

Тема занятий (лекции № 6-8):

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ

Лекция № 8:

**Принципы расчета простых фазовых
диаграмм как основа ЭВМ-моделирования
кристаллизации магм**

Программа КОМАГМАТ

СУЩЕСТВО ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

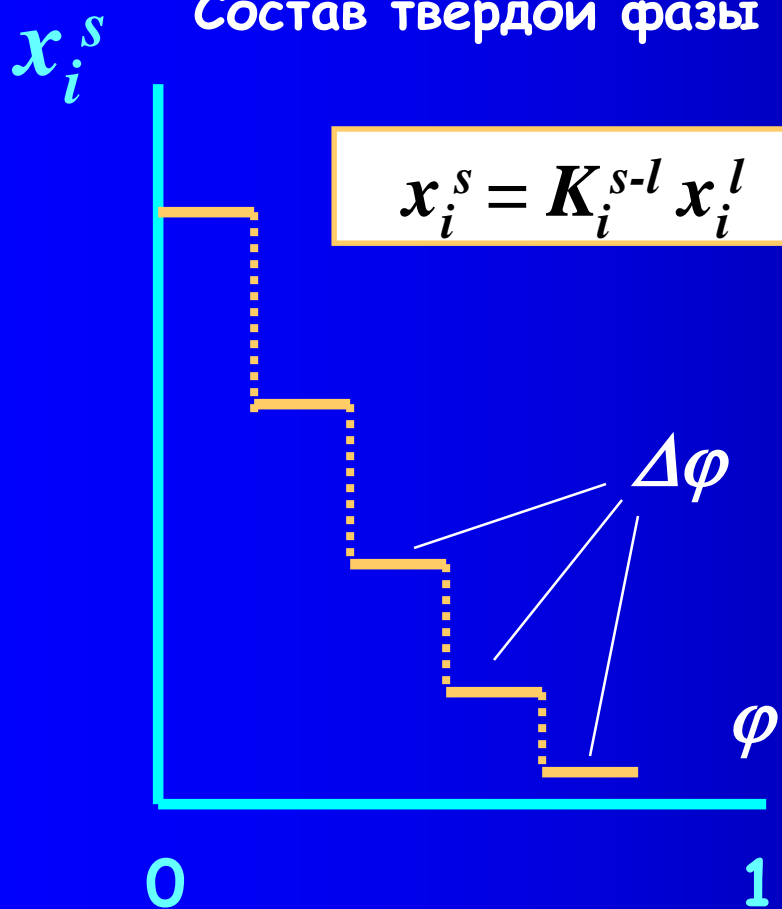
$$dx_i^l = (x_i^l - x_i^s) d\varphi / (1 - \varphi)$$

Замена бесконечно малых
приращений конечными

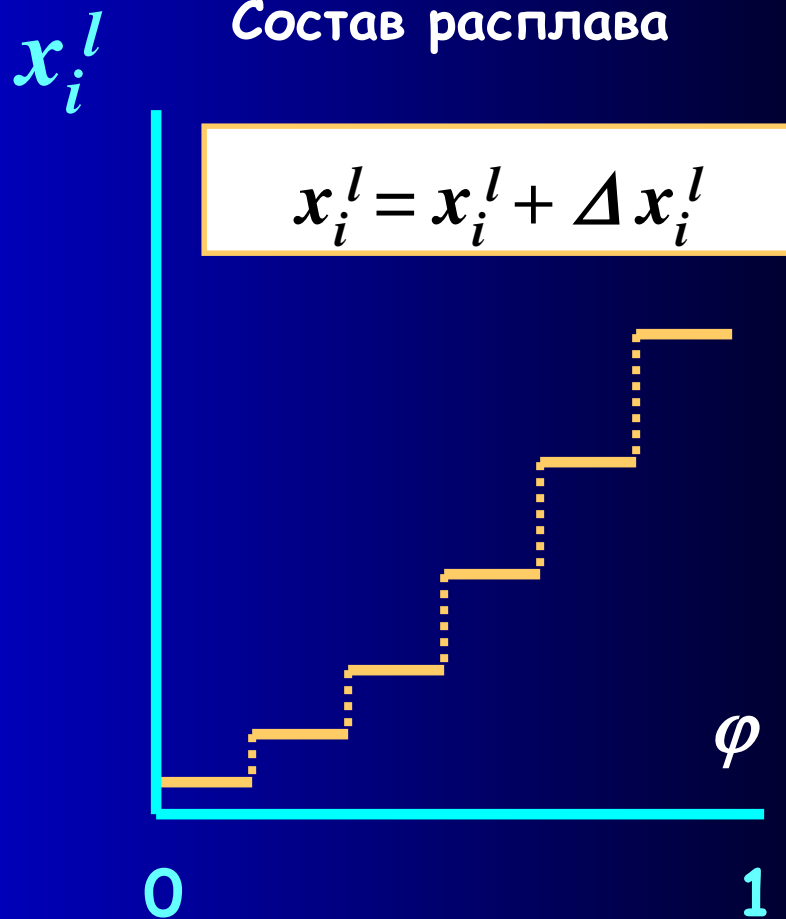
$$\Delta x_i^l = (x_i^l - x_i^s) \Delta \varphi / (1 - \varphi)$$

Принцип построения конечно-разностных схем

x_i^s Состав твердой фазы



x_i^l Состав расплава



$$\Delta x_i^l = (x_i^l - x_i^s) \Delta \varphi / (1 - \varphi)$$

ЧТО НЕОБХОДИМО ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ЧИСЛЕННЫХ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ?

ЭМПИРИЧЕСКИЙ БАЗИС:

эксперименты по плавлению синтетических и природных систем

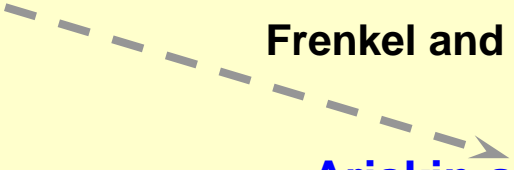


При известном составе исходного расплава необходимо “научить систему” определять:

- (1) *Первый кристаллизующийся минерал (включая его состав),*
- (2) *Последовательность выделения котектических минералов (включая их пропорции),*
- (3) *Температуры равновесия для каждой ассоциации минералов.*

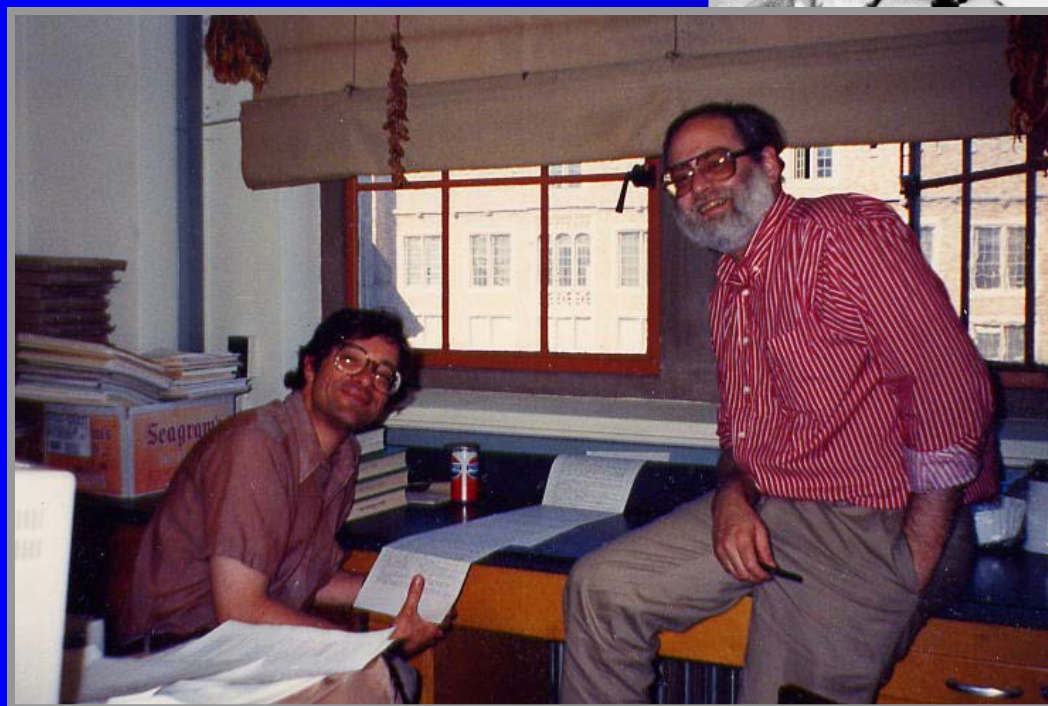
Для решения этих задач используют три подхода:

- (1) Формальная математическая обработка экспериментальных данных по методу МНК,
- (2) Расчет равновесий многофазных систем при помощи коэффициентов распределения и закона действующих масс – *программа ПЕТРОЛОГ.*
- (3) Построение термодинамически последовательных моделей кристаллизующихся магм – *программы MELTS и КОМАГМАТ.*

Термодинамически последовательные модели кристаллизации магм

<i>ПРОГРАММЫ</i>	<i>ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ</i>
THOLEMAG ↓ COMAGMAT	Ariskin and Frenkel, 1982;  Frenkel and Ariskin, 1984, 1985; Ariskin et al., 1993; Ariskin and Barmina, 2004
MELTS	Ghiorso and Carmichael, 1985;  Ghiorso and Sack, 1995; Ghiorso, 1997
<i>No name</i>	Weaver and Langmuir, 1990;  Langmuir et al., 1992
<i>No name</i>	Camur and Kilinc, 1995

М.Я.Френкель и
А.А.Арискин:
авторы модели
КОМАГМАТ (COMAGMAT)
(ГЕОХИ РАН, 1978)



Марк Гиорсоу (слева)
и Ричард Сэк:
Авторы модели **MELTS**
(Вашингтонский университет,
Сиэтл, 1991)

Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt

Alexei A. Ariskin *

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin st. 19, Moscow, 117975, Russian Federation

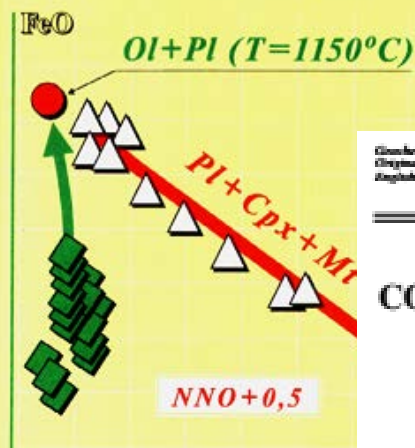
Received 21 September 1998; accepted 15 October 1998

Abstract

A new version of COMAGMAT-3.5 model designed for computation of basaltic magmas at low to high pressures is presented. The ability to calculate more accurately the crystallization of magnetite effect of oxygen fugacity on basalt magma fractionation trends. Model is discussed based on its thermodynamical and empirical basis, in COMAGMAT-3.5 a set of phase equilibria calculations (called cumulative rocks from the Marginal Border Series of the Skarn (1165–1100°C) and trapped melt composition supposed to be equal

А.А.Арискин, Г.С.Бармина

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ при кристаллизации базальтовых магм



Geochemistry International, Vol. 41, Suppl. 1, 2004, pp. 116–117.
Original Russian Text Copyright © 2004 by Alexei Ariskin.
English Translation Copyright © 2004 by IAGLR "Geochemistry International" (Moscow).

COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications

A. A. Ariskin and G. S. Barmina

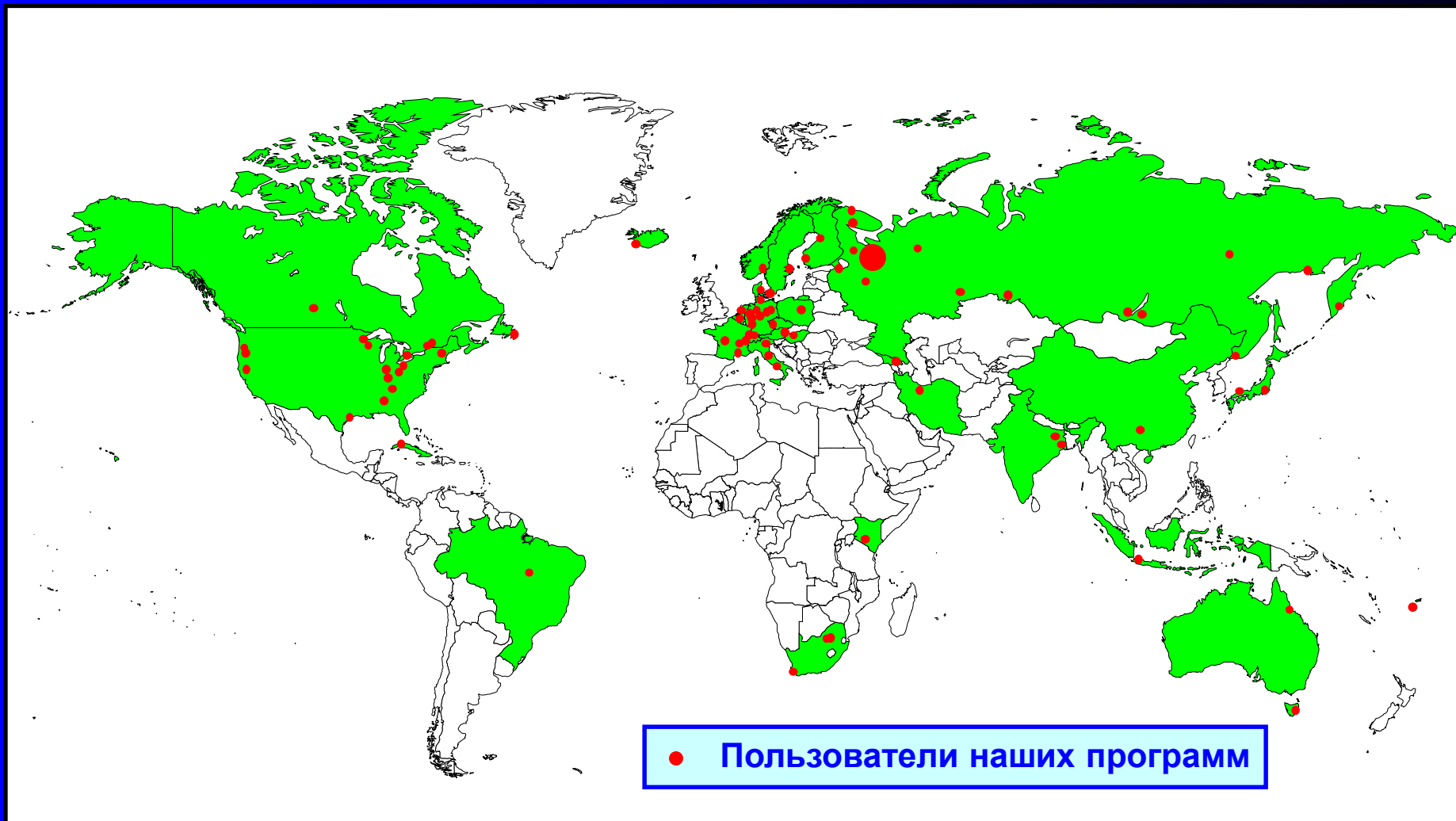
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygin St. 19, Moscow, 119991 Russia

Received April 10, 2003

Abstract—This publication summarizes the results of petrologic studies aimed at the development and application of computer models simulating equilibrium and fractional crystallization in igneous systems of mafic to intermediate composition. The empiric and thermodynamic basis for the mineral-melt equilibria calculations is given in detail, including descriptions of the algorithm used in the COMAGMAT program to simulate both perfect and partial magma fractionation. New techniques are presented for the genetic interpretation of igneous

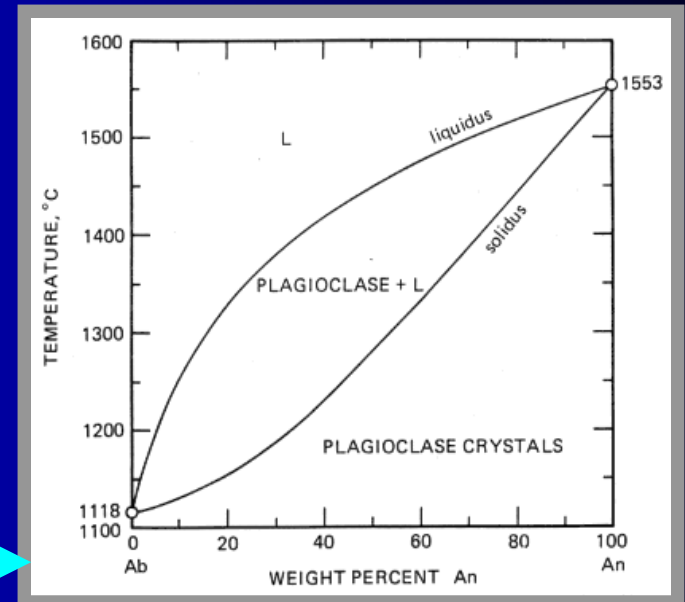
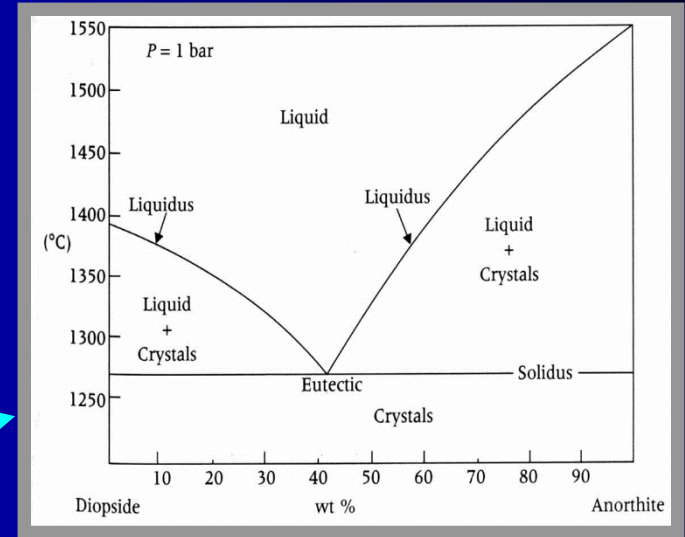
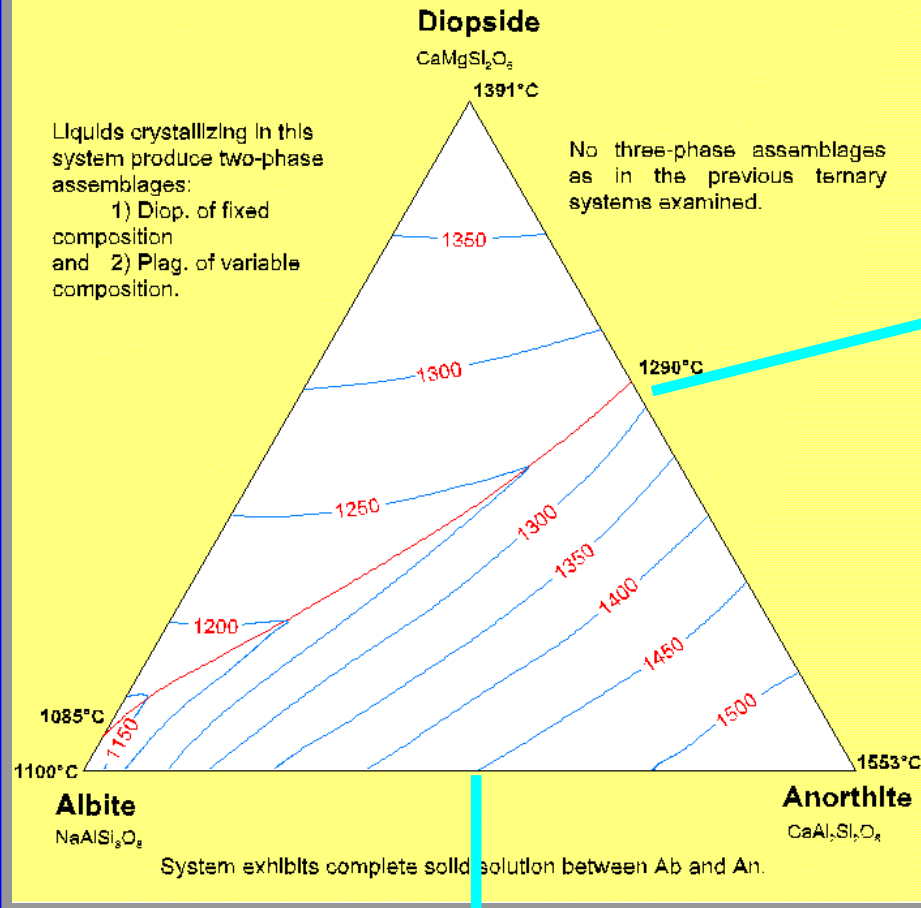
ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПРО КОМАГМАТ

