

## SPINMELT-2.0: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ШПИНЕЛИД–РАСПЛАВ В БАЗАЛЬТОВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 15 КБАР: III. ВЛИЯНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА НА РАСТВОРИМОСТЬ ХРОМШПИНЕЛИДА И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИТИТОВ

© 2020 г. Г. С. Николаев<sup>а, \*</sup>, А. А. Арискин<sup>а, b, \*\*</sup>, Г. С. Бармина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
ул. Косыгина 19, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Россия

\*e-mail: gsnikolaev@rambler.ru

\*\*e-mail: ariskin@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 07.06.2019 г.

Используя новую модель равновесия шпинелид–расплав SPINMELT-2.0, проведен анализ влияния вариаций  $fo_2$ ,  $fa_2$ ,  $en$ ,  $fs$ ,  $di$ ,  $an$  и  $ab$ -компонентов в высоко-Mg базальтовом расплаве на топологию ликвидуса шпинелида. Установлено, что обогащение расплава пироксеновыми компонентами приводит к повышению, а плагиоклазовыми и оливиновыми – к понижению растворимости хромита. Этот эффект может иметь важное значение в условиях гравитационной усадки кумулатов, сопровождающейся отжимом интеркумулусного расплава и его направленной вверх инфильтрацией. При этом можно ожидать последовательное переуравновешивание инфильтрирующегося расплава с различными по составу кумулятивными толщами. Это позволяет предполагать возможность переноса и нового концентрирования хромшпинелида на посткумулусном этапе затвердевания расслоенных интрузивов. Природа концентрирования заключается в экстракции хромшпинелида в расплав, обогащенный пироксеновыми компонентами с последующим его сбросом при реакции этого расплава с полевошпатовой матрицей протоанортозитовых прослоев или обогащенных оливином горизонтов, часть из которых может быть материалом дополнительных инъекций более примитивной магмы. О реалистичности предложенного механизма свидетельствует хорошо известная пространственная связь хромититовых прослоев с анортозитами и дунит-гарцбургитами Бушвельдского комплекса.

**Ключевые слова:** равновесие хромшпинелид–расплав, геотермометр, ликвидус хромита, стратиформные хромититы, кумулат, магматический метасоматоз, Бушвельд

DOI: 10.31857/S0016752520010112

### ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В первой статье (Николаев и др., 2018а) была представлена SPINMELT-2.0 – новая высокоразрешенная версия численной модели шпинелид–расплав, которая предназначена для расчета ликвидусных температуры и состава хромшпинелида в широком диапазоне базальтовых магм нормальной щелочности в заданных  $f_{O_2}$ -условиях при давлениях до 15 кбар. Программа основана на итерационном решении системы эмпирических уравнений, связывающих 6-компонентный состав хромшпинелида, описанного в рамках термодинамической модели Р. Сэка (Sack, 1982), с температурой

и составом равновесного расплава, представленного в виде субидеальной двупозиционной модели (Nielsen, Dungan, 1983). Особенность программы – возможность моделирования влияния воды при ее содержании в расплаве до 10 мас. %.

Тестирование полученной калибровки показало, что с ростом давления погрешность расчета температуры ликвидуса увеличивается от 16°C для 1 атм до 50°C при 15 кбар. Составы шпинелида воспроизводятся с ошибками менее 3 ат. % по Al и Cr; для других катионов ошибки не превышают 1 ат. %.

Вторая публикация (Николаев и др., 2018б) посвящена описанию алгоритмической реализа-

ции, исследованию свойств и верификации этой модели. На примере примитивного толеитового базальта проведено систематическое исследование топологии ликвидусной поверхности системы хромшпинелид–расплав. Оценено влияние факторов давления, окислительно-восстановительных условий, хромистости расплава и содержания в нем воды на температуру и состав ликвидусного хромшпинелида. Исследовано также влияние вариаций главных породообразующих оксидов на кристаллизацию шпинелида. Это позволило успешно верифицировать модель на соответствие принципу кислотно-основного взаимодействия (Коржинский, 1959), который не использовался при формулировке модели.

В настоящей публикации продолжено исследование свойств модели и обсуждение вытекающих из них петрологических следствий. Эта работа является расширенным вариантом того, что было опубликовано в тезисной или сокращенной форме (Николаев и др., 2018в; 2018г; 2019)

Вмещающая магматический расплав среда (породы рамы, кристаллические каши застывающих интрузивов, реститы областей магмогенерации) в большинстве случаев состоит из силикатных породообразующих минералов. Поэтому химическое взаимодействие расплава и вмещающей его среды с петрологической точки зрения логично описывать в терминах петрогенных компонентов – миналов породообразующих минералов, в которых главные петрохимические оксиды связаны стехиометрическими соотношениями.

В силу этого, в предлагаемой публикации представлены результаты моделирования влияния на кристаллизацию шпинелида основных петрогенных компонентов расплава в форме миналов: форстеритового ( $fo = 2MgO \cdot SiO_2$ ), фаялитового ( $fa = 2FeO \cdot SiO_2$ ), энстатитового ( $en = 2MgO \cdot 2SiO_2$ ), ферросилитового ( $fs = 2FeO \cdot 2SiO_2$ ), диопсидового ( $di = MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ ), анортитового ( $an = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) и альбитового ( $ab = 0.5Na_2O \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Моделирование влияния петрогенных компонентов расплава на кристаллизацию шпинелида проводилось путем расчета его ликвидусной поверхности и состава для серии расплавов, производных от модельного состава B1 (Wilson, 2012), который аппроксимирует родоначальный расплав расслоенного комплекса Бушвелд (мас. %):  $SiO_2 - 56.09$ ,  $TiO_2 - 0.28$ ,  $Al_2O_3 - 11.31$ ,  $FeO^* - 9.17$ ,  $MnO - 0.17$ ,  $MgO - 13.58$ ,  $CaO - 6.34$ ,  $Na_2O - 1.43$ ,  $K_2O - 1.05$ ,  $P_2O_5 - 0.07$ . Содержание хрома было принято 0.22 мас. %. Расчеты проводились для давления 1 атм и окислительно-восстановительных условий в интервале от QFM-3.0 до QFM+2.0

с шагом в 0.5 лог. ед. Влияние вариаций основных петрогенных компонентов-миналов моделировалось путем последовательного добавления или вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава с шагом в 5 мас. %. Для каждого производного состава рассчитывались  $T-f_{O_2}$  параметры насыщения модельного расплава шпинелевой фазой и ее модельные составы. Результаты расчетов представлены на рис. 1–3 и в табл. 1.

