , P , притока (оттока) вещества. Процесс плавления гетерогенной системы (перидотита мантии) в условиях высоких температуры и давления — неравновесный.

Система кристалл—расплав—флюид использует все возможные способы рассеяния энергии, удаления процесса от равновесных условий, невозможности вернуться в точку, с которой он начинался. В процессе активизации, начинающемся с плавления, не только рассеивается внутренняя энергия, но и необратимо изменяется распределение вещества.

Выводы. *PT*-условия инициального плавления определяются линией солидуса лерцолита верхней мантии, содержащего очень незначительное количество легкоплавкой компоненты. Плавление может начаться в интервале глубин 220—450 км при температуре, соответствующей солидусу мантийного лерцолита для данной глубины.

Для фанерозоя *PT*-условия плавления на данной глубине можно считать постоянными. С течением времени на одной глубине может изменяться температура (от минимальных до максимальных значений).

В термодинамически равновесном процессе состав расплава зависит от давления и температуры в точке плавления и описывается фазовой реакцией. Процесс равновесного плавления, рассматриваемый в большинстве петрологических задач, предполагает равенство химических потенциалов веществ в фазах.

При увеличении количества компонентов системы увеличивается количество фаз, которые могут находиться в равновесии. Однако возникают дополнительные взаимодействия между компонентами разного состава. В зависимости от внешних *PT*-условий могут образовываться гомогенные и гетерогенные смеси, в которых вещество по-разному структурировано, но и в этом случае еще возможно описание процесса как равновесного.

Нельзя отрицать теоретическую важность подобных исследований. Они позволяют представить некий «идеальный» расплав, который мог бы образоваться в отсутствие химических

взаимодействий при известных *P*, *T*, заданном количестве инертного флюида. Однако при решении обратной задачи — установлении условия образования расплава учет физико-химических взаимодействий между расплавом, флюидом и кристаллами обязателен, так как на одной глубине может формироваться спектр составов в зависимости от соотношения H_2O/CO_2 и их количественного содержания. Очевидно, что основная часть взаимодействий протекает на глубине сегрегации (сбора) и дифференциации расплава, хотя непосредственному изучению фактически доступны лишь результаты экспериментов по плавлению мантийных и магматических пород. Однако уже рассмотрение и сопоставление фазовых диаграмм позволяет установить закономерности (зависимость состава магматической породы от давления, температуры, а также химических реакций и физических взаимодействий расплава с несиликатной составляющей — флюидом), которые могут быть использованы при описании поведения реальных геологических объектов.

Изучение фазовых диаграмм, полученных при экспериментальных исследованиях, показывает, что в диапазоне *PT*-условий верхней мантии плавление — не только фазовый переход, не только изменение распределения частиц вещества в единице объема, но и образование новых компонентов вследствие окислительно-восстановительных реакций.

Расплав является раствором электролита, а его взаимодействие с кристаллами аналогично взаимодействию водного раствора электролита и электрода при прохождении электрического тока. В результате образуются новые химические соединения, процесс является неравновесным. Его описание с помощью фазовых реакций неправомерно, так как должно включать образование (преобразование) глубинного флюида и его избирательное взаимодействие с кристаллами лерцолита.

Список литературы

- Гордиенко В. В. Адвекционно-полиморфная гипотеза процессов в тектоносфере. — Киев: Корвін пресс, 2007. — 172 с.
- Гордиенко В. В., Гордиенко И. В. Гипотетические тепловые модели и данные геотермометров // Доп. НАН України. — 2005. — № 3. — С. 104—110.
- Кагик А. А., Луканин О. А., Портнягин А. А. Магмообразование при восходящем движении мантийного вещества: температурный режим и состав расплавов, образующихся при адиабатической декомпрессии ультрабазитов мантии // Геохимия. — 1990. — № 9. — С. 1263—1276.
- Коваленко В. И., Наумов Б. В., Гирнис А. В., Дорофеева В. Л., Ярмолюк В. В. Оценка средних содержания H_2O , Cl, F, S в деплетированной мантии на основе составов расплавных включений закалочных стекол срединно-океанических хребтов // Геохимия. — 2006. — № 3. — С. 243—266.

- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. — Москва: Наука, 1973. — 288 с.
- Кутас Р. И., Чекунов А. В., Лялько В. И., Мун-ник М. М. Термодинамическая модель эволюции астенолитов // Геофиз. журн. — 1993. — **15**, — № 4. — С. 3—11.
- Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. — Москва: Мир, 1980. — 518 с.
- Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение. — Москва: Мир, 1990. — 344 с.
- Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Соболев Н. В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. — 2005. — **46**, № 12. — С. 1290—1303.
- Пуртов В. К., Анфилогов В. Н., Егорова Л. Г. Взаимодействие базальта с хлоридными растворами и механизм образования кислых расплавов // Геохимия. — 2002. — № 10. — С. 1084—1097.
- Рингвуд А. Е. Состав и петрология мантии Земли. — Москва: Недра, 1981. — 584 с.
- Рябчиков И. Д. Флюидный массоперенос и мантийное 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.
- Рябчиков И. Д., Орлова Г. П., Коваленко В. И., Чопоров Д. Я., Соловова И. П., Муравицкая Г. Н. Экспериментальное изучение взаимодействия флюида со слюдистым шпинелевым лерцолитом при высоких температурах и давлениях // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1983. — № 3. — С. 38—46.
- Соловьева Л. В., Егоров К. Н., Маркова М. Е., Харьков А. Д., Пополитов К. Э., Баранкевич В. Г. Мантийный метасоматизм и плавление в глубинных ксенолитах трубки Удачная, их возможная связь с алмазо- и кимберлитобразованием // Геология и геофизика. — 1997. — **38**, № 1. — С. 172—193.
- Украинский щит (геофизика, глубинные процессы) / Под ред. В. В. Гордиенко. — Киев: Корвин пресс, 2005. — 210 с.
- Усенко О. В. Глубинные процессы образования расплавов в тектоносфере: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. — Киев, 2008. — 41 с.
- Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. — Москва: Высшая школа, 1982. — 687 с.
- Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах / Отв. ред. А. А. Кадик. — Москва: Наука, 1991. — 256 с.
- 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.
- Bell D. R., Rossman G. R. Water in Earths mantle: The role of nominally anhydrous minerals // *Science.* — 1992. — **255**. — P. 1391—1397.
- Boyd F. R. A pyroxene geotherm // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1973. — **37**. — P. 2533—2546.
- Brey P. G., Bulatov V. K., Girniss A. V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // *J. Petrol.* — 2008. — **49**. — P. 797—821.
- Dawson J. B. Metasomatism and partial melting in upper-mantle peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, Northern Tanzania // *J. Petrol.* — 2002. — **43**. — P. 1749—1777.
- Girniss A. V., Brey P. G., Ryabchikov I. D. Origin of Group 1A kimberlites: Fluid-saturated melting experiments at 45—55 kbar // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1995. — **134**. — P. 283—296.
- Green D. H., Ringwood A. E. Fractionation of basaltic magmas at high pressures // *Nature.* — 1964. — **201**. — P. 1276—1279.
- 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.
- Gudfinnsson G. H., Presnal D. C. Melting relations of model lherzolite in the system CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ at 2,4—3,4 and the generation of komatiites // *J. Geophys. Res.* — 1996. — **101**. — P. 27701—27709.
- Inoue T. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄—MgSiO₃—H₂O up to 15 GPa // *Phys. Earth Planet. Int.* — 1994. — **85**. — P. 237—263.
- Leshner C. E., Pickering-Witter J., Baxter G., Walter M. Melting of garnet peridotite: Effects of capsules and thermocouples, and implications for the high-pressure mantle solidus // *Amer. Miner. J.* — 2003. — **88**. — P. 1181—1189.
- Luth R. W. Mantle Volatiles — Distribution and Consequences // *The Mantle and Core.* — Oxford: Elsevier Ltd., 2005. — P. 319—362.
- 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.
- Scarfe C. M., Mysen B. O., Rai C. S. Invariant melting behavior of mantle material: partial melting of two

- lherzolite nodules // *Carn. Inst. Wash.* — 1979. — P. 498—501.
- Schrauder M., Navon V.* Hydrous and carbonatic mantle fluids in hydrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1994. — **58**. — P. 761—771.
- Takahashi E.* Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa implications on the origin of peridotite upper mantle // *J. Geophys. Res.* — 1986. — **91**. — P. 9367—9382.
- Walter M. J.* Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere // *The Mantle and Core.* — 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. J., Ryabchikov I. D.* Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // *J. Petrol.* — 2000. — **41**. — P. 1195—1205.