КАРТА РАСПРОСТРАНЕНИЯ МОДЕЛИ КОМАГМАТ (к 2000 году)



Термодинамическая трактовка системы Di-Ab-An

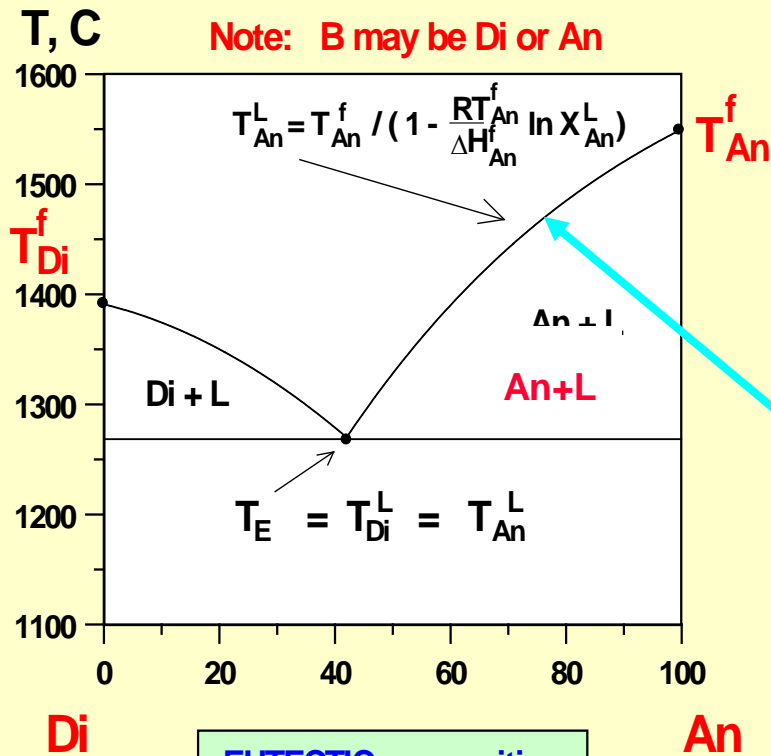
Diopside - Albite - Anorthite System



ОПИСАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ DI-AN

SCHROEDER's Equation

$$\ln X_B^L = \frac{\Delta H_B^f}{R} \left(\frac{1}{T_B^f} - \frac{1}{T_B^L} \right)$$



EUTECTIC composition

$$X_{Di}^L + X_{An}^L = 1$$

УРАВНЕНИЕ ШРЕДЕРА:

X_B^L - содержание *Di* и *An* в расплаве,

ΔH_B^f - мольные теплоты плавления чистого *Di* и *An*,

T_B^f - температуры плавления ЭТИХ КОМПОНЕНТОВ;

R - газовая постоянная.

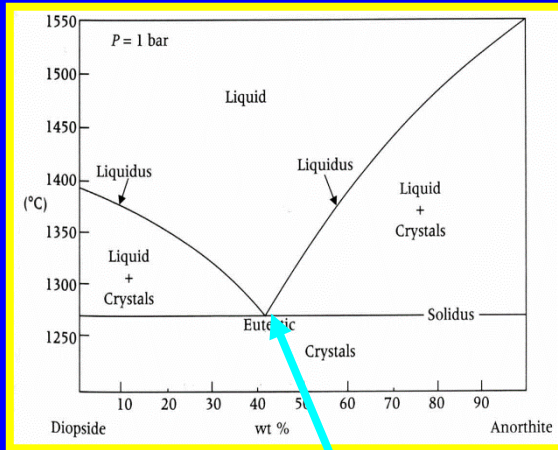
Значение T_B^L представляет температуру ликвидусных кривых для *Di* или *An*:

$$T_{An}^L = \text{Func} (X_{An}^L, \Delta H_{An}^f, T_{An}^f)$$

$$T_{Di}^L = \text{Func} (X_{Di}^L, \Delta H_{Di}^f, T_{Di}^f)$$

Описание эвтектической системы Di-An

Температуры ликвидуса:



$$T_{An}^L = T_{An}^{плав} / [1 - (RT_{An}^{плав} / \Delta H_{An}^{плав}) \ln X_{An}^L]$$

$$T_{Di}^L = T_{Di}^{плав} / [1 - (R T_{Di}^{плав} / \Delta H_{Di}^{плав}) \ln X_{Di}^L]$$

Пересечению двух этих температурных линий отвечает равенство температур кристаллизации *Di* и *An* в эвтектической точке:

$$T_{An}^L = T_{Di}^L$$

Если к этому равенству добавить условие баланса масс в расплаве, содержащем только *Di* и *An*:

$$X_{An}^L + X_{Di}^L = 1$$

можно решить систему относительно $X_{An}^L = 1 - X_{Di}^L$

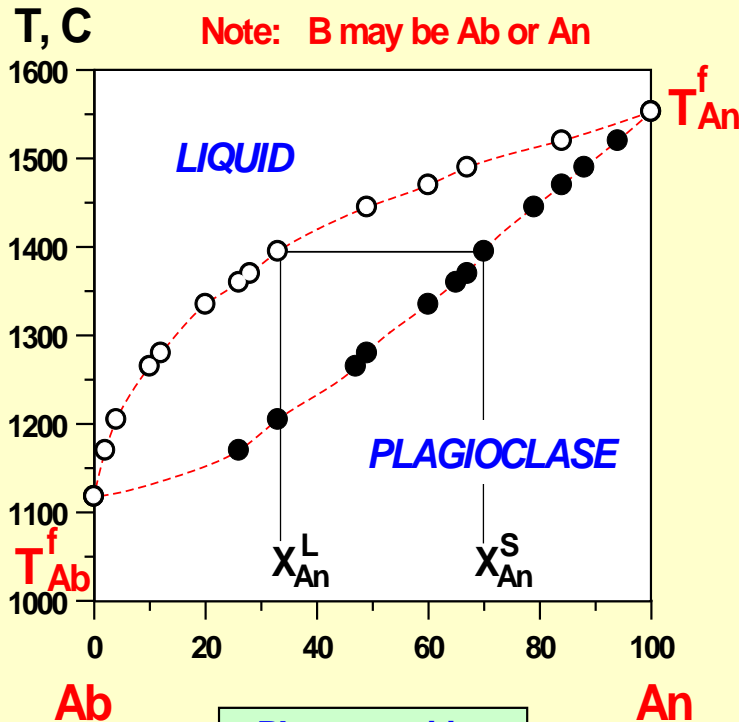
или $X_{Di}^L = 1 - X_{An}^L$

ОПИСАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ AB-AN

VAN-LAAR's Equation

$$\ln \frac{X_B^L}{X_B^S} = \frac{\Delta H_B^f}{R} \left(\frac{1}{T_B^f} - \frac{1}{T_B^L} \right)$$

Note: B may be Ab or An



PL composition

$$X_{Ab}^{Pl} + X_{An}^{Pl} = 1$$

УРАВНЕНИЕ ВАН-ЛААРА:

X_B^L - содержание *Ab* и *An* в расплаве,

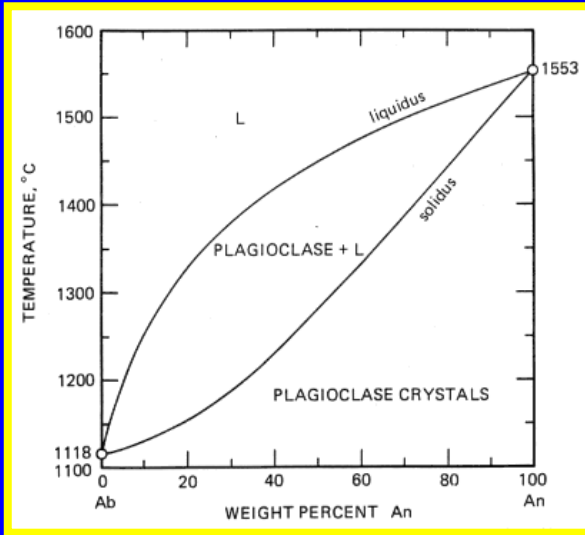
X_B^S - содержание *Ab* и *An* в плагиоклазе,

ΔH_B^f мольные теплоты плавления чистого *Ab* и *An*,

T_B^f - температуры плавления ЭТИХ КОМПОНЕНТОВ.

$X_B^L / X_B^S = K$ – константа равновесия, характеризующая распределение *Ab* или *An* между расплавом и кристаллами плагиоклаза

Описание бинарной системы с твердыми растворами $Ab-An$



Температуры ликвидуса:

$$T_{An}^L = T_{An}^{плав} / [1 - (RT_{An}^{плав} / \Delta H_{An}^{плав}) \ln K_{An}]$$

$$T_{Ab}^L = T_{Ab}^{плав} / [1 - (RT_{Ab}^{плав} / \Delta H_{Ab}^{плав}) \ln K_{Ab}]$$

Пересечение двух этих температурных кривых отвечает равенство температур кристаллизации Ab и An на линии ликвидуса плагиоклаза:

$$K_{An} = (X_{An}^L / X_{An}^{Pl})$$

$$K_{Ab} = (X_{Ab}^L / X_{Ab}^{Pl})$$

$$T_{An}^L = T_{Ab}^L$$

Если к этому равенству добавить условие баланса масс в расплаве и Pl , содержащим только Ab и An :

$$X_{An}^L + X_{Ab}^L = 1, X_{An}^{Pl} + X_{Ab}^{Pl} = 1$$

можно решить систему относительно $X_{An}^L = 1 - X_{Ab}^L$

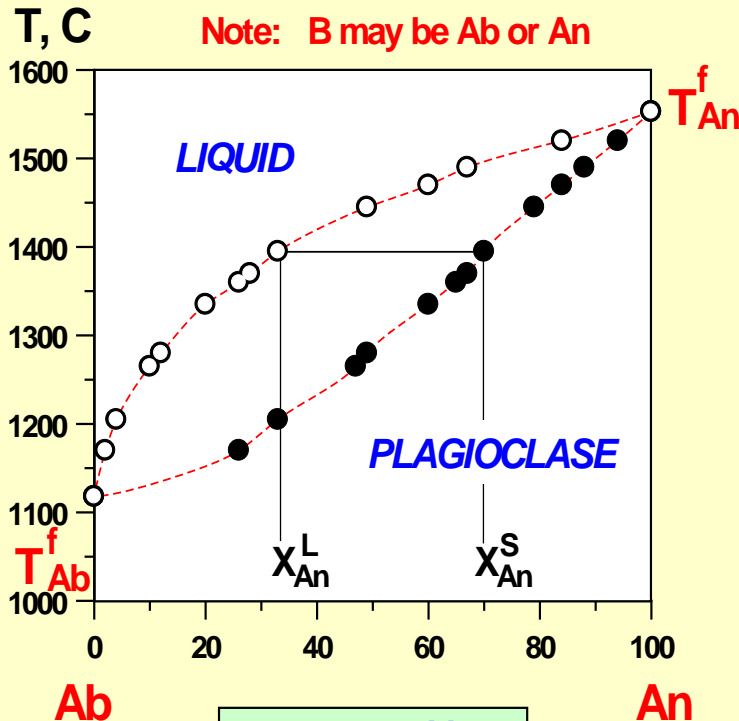
или $X_{Ab}^L = 1 - X_{An}^L$ и состава Pl .

ОПИСАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ AB-AN

VAN-LAAR's Equation

$$\ln \frac{X_B^L}{X_B^S} = \frac{\Delta H_B^f}{R} \left(\frac{1}{T_B^f} - \frac{1}{T_B^L} \right)$$

Note: B may be Ab or An



PL composition

$$X_{Ab}^{Pl} + X_{An}^{Pl} = 1$$

УРАВНЕНИЕ ВАН-ЛААРА:

X_B^L - содержание Ab и An в расплаве,

X_B^S - содержание Ab и An в плагиоклазе,

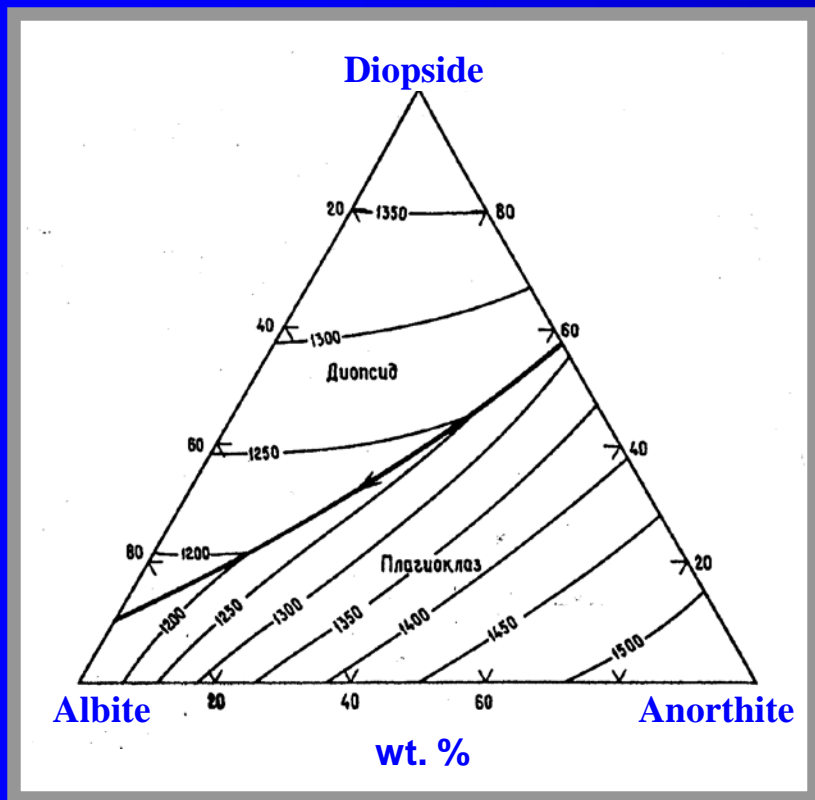
ΔH_B^f мольные теплоты плавления чистого Ab и An,

T_B^f - температуры плавления ЭТИХ КОМПОНЕНТОВ.

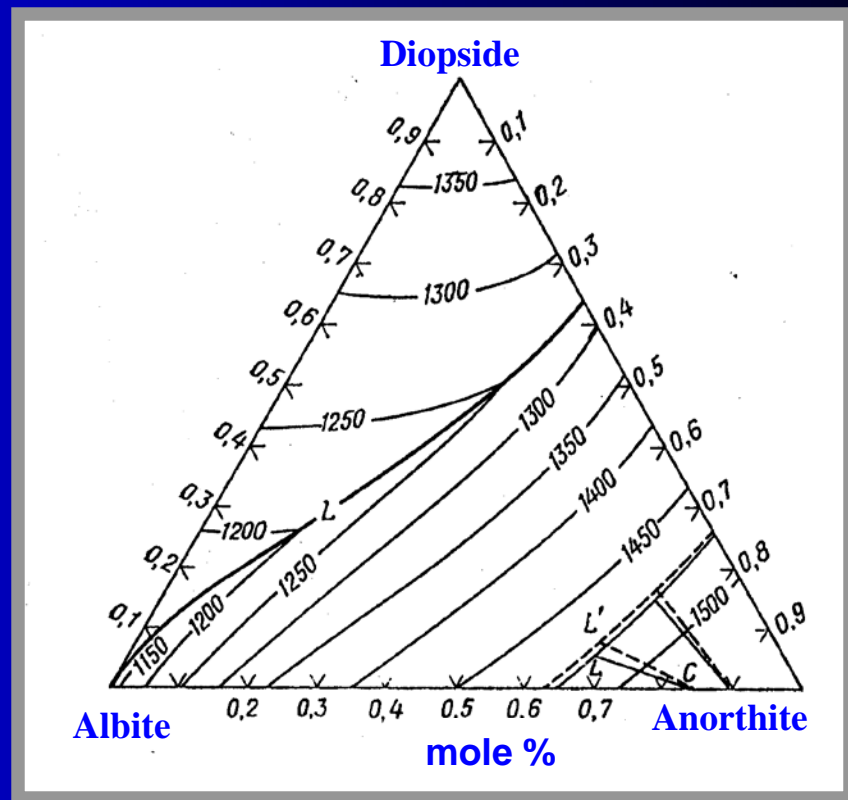
$X_B^L / X_B^S = K$ – константа равновесия, характеризующая распределение Ab или An между расплавом и кристаллами плагиоклаза

ПРИМЕР РАСЧЕТА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ DI-AB-AN

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ



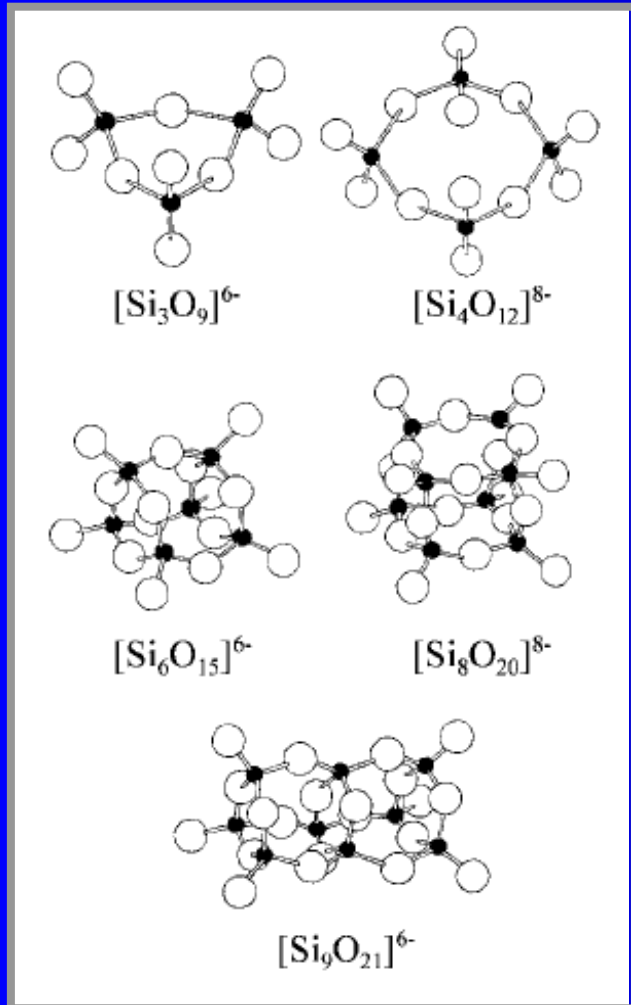
РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ



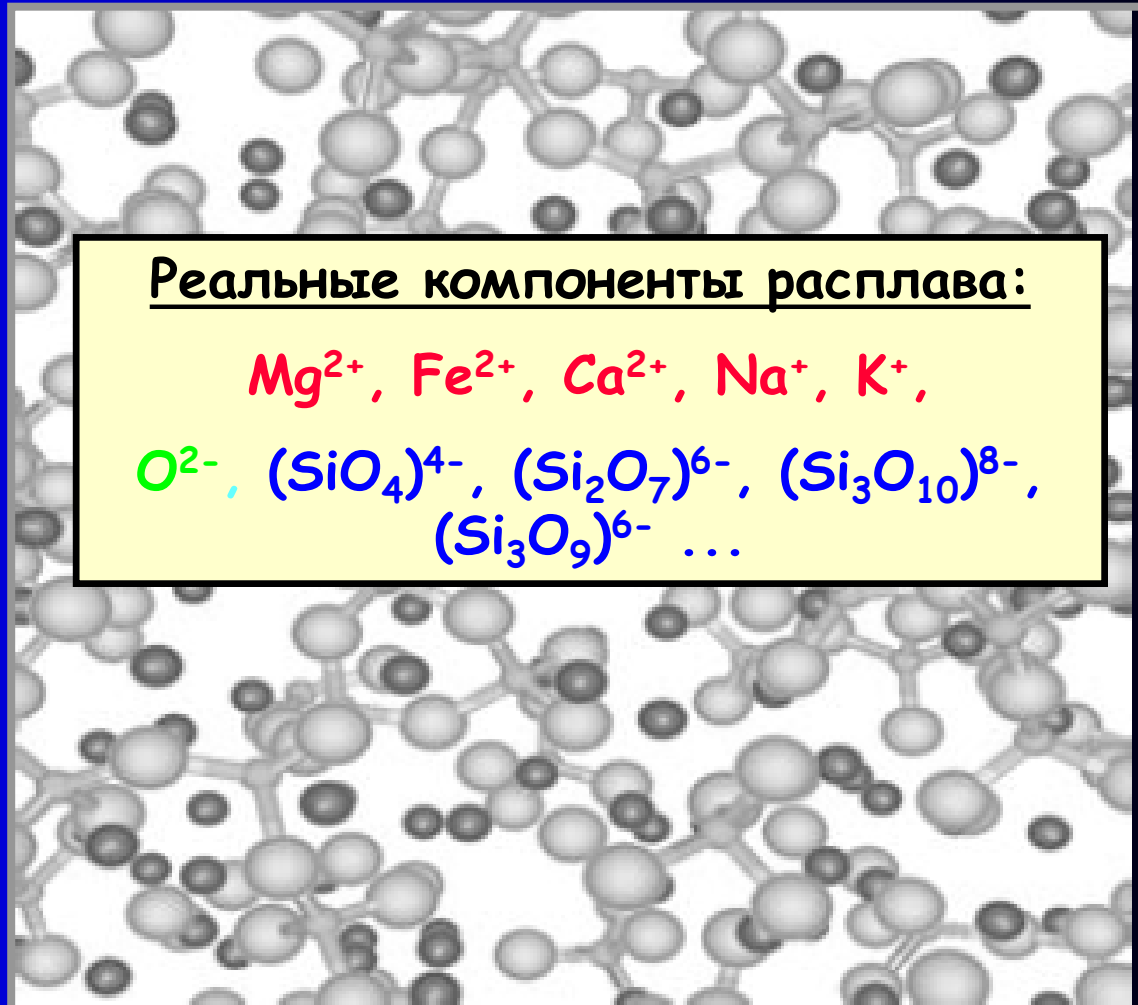
Параметры расчетов: $T_{Di}^f = 1663 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_{An}^f = 1823 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_{Ab}^f = 1370 \text{ }^\circ\text{K}$