Влияние вариаций петрогенных компонентов расплава на температуру ликвидуса шпинелида в координатах  $T-f_{O_2}$  представлены на рис. 1. За исключением наиболее окисленной области, для большей части моделируемого диапазона изоплеты практически параллельны, что отражает слабое влияние окислительного потенциала на рассматриваемые вариации. Наиболее выраженным влиянием обладают  $di$ -,  $an$ - и  $ab$ -компоненты. Причем, добавление  $di$ -компонента понижает температуру ликвидуса, а плагиоклазовые компоненты температуру повышают.

Модельные вариации трехвалентных катионов в составе шпинелида демонстрируют фрагменты треугольных диаграмм на рис. 2. Конфигурация изоплет такова, что в разных окислительно-восстановительных условиях интенсивность влияния компонента может быть разная. Так, например, в восстановительных условиях на показатель хромистости шпинелида ( $Cr/(Al + Cr)$ )  $fo$ -компонент влияет сильнее, чем в окисленных условиях. И наоборот,  $fa$ -компонент, слабо влияя на этот показатель в восстановительных условиях, обнаруживает сильное воздействие в окисленных.

Результаты тех же расчетов на диаграммах состава шпинелида в координатах  $Mg-Fe^{2+}-Fe^{3+}$  показаны на рис. 3. Характерно, что изоплеты расположены практически ортогонально стороне  $Mg-Fe^{2+}$  треугольника. Это отражает то, что воздействие вариаций компонентов на показатель железистости шпинелида ( $Mg/(Fe^{2+} + Mg)$ ) слабо зависит от степени окисленности системы.

Таким образом, степень окисленности системы не влияет на рассматриваемые процессы в отношении температуры и двухвалентных катионов, но будет оказывать влияние на распределение трехвалентных.

Как видно на рис. 1–3 вариации по большинству компонентов приводят к очень небольшим температурным эффектам и умеренным изменениям состава равновесного шпинелида. Графически их анализировать неудобно, поэтому результаты расчетов для окислительно-восстановительных условий, соответствующих буферу QFM, сведены в таблице. В которой для каждого рассматриваемого компонента, в зависимости от величины его добавки к составу базового расплава,

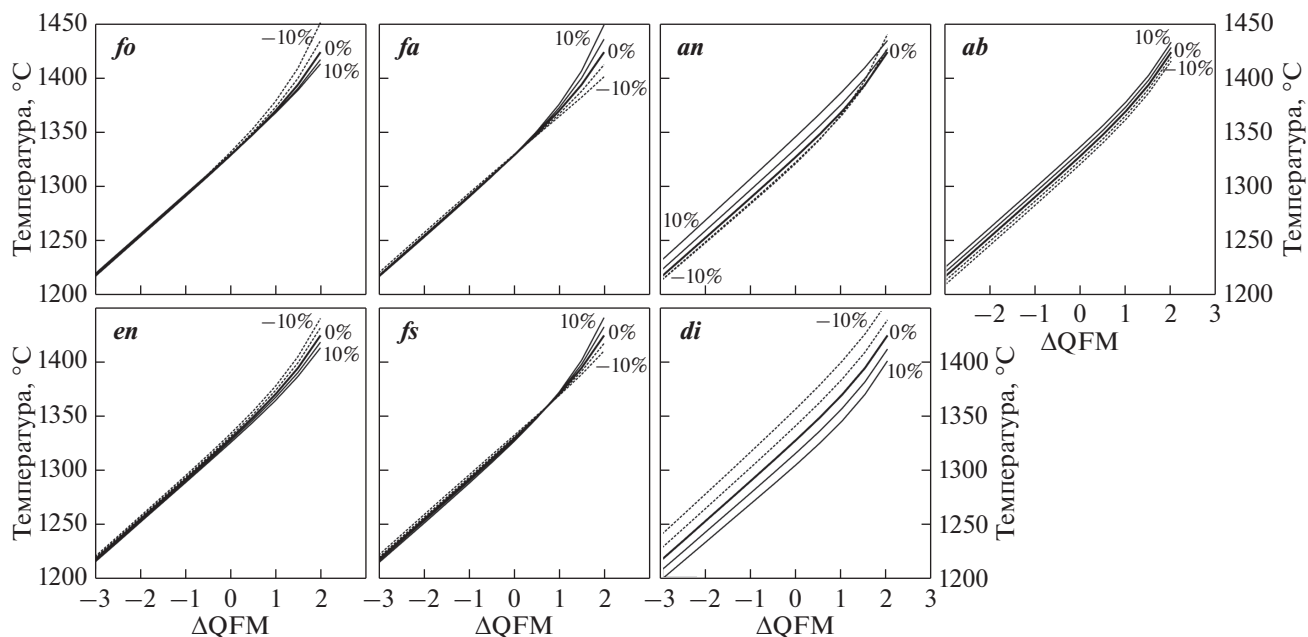


Рис. 1. Влияние вариаций петрогенных компонентов расплава на температуру ликвидуса шпинелида на примере модельного состава В1. Изоплеты проведены через 5 мас. %.

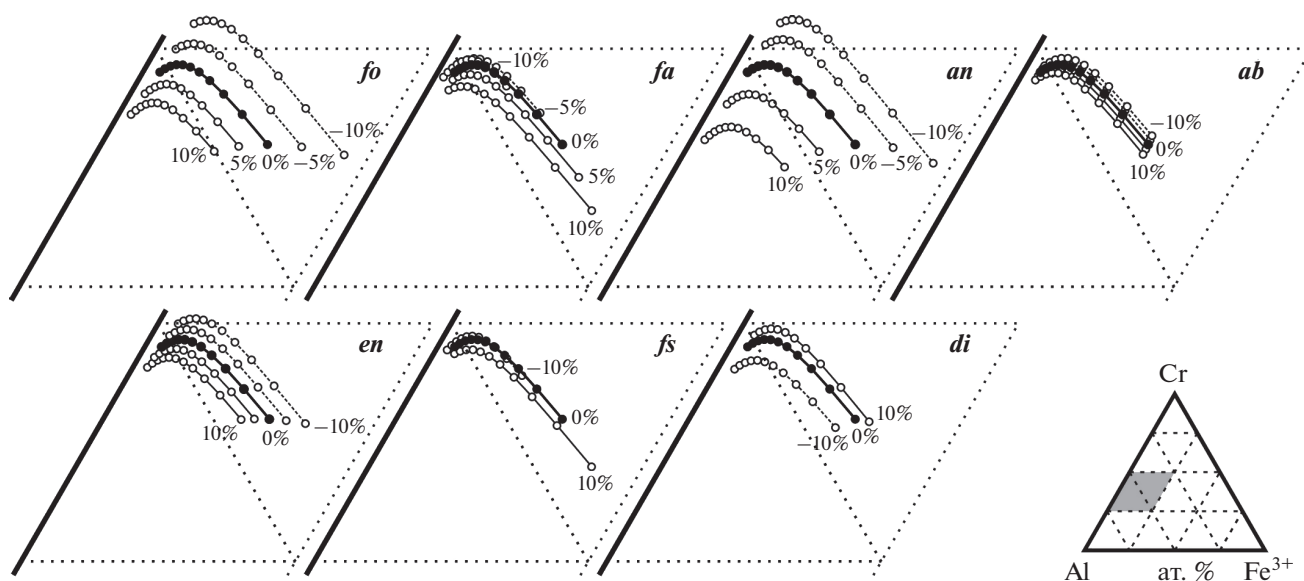
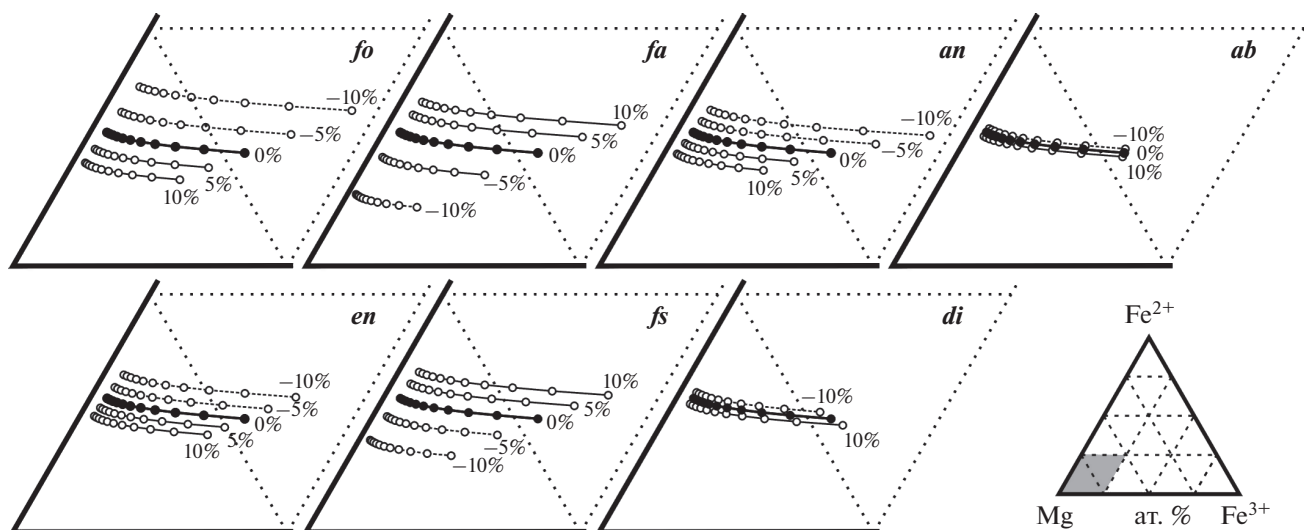


Рис. 2. Влияние вариаций компонентов расплава на соотношение трехвалентный катионов в составе ликвидусного хромшпинелида на примере модельного состава В1. Изоплеты проведены с шагом 5 мас. %; на них крайние левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайние правые – QFM+2; по  $f_{O_2}$  расчет велся с шагом в 0.5 лог. ед.

для хромита приведены значения температуры его ликвидуса и параметры, характеризующие его состав: показатели хромистости, магнизальности и окисленности ( $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ ). Организация таблицы позволяет легко отслеживать изменения этих параметров.

Влияние вариаций *fo*-компонента на модельный расплав В1 обнаруживает сложную картину. Как

добавление, так и вычитание приводит к увеличению температуры ликвидуса. Это связано с тем, что в первом случае это происходит за счет увеличения содержания магния в расплаве, а во втором – на фоне уменьшения содержания кремнезема происходит увеличение содержания глинозема. Наличие температурного минимума связано с коктетической природой модельного расплава и



**Рис. 3.** Влияние вариаций компонентов расплава на соотношение катионов железа и магния в составе ликвидусного хромшпинелида на примере модельного состава В1. Изоплеты проведены с шагом 5 мас. %; на них крайние левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайние правые – QFM+2; по  $f_{O_2}$  расчет велся с шагом в 0.5 лог. ед.

косвенно подтверждает правильность петрологических построений (Wilson, 2012) при реконструкции состава В1. При этом изменения состава шпинелида носят монотонный характер. По абсолютной величине вычитание 5 мас. %  $fo$ -компонента приводит к увеличению температуры ликвидуса на  $0.9^\circ\text{C}$ . На составе равновесного шпинелида такое изменение расплава сказывается в увеличении хромистости на 4%, и на 6 и 0.6% для показателей магнезиальности и окисленности, соответственно.

*Вариации  $fa$ -компонента* оказывают незначительное воздействие по абсолютной величине и монотонное по характеру: добавление к расплаву 5 мас. % компонента увеличивает температуру ликвидуса на  $0.07^\circ\text{C}$ , понижает на 1% хромистость и на 5% магнезиальность, но увеличивает на 1% степень окисленности шпинелида.

*Добавление  $en$ -компонента* также в количестве 5 мас. % понижает температуру ликвидуса на  $2^\circ\text{C}$ , на 2% уменьшается показатель хромистости, на 3% возрастает показатель магнезиальности за счет роста общей магнезиальности расплава и только на 0.2% падает показатель окисленности.

*Влияние  $fs$ -компонента* при его добавлении в расплав в количестве 5 мас. % также оказывает незначительное, но монотонное влияние на кристаллизацию шпинелида. Оно ожидаемо понижает температуру ликвидуса на  $1.3^\circ\text{C}$ , понижает на 0.4% показатель хромистости, на 4% показатель магнезиальности, но увеличивает на 0.7% показатель окисленности.

*Воздействие  $di$ -компонента* оказывается значительно более сильным: добавление к расплаву 5 мас. % приводит к понижению температуры лик-

видуса на  $12^\circ\text{C}$ , но повышает на 1% показатели хромистости, магнезиальности и окисленности.

*Влияние  $an$ -компонента* в случае его 5% добавления характеризуется ростом ликвидусной температуры почти на  $8^\circ\text{C}$ , уменьшением на 6% показателя хромистости, ростом магнезиальности на 3% и падением окисленности на 2%.

*Увеличение содержания  $ab$ -компонента* в расплаве отражается на росте температуры на  $4^\circ\text{C}$ , уменьшением на 1% показателя хромистости и ростом показателей магнезиальности и окисленности на 0.5 и 0.2%, соответственно.