$\Delta H_{Di}^f = 23 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H_{An}^f = 29 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H_{Ab}^f = 13 \text{ ккал/моль}$

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСТПЛАВОВ

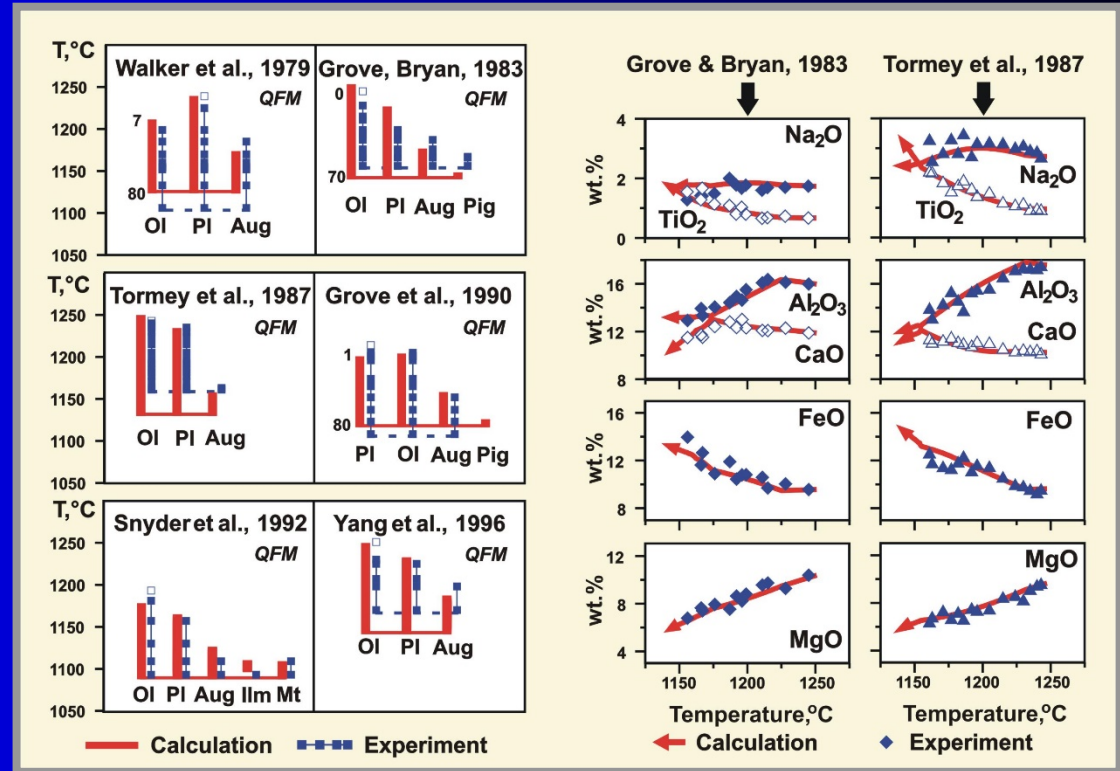
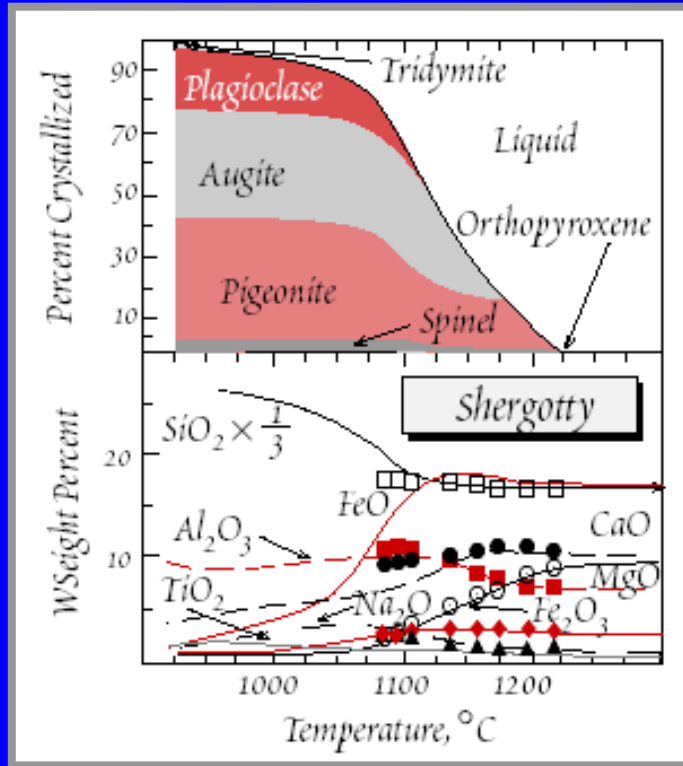


Простейшие кольца
(Вокрис, 1955)



Фрагмент структуры K_2SiO_3 при 2000 К
(O - крупные и Si - мелкие белые шары,
K - темные шарики)

ПРОБЛЕМА ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ РАСТПЛАВА



MELTS (Ghiorso, 1997)

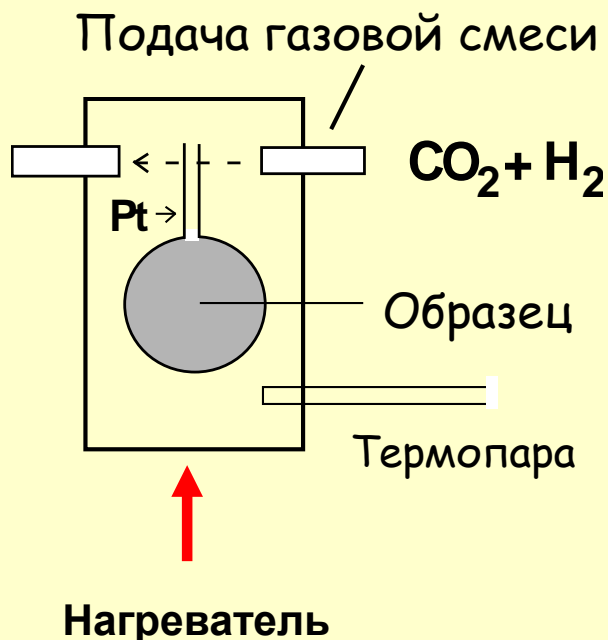
Компоненты расплава:
 SiO_2 , Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 ,
 CaSiO_3 , Na_2SiO_3 ,
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.

КОМАГМАТ (Ariskin et al., 1993)

Компоненты расплава:
 SiO_2 , $\text{AlO}_{1.5}$, MgO , CaO , NaAlO_2
 и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ("метод петли")

Схема проведения опытов

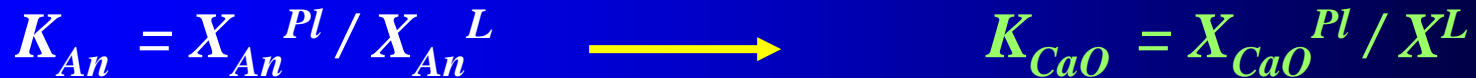


Плавление коматиитового базальта в условиях буфера QFM

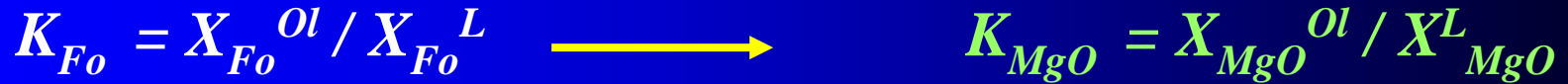
Оливин (OL)	1349	24.0	LQ					
	1339	25.0	LQ	OL				
	1328	40.0	LQ	OL	SP			
	1320	24.0	LQ	OL	SP			
	1311	25.0	LQ	OL	SP			
	1300	23.0	LQ	OL	SP			
Расплав (LQ)	1291	25.0	LQ	OL	SP			
	1279	25.0	LQ	OL	SP			
	1270	24.0	LQ	OL	SP			
	1260	30.0	LQ	OL	SP			
	1251	23.0	LQ	OL	SP			
	1240	25.0	LQ	OL	SP			
Шпинель (SP)	1231	24.0	LQ	OL	SP			
	1221	24.0	LQ	OL	SP			
	1212	68.0	LQ	OL	SP			
	1200	70.0	LQ	OL	SP			
	1190	72.0	LQ	OL	SP			
	Плагиоклаз (PL)	1180	119.0	LQ	OL	SP	PL	
1171		117.0	LQ	OL	SP	PL	AU	
1160		186.0	LQ	OL	SP	PL	AU	
1149		189.0	LQ	OL	SP	PL	AU	PG
1149		263.0	LQ	OL	SP	PL	AU	PG

ОТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ К ЭМПИРИЧЕСКИМ ГЕОТЕРМОМЕТРАМ В ФОРМЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛ - РАСТПЛАВ

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПЛАГИОКЛАЗ - РАСПЛАВ



КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИН - РАСПЛАВ



Форма геотермометров:

$$\ln K = A / T + B + C,$$

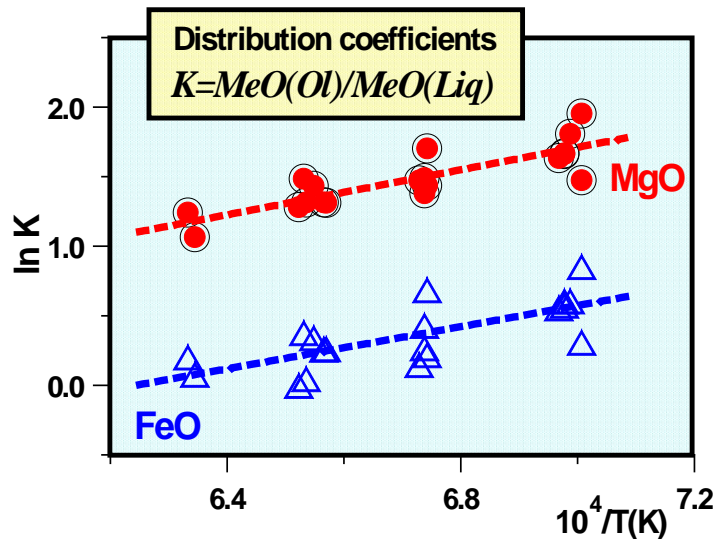
А, В, и С – эмпирически калиброванные константы,

Т – температура равновесия

Константы такого вида используются для калибровки эмпирических уравнений, получивших название **геотермометров** минерал - расплав.