Таким образом, увеличение температуры ликвидуса и соответственно уменьшение растворимости шпинелида в расплаве происходит при добавлении в расплав  $fo$ -,  $fa$ -,  $an$ - и  $ab$ -компонентов. Пироксеновые компоненты ( $en$ ,  $fs$ ,  $di$ ) вызывают понижение температуры ликвидуса и повышение растворимости хромшпинелида. Показатель хромистости шпинели уменьшается при добавлении всех исследуемых компонентов кроме диопсидового. Магнезиальность шпинели повышает добавление магнезиальных ( $fo$ ,  $en$ ), диопсидового и плагиоклазовых ( $an$ ,  $ab$ ) компонентов. Добавление железистых компонентов в расплав ожидаемо понижает показатель магнезиальности хромита. Добавление  $fo$ -,  $en$ - и  $an$ -компонентов понижает степень окисленности, и наоборот  $fa$ -,  $fs$ -,  $di$ - и  $ab$ -компоненты степень окисленности шпинелида повышают.

Появление на ликвидусе и состав кристаллизующегося хромита — это результат сбалансированного взаимодействия всех компонентов. Строго говоря, для понижения растворимости шпинелида не обязательно добавлять компонент,

**Таблица 1.** Влияние вариаций компонентов в расплаве В1 на ликвидусные температуру и состав шпинелида

Компонент	Величина добавки, мас. %	$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$	Параметры состава ликвидусного шпинелида, ат. доли		
			$\frac{\text{Cr}}{\text{Al} + \text{Cr}}$	$\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}}$	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$
<i>fo</i>	+15	1331.07	0.672	0.735	0.267
	+10	1329.37	0.705	0.701	0.272
	+5	1328.45	0.741	0.660	0.277
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1329.29	0.822	0.549	0.288
	-10	1331.30	0.871	0.472	0.294
	-15	1334.48	0.931	0.373	0.301
<i>fa</i>	+5	1328.46	0.767	0.557	0.291
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1328.36	0.782	0.685	0.275
<i>en</i>	+5	1326.42	0.761	0.639	0.280
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1330.54	0.800	0.578	0.285
<i>fs</i>	+5	1327.09	0.775	0.567	0.289
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1329.73	0.780	0.665	0.276
<i>di</i>	+5	1316.35	0.790	0.620	0.292
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1341.88	0.764	0.601	0.273
<i>an</i>	+5	1336.18	0.724	0.641	0.266
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1323.75	0.829	0.580	0.300
<i>ab</i>	+5	1332.52	0.772	0.616	0.284
	0	1328.39	0.779	0.611	0.282
	-5	1324.50	0.787	0.605	0.280

Примечания. Расчеты проведены для давления 1 атм и условий буфера QFM.

уменьшающий растворимость, но можно уменьшить содержание компонента, который эту растворимость увеличивает. Так, вывести хромит на ликвидус может и уменьшение диопсидовой составляющей в расплаве.

Для большинства рассмотренных компонентов-миналов установленные эффекты оказались незначительными и заведомо ниже ошибки единичного расчета, оцененной по результатам тестирования (Николаев и др., 2018а). Однако цель проведенных расчетов – выявить модельные тенденции этих эффектов, четко отдавая себе отчет, что полученные абсолютные значения могут не совпадать с реальными. Успешная верификация откликов модели на вариации содержаний в расплаве петрогенных оксидов дает основание для уверенности в правильности полученных трендов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В геологии задачи создания генетических моделей по способу решения можно разделить на два класса: прямые и обратные. В подавляющем большинстве случаев геологи решают обратную задачу, т.е. исследуя природный объект пытаются подобрать/реконструировать схему последовательных процессов, которые приводят к наблюдаемой картине. Гораздо реже в геологической практике удается решать прямые задачи – вначале создается модель процесса, изучаются ее свойства и формулируются вытекающие из нее следствия, которые могут быть подвергнуты натурной проверке. После этого на природном объекте проводится поиск признаков, подтверждающих реалистичность ранее сформулированных следствий, а значит и самой модели. Вариант поста-

новки прямой задачи более предпочтителен, т.к. геологические процессы многофакторны и многостадийны. В случае решения проблемы путем постановки и решения обратной задачи часто возникает некоторая неопределенность, ибо наблюдаемая картина зачастую может быть получена в результате разных комбинаций многих факторов. Предлагаемый нами механизм образования хромитов является попыткой решения задачи в прямой постановке.

Изменение состава расплава может достигаться двумя путями: либо кристаллизацией какой-либо фазы с обеднением расплава слагающими ее компонентами и комплементарным обогащением остальными; либо переуравновешиванием расплава с вмещающей его средой, под которой, как указывалось ранее, следует понимать породы рамы, кристаллические каши застывающих интрузивов, реститы областей магмогенерации. Как показали вышеприведенные модельные расчеты, незначительные изменения состава расплава могут изменять степень его насыщенности шпинелидом.

*Об изменении состава расплава.* Теоретически обосновать переуравновешивание расплава в изотермических условиях можно, рассмотрев обменную реакцию анортитового компонента между плагиоклазом и сосуществующим с ним расплавом:



Изменение стандартной свободной энергии Гиббса этой реакции будет равно:

$$\Delta G_{T,P}^0 = -RT \ln K_a,$$

откуда можно выразить константу равновесия этой реакции и получить связь константы равновесия с коэффициентом распределения анортитового компонента между равновесными плагиоклазом и расплавом:

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{a_{An}^{Liq}}{a_{An}^{Pl}} = \frac{X_{An}^{Liq} \gamma_{An}^{Liq}}{X_{An}^{Pl} \gamma_{An}^{Pl}} = K_D \frac{\gamma_{An}^{Liq}}{\gamma_{An}^{Pl}}$$

$$\text{и } K_D = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \frac{\gamma_{An}^{Pl}}{\gamma_{An}^{Liq}}.$$

Таким образом, для любого компонента коэффициент распределения зависит от коэффициентов его активности в фазах, участвующих в реакции. Коэффициент активности для фазы является функцией температуры, давления и состава этой фазы:  $\gamma = f(T, P, X)$ . Вне невариантного состояния, изменение валового состава системы оказывает влияние на коэффициент распределения, и, следовательно, на характер фазового соответствия в системе. Причем изменения состава сосуществующих фаз могут происходить в изобаро-

изотермических условиях только за счет вариаций состава вмещающей среды.

*Геологическая ситуация*, в которой могут проявляться установленные свойства модели SPINMELT-2.0, – посткумулусный этап становления крупных магматических камер стратиформных ультрамафит-мафитовых интрузивов. Важным элементом посткумулусной истории этих объектов является гравитационная усадка (компакция) гетерофазовых толщ, сложенных продуктами аккумуляции кристаллических фаз. Эти процессы должны сопровождаться фильтпрессингом (отжимом) интеркумулусных расплавов и его направленной инфильтрацией. Согласно расчетам (Ковалев, Ковалева, 2014), объемы интеркумулятивного расплава, захваченные первичным кумулузом, могут превышать 40 об. %, и, следовательно, в процесс инфильтрации может вовлекаться расплав, составляющий десятки процентов объема кумулятивной толщи. Наличие такого подвижного и химически активного агента предполагает последовательное переуравновешивание магматической жидкости с окружающим кристаллическим материалом, что может приводить к изменению состава инфильтрата и кумулусных фаз, вплоть до изменения фазовой ассоциации. Это явление получило название “магматический метасоматоз” (Irvine, 1980).