ПЕРВЫЕ ГЕОТЕРМЕТРЫ ОЛИВИН - РАСТПЛАВ (Roeder & Emslie, 1970 и Roeder, 1974)

OLIVINE - MELT EQUILIBRIUM
processing experimental data
on MgO and FeO (Roeder, 1974)



OL - MELT GEOTHERMOMETERS:

$$\ln K(\text{MgO}) = 8086/T - 3.94$$

$$\ln K(\text{FeO}) = 7591/T - 4.74$$

$$K_{\text{MgO}}^{\text{OL}} = \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{OL}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{L}}}, K_{\text{FeO}}^{\text{OL}} = \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{OL}}}{X_{\text{FeO}}^{\text{L}}}$$

↓

$$\ln K_{\text{MgO}}^{\text{OL}} = A_1 / T + B_1$$

$$\ln K_{\text{FeO}}^{\text{OL}} = A_2 / T + B_2$$

↓

$$X_{\text{MgO}}^{\text{OL}} = X_{\text{MgO}}^{\text{L}} \exp(A_1 / T + B_1)$$

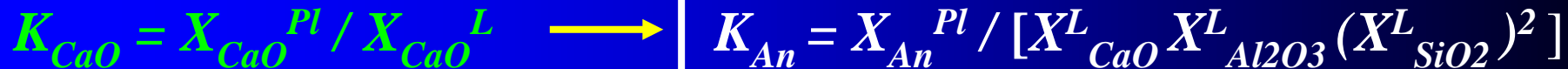
$$X_{\text{FeO}}^{\text{OL}} = X_{\text{FeO}}^{\text{L}} \exp(A_2 / T + B_2)$$

$$X_{\text{MgO}}^{\text{OL}} + X_{\text{FeO}}^{\text{OL}} = 0.667$$

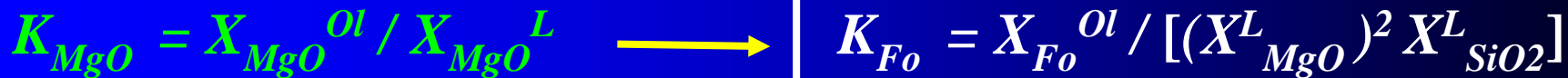
ИТОГ: $T_{\text{OL}} = f$ (состава расплава)

ОТ ПРОСТЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ К СЛОЖНЫМ

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПЛАГИОКЛАЗ - РАСПЛАВ



КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИН - РАСПЛАВ



Форма сохраняется:

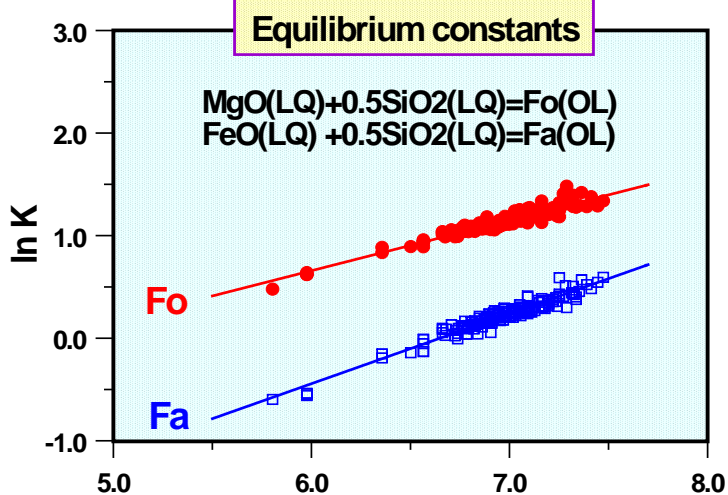
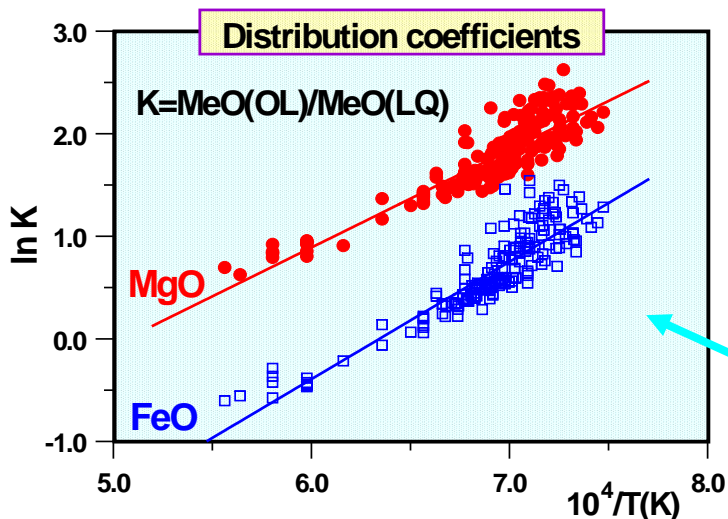
$\ln K = A / T + B + C,$

но меняется смысл
константы распределения !

K – константа равновесия химической реакции, которая описывает кристаллизацию минералообразующих компонентов из расплава.

ПРИМЕРЫ НОВЫХ ОЛИВИНОВЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ

OLIVINE - MELT EQUILIBRIUM



Здесь вновь используются результаты обработки массива экспериментальных данных, включающих составы оливина и расплава, равновесных при данной температуре.

Сначала они использованы для расчета молярных коэффициентов распределения.

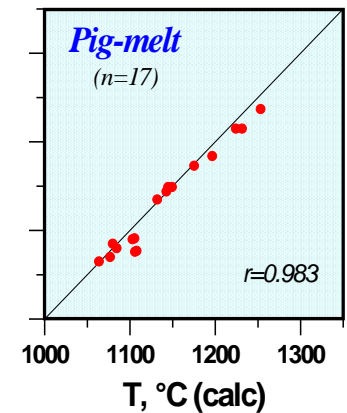
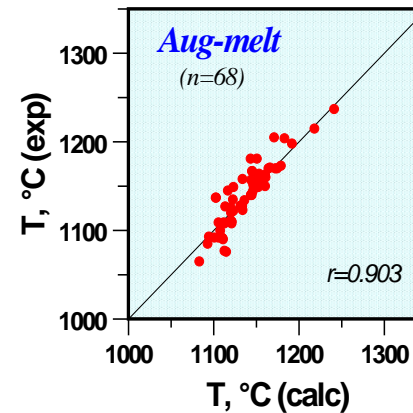
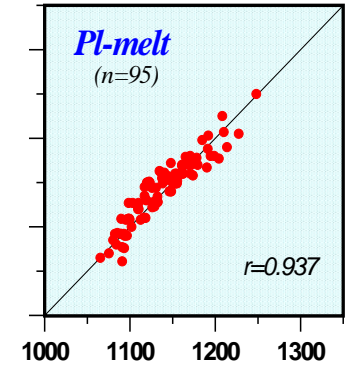
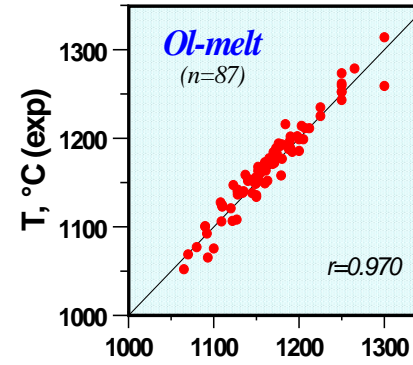
Затем логарифмы этих значений представлены как функция обратной температуры $1/T$.

Нижний график представляет результаты таких построений для термодинамических констант равновесия оливин – расплав.

ГЛАВНЫЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ МИНЕРАЛ - РАСТПЛАВ, использованные при разработке модели КОМАГМАТ

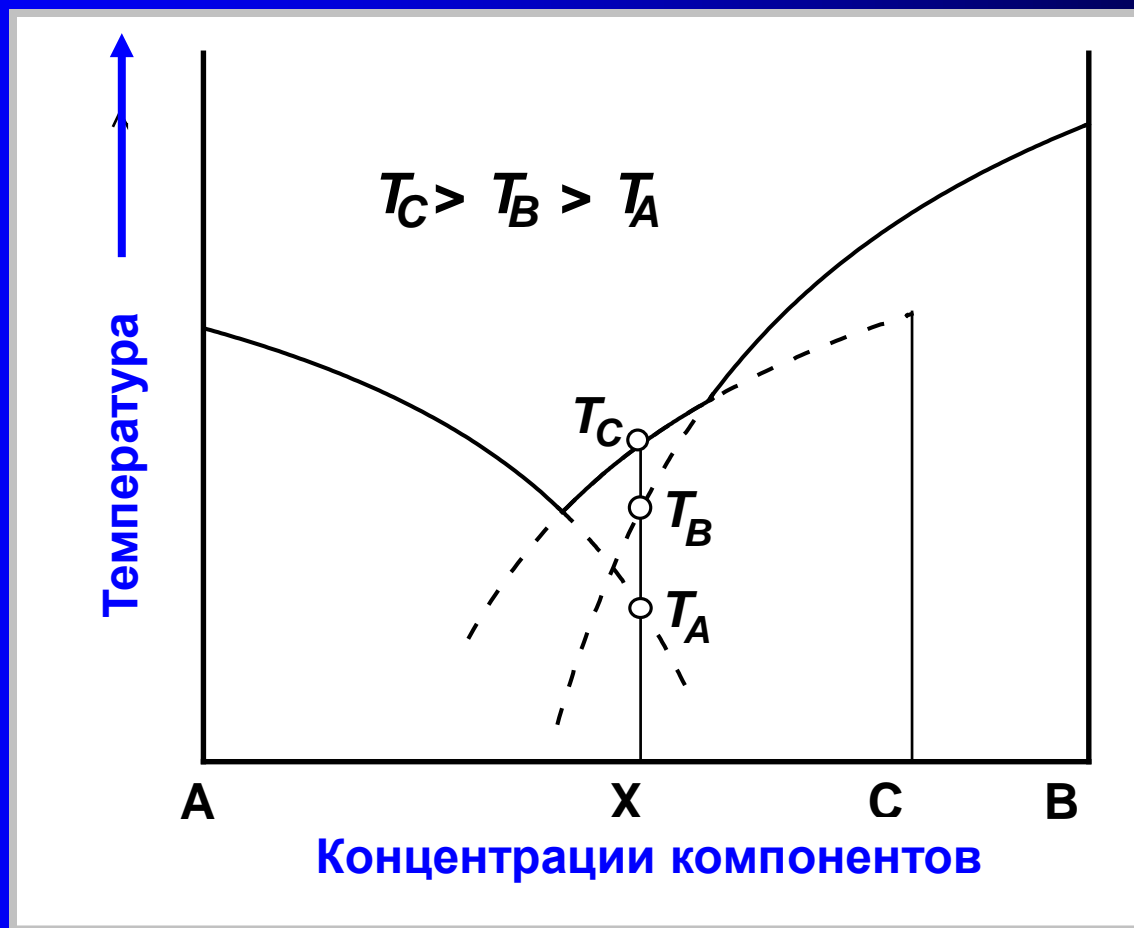
Mineral	Comp	Calibrated equations	<i>n</i>	Ref
<i>Ol</i>	<i>Fo</i>	$\ln K = 5543 / T - 2.32 + 0.210 \ln (\text{Al}/\text{Si})$	67	Ariskin et al., 1993
	<i>Fa</i>	$\ln K = 6547 / T - 4.22 + 0.084 \ln (\text{Al}/\text{Si})$		
<i>Pl</i>	<i>An</i>	$\ln K = 10641 / T - 1.32 + 0.369 \ln R$	58	Ariskin & Barmina, 1990
	<i>Ab</i>	$\ln K = 11683 / T - 6.16 - 0.119 \ln R$		
<i>Aug</i>	<i>En</i>	$\ln K = 8521 / T - 5.16$	25	Ariskin et al., 1987
	<i>Fs</i>	$\ln K = 13535 / T - 9.87$		
	<i>Wo</i>	$\ln K = 2408 / T - 1.24$		
	AlO _{1.5}	$D = 0.20$		
<i>Pig</i>	<i>En</i>	$\ln K = 8502 / T - 4.74$	18	Ariskin et al., 1987
	<i>Fs</i>	$\ln K = 5865 / T - 4.04$		
	<i>Wo</i>	$\ln K = 4371 / T - 4.02$		
	AlO _{1.5}	$D = 0.10$		
<i>Opx</i>	<i>En</i>	$\ln K = 7208 / T - 3.71$	39	[Bolikhovskaya et al., 1996]
	<i>Fs</i>	$\ln K = 6386 / T - 4.39$		
	<i>Wo</i>	$\ln K = 11950 / T - 10.40$		
	AlO _{1.5}	$D = 0.10$		

Notes. $R = \ln [(\text{Na} + \text{K}) \text{Al} / \text{Si}^2]$.



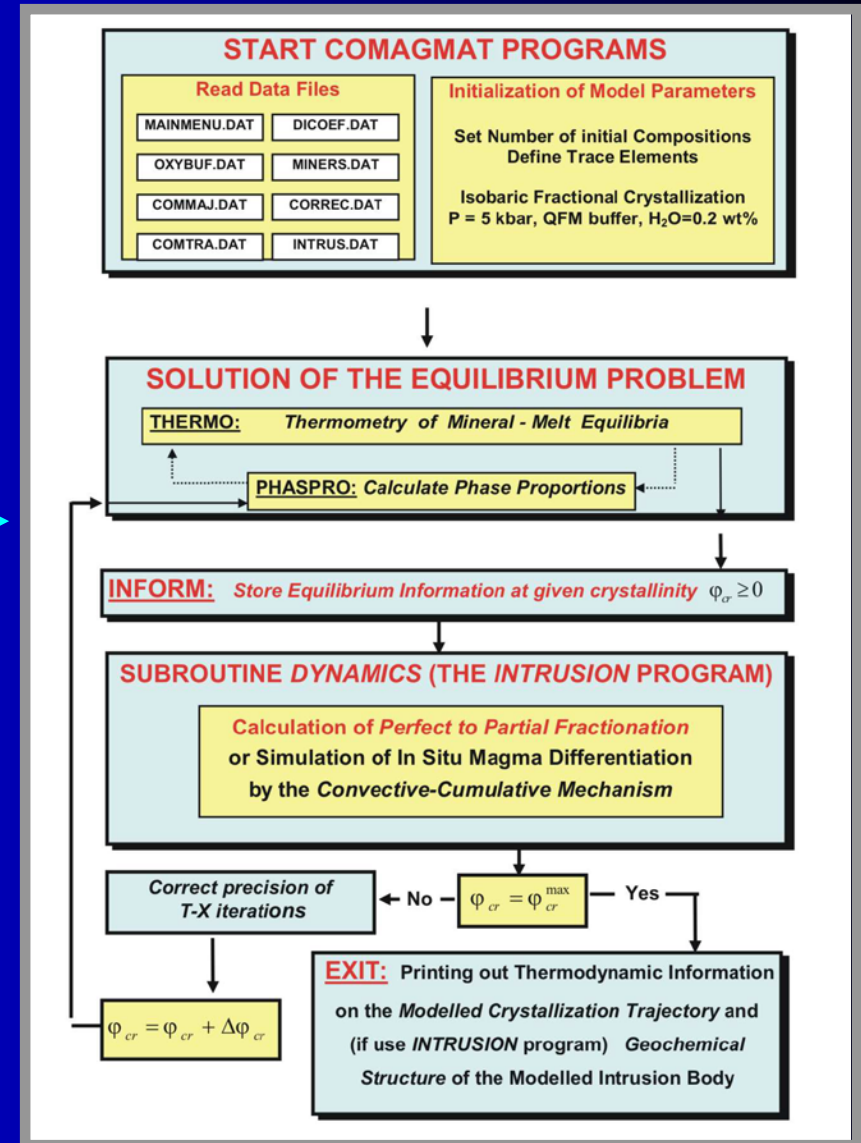
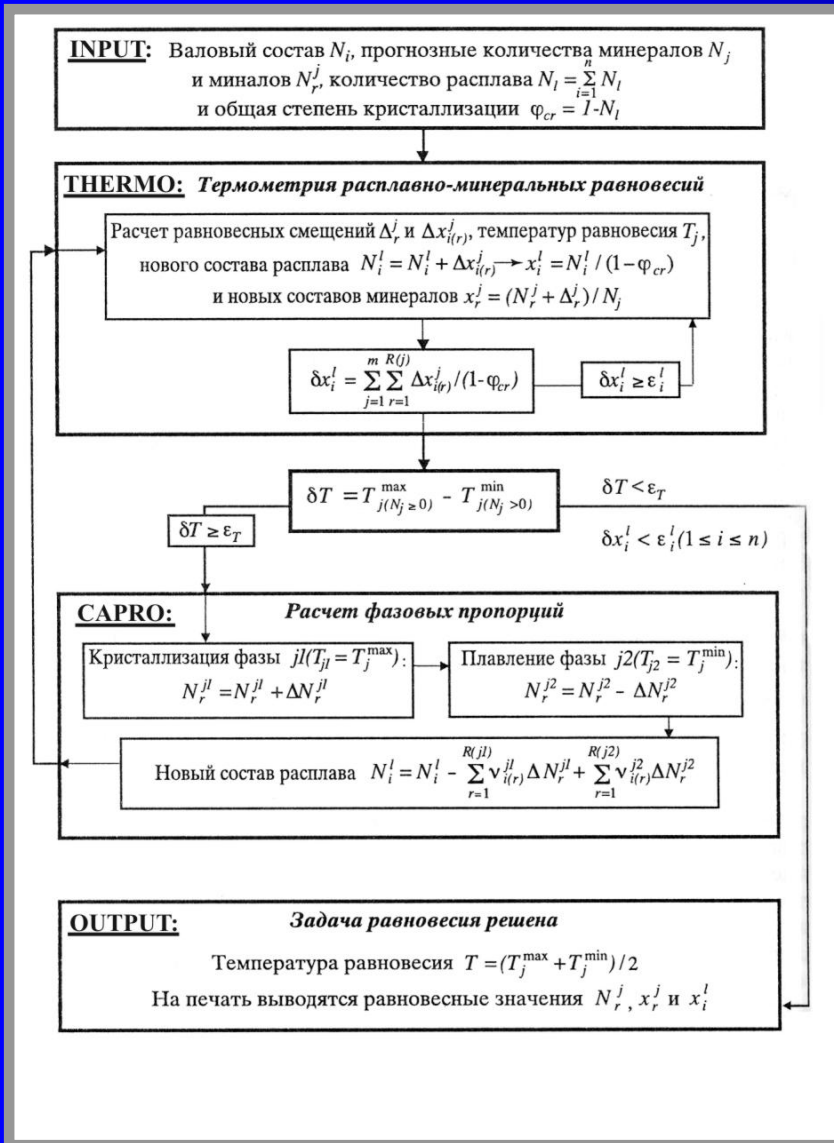
Эти зависимости позволяют воспроизводить экспериментальные температуры с точностью **10-15°C**.