В процессе своего накопления кумулятивные толщи характеризуются неоднородным температурным полем (Френкель, 1995). Это приводит к тому, что захваченный интерстициальный расплав будет более горячим относительно температуры фронта накопления кумулятивного материала. И поэтому, инфильтрующийся расплав может быть более горячим относительно фильтрующего субстрата, что будет усиливать обсуждаемые эффекты.

Но даже в изотермических условиях, в зависимости от состава кумулата, вместе с изменением состава расплава будет меняться растворимость в нем хромшпинелида. Проведенный нами анализ показывает, что в случае обогащения расплава пироксеновыми (*en*, *fs*, *di*) составляющими можно ожидать повышения растворимости шпинели, т.е. образования недосыщенных относительно хромшпинелида систем. И наоборот, в случае обогащения расплава плагиоклазовым (*an*, *ab*) или оливиновым (*fo*, *fa*) компонентом должно наблюдаться понижение его растворимости.

Установленные особенности топологии ликвидуса хромшпинелида позволяют предполагать возможность переноса и нового концентрирования этого минерала на посткумулусном этапе становления расслоенных комплексов. Вначале – экстракция обогащенным пироксеновыми компонентами расплавом хромшпинелида из толщ его первичного кумулятивного накопления, которое по нашим наблюдениям не превосходит 5–

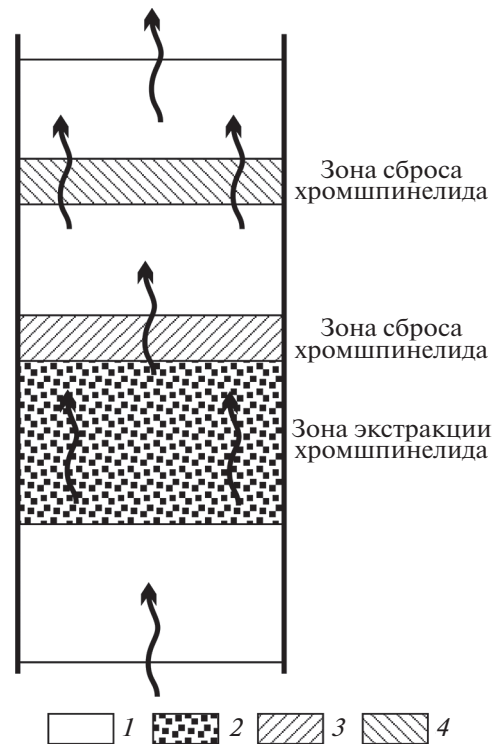


7% объема кумулата. А затем – последующий сброс хромита на геохимическом барьере. Геохимическим барьером может служить полевошпатовая матрица протоканторозитовых прослоев или прослой обогатенные оливином, часть из которых, может быть материалом дополнительных инъекций более примитивной магмы. Схематически предлагаемый механизм изображен на рис. 4.

За счет потока инфильтрующегося расплава предложенный механизм может реализовываться в виде последовательности элементарных актов экстракции-сброса хромшпинелида. Причем, многократность их повторения может обеспечить накопление значительных объемов хромититов, вне зависимости от степени недосыщенности или пересыщенности расплава хромитовой фазой, которая для каждого отдельного акта может быть незначительной.

**Верификация гипотезы.** В комплексе Бушвелд хромитовая минерализация установлена в породах Нижней (LZ) и Критической (CZ) зон разреза (Eales, Sawthorn, 1996). Нижняя зона состоит из переслаивания ультрамафитовых пород, характеризующихся различными пропорциями оливина, ортопироксена и хромита. В разных лимбах ее мощность варьирует от 820–1500 м. Критическая зона сложена контрастным переслаиванием бронзититов, гарцбургитов, дунитов, к которым выше по разрезу добавляются нориты и анортозиты. Зона делится на Нижнюю Критическую (CLZ) и Верхнюю Критическую (CUZ) подзоны, мощностью 780–800 и 520–1000 м, соответственно. Граница между ними проведена по появлению в породах кумулятивного плагиоклаза.

Аксессуарный хромит наблюдается в породах LZ и CLZ, в разрезе общей мощностью до 1700 м (Hulbert, von Gruenewaldt, 1985). Кроме того, породы LZ и CZ вмещают огромные запасы рудных хромититов, которые образуют выдержанные по простиранию протяженные стратиформные пласты, прослеженные на сотни километров. В породах LZ обнаружено два хромититовых слоя в Северном лимбе комплекса (Hulbert, von Gruenewaldt, 1985). В составе CZ установлены многочисленные хромититовые слои, самые крупные из которых по мощности превышают 1 м. Они объединены в нижнюю (LG), среднюю (MG) и верхнюю (UG) группы. Отдельные слои хромититов нумеруются вверх по разрезу: LG1–LG7, MG1–MG4 и UG1–UG2 (и UG3 только на восточном лимбе). Граница между CLZ и CUZ проходит между MG2 и MG3. Кровлей CUZ (и CZ в целом) считается платиновый риф Меренского и его безрудный двойник Бастард риф. Это в значительной мере согласные общей расслоенности комплекса пегматоидные геологические тела, развитые на всей протяженности комплекса. Оба рифа в своем со-



**Рис. 4.** Схема инфильтрации интеркумулятивного расплава через уплотняющуюся слоистую толщу кумулятивных кристаллов. Условные обозначения: 1 – кумулаты обогатенные пироксеном; 2 – кумулаты обогатенные хромшпинелидом; 3 – кумулаты обогатенные оливином; 4 – кумулаты обогатенные плагиоклазом.

ставе имеют маломощные хромититовые прослой, приуроченные к своим подошве и кровле.

Традиционно считается что слои хромититов от LG1 до LG4 пространственно связаны с прослоями оливиновых кумулатов, более мощные слои от LG5 до LG7 связаны только с бронзититами, а хромититы слоев от MG2 до MG4 и UG1, UG2 пространственно связаны с лейконоритами и анортозитами (Hatton, von Gruenewaldt, 1987). Однако, недавними исследованиями на Западном лимбе были установлены локальные участки, где хромититы LG6 целиком размещены в прослоях гарцбургита (McIntosh, 2017, Latypov et al., 2018). Эти участки, на наш взгляд, следует рассматривать как реликтовые, сохранившиеся в результате меньшей интенсивности рудогенерирующего процесса. Эту интерпретацию можно распространить на другие хромититовые слои, расположенные среди пироксеновых кумулатов, которые не имеют видимой связи с оливином или плагиоклазом.

**Сопоставление с предшествующими гипотезами.** Поиски решения проблемы генезиса хромититов в породах стратиформных расслоенных ультрамафит-мафитовых комплексов продолжаются не

один десяток лет. За это время, только основных гипотез, без учета их модификаций, было выдвинуто около десятка. Если не учитывать совсем нереалистичные с физико-химической точки зрения (например, McDonald, 1965), то все их разнообразие можно разделить на три группы.

К первой группе, которую следует назвать “кумулятивной”, относятся гипотезы, придерживающиеся моделей внутрикамерного зарождения хромита на кумулятивной стадии становления расслоенных комплексов. Они рассматривают образование слоя хромитов как результат аккумуляции кристаллов хромита, образующихся из-за кратковременного одноактного процесса понижения растворимости хромшпинелида в магме под действием того или иного фактора-триггера. В качестве таких факторов рассматривалось изменение окислительного режима (Ulmer, 1969; Cameron, Desborough, 1969), колебания давления (Cameron, 1977; Lipin, 1993), контаминация расплава компонентом повышенной кремнекислотности (Irvine, 1975). Но наибольшее распространение получила гипотеза смещения с более примитивным когенетичным расплавом дополнительных внедрений (Irvine, 1977). Основной проблемой этих гипотез является низкая пропорция хромшпинелида при кристаллизации хромит-силикатных котектик, и как следствие низкая продуктивность предложенных механизмов. В качестве аргумента против кумулятивных гипотез было отмечено (Eales, 2000), что магмы, которые образовали Главную и Верхнюю зоны Бушвелда не могли внести существенный вклад в баланс подстилающей Критической зоны по хрому. Предполагать, что Бушвелдский комплекс представлял проточную камеру (Cawthorn, Walraven, 1998) нет оснований, т.к. для сведения баланса необходим вынос на поверхность такого объема материала, который сопоставим с объемом всего комплекса. Поскольку лав такого состава и возраста обнаружено не было, эта модель пока остается бездоказательной.

В попытке преодолеть проблему малой продуктивности предлагаемых механизмов появилась вторая группа гипотез, которую можно назвать “суспензионной”. Принадлежащие к ней геологические модели (Eales, 2000; Eales, Costin, 2012; Maier, Barnes, 2008; Mondal, Mathez, 2007) предполагают дополнительные внедрения кристаллических суспензий, обогащенных хромитом, которые и формируют слои хромитов. С точки зрения рудогенеза хромитов они ничего не добавляют к решению проблемы, а только выводят образование хромита за пределы исследуемого объекта в гипотетическую область глубинного промежуточного очага.

Третья группа объединяет гипотезы образования хромитов *in situ* в результате перекристал-

лизации кумулятивных толщ (Nicholson, Mathez, 1991; Boudreau, 2008; O’Driscoll et al., 2010; Leuthold et al., 2015; Mathez, Kinzler, 2017). Эти модели, имея разный уровень физико-химического обоснования, объясняют генезис тонких хромититовых прослоев, мощностью первые миллиметры–сантиметры.

Работа А. Будро (2008) посвящена численной верификации геологической модели образования рифа Меренского в результате перекристаллизации первичных пород под воздействием водосоудержающей флюидной фазы (Nicholson, Mathez, 1991), сформулированной на основе полевых наблюдений и геохимико-минералогических исследований. Модельные расчеты хорошо воспроизвели наблюдаемые в разрезе рифа ассоциации пород (в том числе и хромититы) и подтвердили предполагаемую роль воды в его генезисе.

Ж. Леотольд с соавторами (2015) провели экспериментальную проверку идеи (O’Driscoll et al., 2010) о генезисе тонких хромититовых прослоев интрузива о. Рам. Блестящее экспериментальное исследование влияния вариаций состава на кристаллизацию шпинелида, путем добавления к пикриту троктолита и габбро. Опыты моделировали взаимодействие пикритового расплава дополнительного внедрения с троктолитовыми и габброидными кумулатами. Это исследование показало справедливость гипотезы O’Дрисколла с соавторами (2010) что хромититы интрузива о. Рам являются результатом перекристаллизации кумулатов под воздействием тепла и вещества дополнительных порций примитивной магмы. Кроме экспериментальных данных в исследовании широко привлекаются расчеты по программе MELTS (Ghiorso, Sack, 1995) в качестве симулятора дополнительных экспериментов. К сожалению авторы не приводят соответствия результатов расчетов экспериментам в численном выражении, а ограничиваются их сопоставлением на расположенных рядом графиках соотношений трехвалентных катионов в шпинелидах. Их анализ подтверждает наши выводы (Николаев и др., 2018а) о том, что программа MELTS при 1-атм расчетах систематически занижает содержания хрома и завышает содержания трехвалентного железа в составе модельной шпинели.

Обобщающая эти исследования статья (Mathez, Kinzler, 2017) в идейном плане является большим шагом вперед. Она интересна тем, что начинает широко использовать термин Ирвайна (1980) “инфильтрационный магматический метасоматоз”, хотя и не распространяет этот механизм далее рассмотренных проявлений. Авторы придерживаются точки зрения, что движущей силой процесса является тепловая, а не химическая энергия. Они противопоставляют изотермический метасоматоз метаморфических систем ситу-



ации с хромититами интрузива о. Рам, полагая, что композиционный градиент возникает из-за плавления, вызванного избыточным теплом в результате внедрения горячего пикритового расплава.

Физико-химический анализ реалистичности большинства обсуждаемых гипотез проводился в рамках диаграмм состояния гаплогабазальтовых систем. Только в четырех исследованиях (Boudreau, 2008; Eales, Costin, 2012; Leuthold et al., 2015; Naldrett et al., 2012) для их анализа было привлечено численное моделирование кристаллизации хромита в многокомпонентных системах с помощью программы MELTS. Ближе всего к предлагаемому нами подходу подошел Т. Налдретт с соавторами (Naldrett et al, 2012). Для многокомпонентного модельного состава В1 (Wilson, 2012) по программе MELTS ими были рассчитаны серии изоплет и изобар, описывающие топологию ликвидусной поверхности шпинелида. При этом исследовано влияние нескольких факторов (содержание хрома, давление, окислительный потенциал, активность кремнезема) на кристаллизацию хромита, показана низкая эффективность, а в некоторых случаях несостоятельность ряда ранее выдвинутых гипотез.

Главной проблемой всех предшествующих гипотез образования хромитов представляется их малая продуктивность, обусловленная низкими модалными пропорциями хромит – силикатных котектик. В том случае, если причиной кристаллизации хромита считать фактор, вызывающий его выделение во всем объеме камеры, то препятствием является отсутствие внятного механизма сепарации кристаллов хромита. Если триггером кристаллизации хромита являются дополнительные внедрения, то в силу ограниченности их объема, будет ограничен и объем вовлеченного в рудогенез магматического вещества. Кроме того, элемент случайности, который привносят в процесс образования хромитов предполагаемые дополнительные внедрения, в силу принципа Оккама менее предпочтителен по сравнению с регулярными гипотезами.

Предлагаемый нами механизм свободен от перечисленных ограничений. В рамках нашей гипотезы, процесс образования хромитов удалось уложить в закономерный самоорганизующийся процесс развития магматической камеры без привлечения “катастрофических” факторов.

Снимается проблема баланса Cr, т.к. в процесс вовлекается колоссальный объем рассеянного акцессорного хромита, который многократно превышает объем хромитов.

В противоположность ограниченному по объему и локальному по пространственному распространению характеру дополнительных внедрений, в процессе рудообразования участвует “океан” от-

жимающегося интеркумулятивного расплава, составляющего первые десятки процентов объема интрузии, и характеризующегося распределением по всему объему кумулятивной толщи.

Крупные хромитовые прослои характерны для внутренних частей расслоенных комплексов, что находит логичное объяснение не в процессах оползания кумулятивных толщ к центру камеры (Maier, Barnes, 2008), а в разной интенсивности и продолжительности рудогенерирующего процесса, который своего максимального развития должен достигать в областях с максимально продолжительной термической историей.

Говорить о полной обоснованности предлагаемого механизма на сегодня преждевременно. В пользу его реалистичности пока свидетельствует только пространственная связь хромитов с прослоями, обогащенными плагиоклазом или оливином. По нашему мнению, наиболее перспективным направлением приложения усилий является численное моделирование кристаллизации многокомпонентных расплавов, приближенных к реальным магмам с систематическим исследованием топологии ликвидуса хромшпинелида, которая позволит выявить факторы, влияющие на растворимость хромита, и обеспечивающие его перенос и новое концентрирование. Опыт моделирования состава В1 показывает, что факторы состава расплава не всегда работают монотонно. Дальнейшая верификация предлагаемого механизма, по-видимому, лежит на пути численного моделирования вариаций состава хромита в разрезах мощных хромитовых горизонтов крупных расслоенных комплексов.

А. Будро в своей новой монографии (Boudreau, 2019), вышедшей уже после завершения первой редакции статьи, обсуждает генезис хромитов и предлагает механизм инфильтрации расплава через кумулятивную толщу. Он предполагает образование хромитов в результате переработки инфильтрующимся расплавом протолитов норита и габбронорита. Для хромитов UG1 комплекса Бушвельд им были проведены балансовые расчеты по определению количества ортопироксена необходимого для образования хромита, содержащего 50 мас. %  $Cr_2O_3$ , которые показали пропорцию 50 : 1 в расчете на массу. С учетом более высокой плотности хромита, это означает что, для создания хромитового пласта мощностью 10 см потребуется растворение примерно 10 м ортопироксенита или примерно вдвое большую мощность норитового протолита. На наш взгляд такая модель требует нереальных масштабов выноса силикатного вещества. Кроме того, она сильно ограничивает пространственные масштабы переноса хрома в процессе инфильтрации, ограничиваясь ближним порядком.

## ВЫВОДЫ

Учитывая вышеизложенное, можно сформулировать следующие выводы:

В результате исследования свойств модели SPINMELT-2.0 было установлено, что при добавлении в расплав *fo*-, *fa*-, *an*- и *ab*-компонентов происходит увеличение температуры ликвидуса и соответственно уменьшение растворимости шпинелида в расплаве. Пироксеновые компоненты (*en*, *fs*, *di*) вызывают понижение температуры ликвидуса и повышение растворимости хромшпинелида.

Было показано, что даже в изотермических условиях при смене, вмещающей расплав среды (кристаллические каши застывающих интрузивов, рестины областей магмогенерации) будет происходить изменение состава расплава и, как следствие, изменение растворимости в нем хромита.

Идея Т.Н. Ирвайна об инфильтрационном магматическом метасоматозе распространена на рудогенез пластовых хромитов в стратиформных ультрамафит-мафитовых расслоенных комплексах. Предложен механизм формирования хромовых руд путем переноса и нового концентрирования хромшпинелида на посткумулясном этапе затвердевания расслоенных интрузивов. Он связан с интеркумулятивным расплавом, отжимающимся вверх при компактизации кумулятов. В зонах первичного кумулятивного накопления хромита происходит его экстракция в расплав, обогащенный пироксеновыми компонентами, с последующим его сбросом на геохимическом барьере при реакции этого расплава с кумулятивными горизонтами, обогащенными оливином и/или плагиоклазом. За счет потока инфильтрующегося расплава, обеспечивающего многократное повторение элементарных актов экстракции-сброса, может происходить накопление значительных объемов хромитов.

Предложенный механизм образования хромитов свободен от главных проблем существующих гипотез рудогенеза: их низкой продуктивности, необходимости привлечения случайных по своей природе дополнительных внедрений более примитивной магмы, проблемы баланса хрома между его содержанием в хромититах и возможной его концентрацией в магмах, образовавших верхние надрудные зоны ультрамафит-мафитовых комплексов. Процесс образования хромитов удалось уложить в рамки закономерного самоорганизующегося процесса развития магматической камеры без привлечения "катастрофических" факторов.

Авторы благодарят к.г.-м.н. О.И. Яковлева (ГЕОХИ РАН) за консультации по термодинамическим аспектам изложенной проблематики и рецензента д.г.-м.н. О.А. Луканина (ГЕОХИ РАН) за детальные редакционные замечания, позволившие улучшить текст рукописи.

Выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-17-10129).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ковалев О.Б., Ковалева И.О. (2014) Моделирование случайной упаковки насыпного слоя полидисперсных сферических частиц. *Прикладная механика и техническая физика* 55(4), 184-192.
- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР* 128(2), 383-386.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018а) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. I. Формулировка, калибровка и тестирование модели. *Геохимия* (1), 28-49.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2018) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel-Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: I. Model Formulation, Calibration, and Tests. *Geochem. Int.* 56(1), 24-45.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018б) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид-расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. II. Описание программы, топология модельной системы хромшпинелид-расплав и ее петрологические приложения. *Геохимия* (2), 135-146.
- Nikolaev G.S., Ariskin A.A., Barmina G.S. (2018) SPINMELT-2.0: Simulation of Spinel-Melt Equilibrium in Basaltic Systems under Pressures up to 15 Kbar: II. Description of the Program Package, the Topology of the Cr-spinel-Melt Model System, and Petrological Implications. *Geochem. Int.* 56(2), 125-135.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018в) Влияние петрогенных компонентов на топологию ликвидуса хромшпинелида (модель SPINMELT-2.0) и некоторые соображения о генезисе хромитов. *Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов: Тез. докл. международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика В.С. Соболева, Новосибирск, 9-14 июня 2018 г. Росс. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018, с. 42, ISBN 978-5-9909460-2-6.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018 г.) Некоторые соображения о генезисе хромитов на основе анализа влияния петрогенных компонентов расплава на топологию ликвидуса хромшпинелида (модель SPINMELT-2.0) *Девятнадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" Москва, 24-26 сентября, Борок, 28 сентября 2018 г., Материалы конференции*. М.: ИГЕМ РАН, 2018, С. 246-249.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2019) Численное моделирование влияния петрогенных компонентов на растворимость хромшпинелида в расплаве и возможный механизм образования хромитов. *ДАН* 487(1), 76-79.
- Френкель М.Я. (1995) Тепловая и химическая динамика дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 239 с.

- Boudreau A.E. (2008) Modeling the Merensky Reef, Bushveld Complex, Republic of South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 431-437.
- Boudreau, A. (2019). *Hydromagmatic Processes and Platinum-Group Element Deposits in Layered Intrusions*. Cambridge: Cambridge University Press, 275 p.
- Cameron E.N. (1977). Chromite in the central sector of the eastern Bushveld Complex, South Africa. *Amer. Mineral.* **62**, 1082-1096.
- Cameron E.N., Desborough G.A. (1969) Occurrence and characteristics of chromite deposits—eastern Bushveld Complex. *Econ Geol. Monogr.* **4**, 23-40.
- Cawthorn R.G., Wairaven F. (1998). Emplacement and crystallization time for the Bushveld Complex. *J. Petrol.* **39**(9), 1669-1687.
- Eales H.V. (2000) Implications of the chromium budget of the Western limb of the Bushveld complex. *South Afric. J. Geol.* **103**(2), 141-150.
- Eales H.V., Cawthorn R.G. (1996) The Bushveld Complex. In: Cawthorn R.G. (ed.), *Layered intrusions*. Elsevier Science B.V., 181-229.
- Eales H.V., Costin G. (2012) Crustally contaminated komatiite: Primary source of the chromitites and Marginal, Lower, and Critical zone magmas in a Staging Chamber Beneath the Bushveld Complex. *Econ. Geol.* **107**, 645- 665
- Ghiorso M.S., Sack R.O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic process IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197-212.
- Hatton C.J., von Gruenewaldt G. (1987) The geological setting and petrogenesis of the Bushveld Chromitite layers. In: Stowe C.W. (ed.), *Evolution of Chromium Ore Field*. New York.: Van Nostrand-Reinhold, 109-143.
- Hulbert L.J., von Gruenewaldt G. (1985) Textural and Compositional Features of Chromite in the Lower and Critical Zones of the Bushveld Complex South of Potgietersrus. *Econ. Geol.* **80**, 872-895.
- Irvine T. N. (1975) Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions – II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 991-1020.
- Irvine T.N. (1977) Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions: A new interpretation. *Geology* **5**, 273-277.
- Irvine T.N. (1980) Infiltration Metasomatism Accumulate Growth and Double-Diffusive Fractional Crystallization in the Muskox Intrusion and Other Layered Intrusions. In: Hargraves R.B. (ed.), *Physics of Magmatic Processes*, Princeton: Princeton University Press, 325-383.
- Latypov R., Chistyakova S., McIntosh R., Scogings A. (2018) Geochemical evidence for in situ growth of LG6 chromitite from the compositionally stratified magma in the Bushveld chamber. *13th International Platinum Symposium 30 June–6 July 2018 The Ranch Hotel, Polokwane, South Africa, Abstracts*, 103-104.
- Lipin B.R. (1993). Pressure increases in the formation of chromite seams and the development of the ultramafic series in the Stillwater complex, Montana. *J. Petrol.* **34**, 955-976.
- Leuthold J., Blundy J.D., Brooker R.A. (2015) Experimental petrology constraints on the recycling of mafic cumulate: a focus on Cr-spinel from the Rum Eastern Layered Intrusion, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**, #12.
- Maier W., Barnes S.-J. (2008) Platinum-group elements in the UG1 and UG2 chromitites, and the Bastard reef, at Impala platinum mine, western Bushveld Complex, South Africa: Evidence for late magmatic cumulate instability and reef constitution. *South. Afric. J. Geol.* **111**, 159-176.
- Mathez E.A., Kinzler R.J. (2017) Metasomatic chromitite seams in the Bushveld and Rum layered intrusions. *Elements* **13**(6), 397-402, <https://doi.org/10.2138/gselements.13.6.397>
- McDonald J.A. (1965) Liquid immiscibility as one factor in chromitite seam formation in the Bushveld Igneous Complex. *Econ. Geol. Bull. Soc.* **60**, 1674-1685.
- McIntosh R. (2017) Petrogenesis of the LG-6 chromitite at Ruighoek mine, western limb of the Bushveld Complex, South Africa. *A Dissertation ... of Master of Science (Geology)*. University of the Witwatersrand, Johannesburg School of Geosciences. (<http://wiredspace.wits.ac.za/handle/10539/24026>).
- Mondal S.K., Mathez E.A. (2007) Origin of the UG2 chromitite layer, Bushveld complex. *J. Petrol.* **48**(3), 495-510.
- Naldrett A.J., Wilson A., Kinnaird J., Yudovskaya M., Chunnett G. (2012) The origin of chromitites and related PGE mineralization in the Bushveld Complex: new mineralogical and petrological constraints. *Min. Deposita* **47**, 209-232.
- Nicholson D.M., Mathez E.A. (1991) Petrogenesis of the Merensky Reef in the Rustenburg section of the Bushveld Complex. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 293-309.
- Nielsen R.L., Dungan M.A. (1983) Low-pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **84**, 310-326.
- O'Driscoll B., Emeleus C.H., Donaldson C.H., Daly J.S. (2010) Cr-spinel seam petrogenesis in the Rum layered suite, NW Scotland: Cumulate assimilation and in situ crystallization in a deforming crystal mush. *J. Petrol.* **51**(6), 1171-1201, <https://doi.org/10.1093/petrology/egq013>
- Sack R.O. (1982) Spinels as petrogenetic indicators: Activity-composition relations at low pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.* **79**, 169-186.
- Ulmer G.C. (1969) Experimental investigations of chromite spinels. *Econ Geol Monogr.* **4**, 114-131.
- Wilson A.H. (2012) A chill sequence to the Bushveld complex: Insight into the first stage of emplacement and implications for the parental magmas. *J. Petrol.* **53**(6), 1123-1168.