СХЕМА СООТНОШЕНИЙ ТЕМПЕРАТУР ЛИКВИДУСА В СИСТЕМЕ С РЕАКЦИОННОЙ ТОЧКОЙ

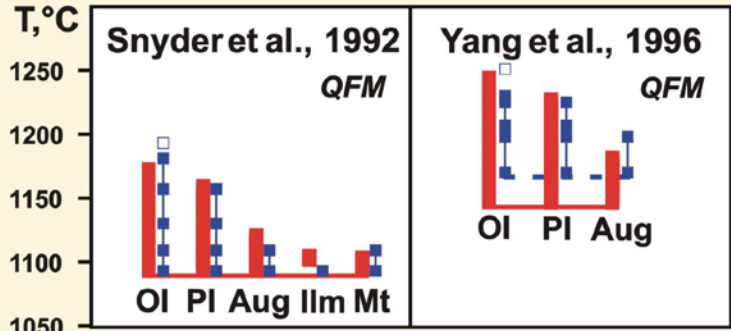
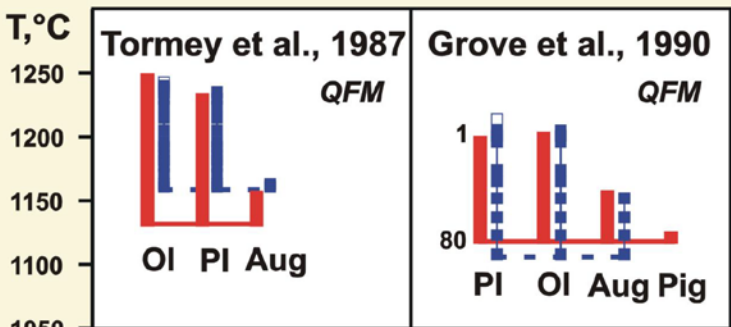
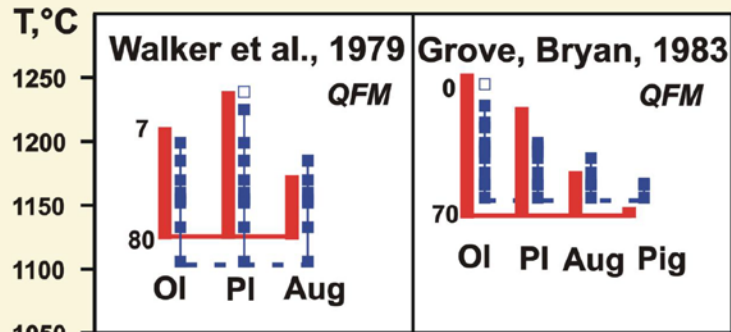


СТРУКТУРА ПРОГРАММЫ КОМАГМАТ

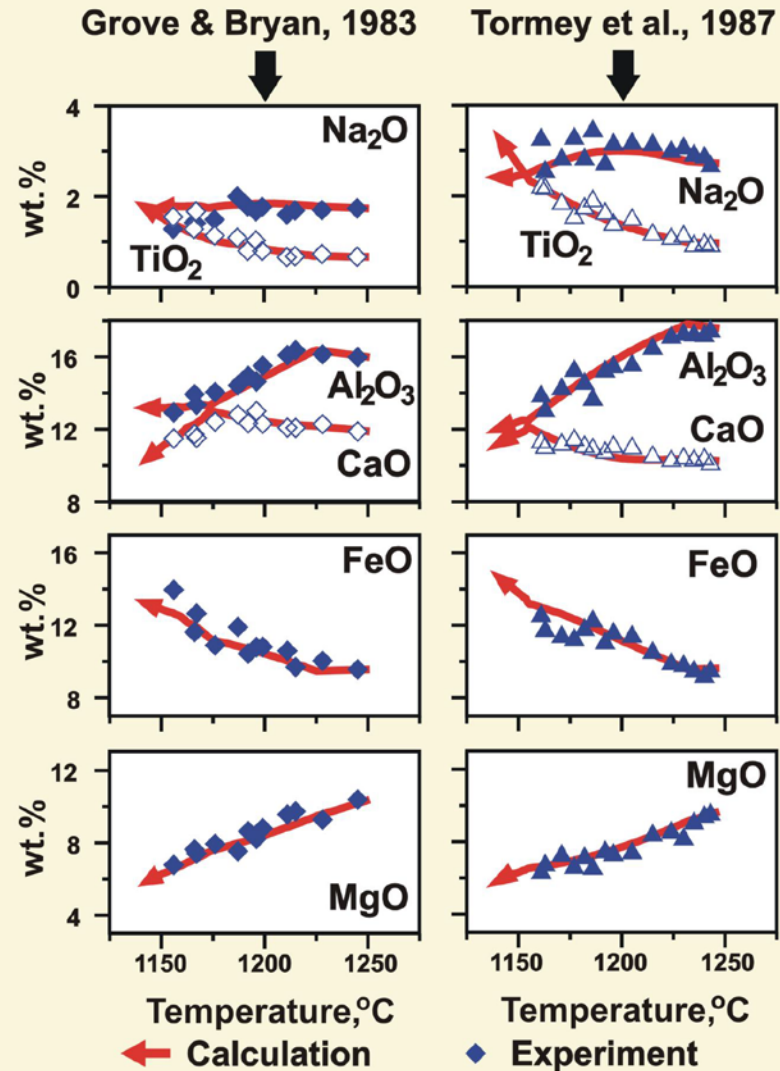
(<http://geo.web.ru/~ariskin//index.html>)



ПРИМЕРЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ порядок кристаллизации и вариационные диаграммы



— Calculation ■—■ Experiment



Где взять КОМАГМАТ (COMAGMAT)?

<https://comagmat.web.ru/apps-comagmat.html>

COMAGMAT 5

Calculations of equilibrium and fractional crystallization of S-saturated and S-undersaturated magmas, including changes in the Fe/Ni ratio in silicate melts, feric minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide-silicate (\pm Fe-Ti oxides) proportions for multiple-saturated mineral assemblages.

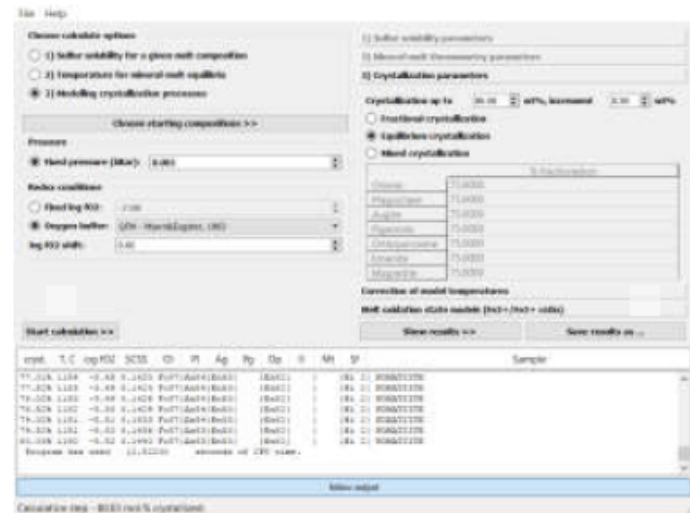
[Download »](#)

[View details »](#)

COMAGMAT 5

Calculations of equilibrium and fractional crystallization of S-saturated and S-undersaturated magmas, including changes in the Fe/Ni ratio in silicate melts, feric minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide-silicate (\pm Fe-Ti oxides) proportions for multiple-saturated mineral assemblages.

[View details »](#)



Crystallization

Simulate equilibrium and fractional crystallization

COMAGMAT 3

Calculations of equilibrium and fractional crystallization for dry and hydrous natural magmas in the range of pressures from 1 atm to 10-12 kbar and including both open (12 oxygen buffers) and closed system fractionation with respect to oxygen. Simulating formation of layered intrusions.

[View details »](#)

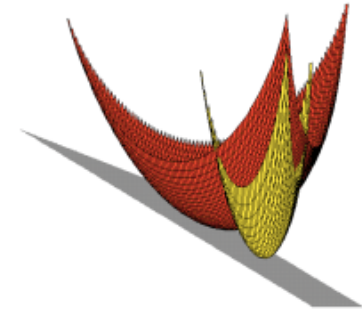
Сходства и различия версий 3.xx и 5.xx

<https://comagmat.web.ru/apps-comagmat.html>

Features

	COMAGMAT 5.x	COMAGMAT 3.x
Calculations of equilibrium and fractional crystallization of S-saturated and S-undersaturated magmas	✓	✗
Improved precision of calculations at low contents of melt components	✓	✗
Variable models for melt oxidation state (Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio)	✓	✗
Calculations of trace elements partition coefficients	✓	✓
Modeling crystallization at atmospheric pressure	✓	✓
Modeling crystallization at elevated pressures (up to 10-12 kbar)	✗	✓
Modeling crystallization in hydrous systems	✗	✓
Simulation of open (with respect to oxygen) systems, using fO_2 -buffers	✓	✓
Simulation of closed to oxygen systems at given Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio	✗	✓
Simulating formation of layered intrusions	✗	✓
Correction for mineral-melt liquidus temperatures	✓	✓

Где взять MELTS/ρMELTS и другие?



Teaching Petrology and Geochemistry with MELTS software

Current Applications and Future Possibilities

Paula Antoshechkina, Paul Asimow & Mark Ghiorso.



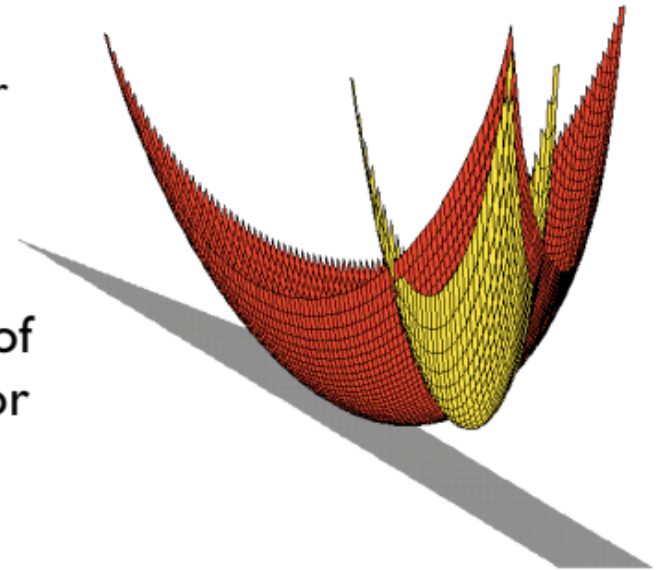
division of
**Geological
Planetary
SCIENCES**

psmith@gps.caltech.edu
asimow@gps.caltech.edu
ghiorso@ofm-research.org

MELTS/ρMELTS и другие

What is MELTS (*sensu lato*)?

- A family of software packages for modeling phase equilibria in magmatic systems
 - Berman 1988 based database
 - Published solution models for solid phases (& water)
 - Various liquid calibrations (MELTS, ρMELTS, ...)
- MELTS uses minimization of total free energy (for *PT*) or rather than solving for coincident tangent planes
- GUI and text-based versions
 - <http://melts.ofm-research.org/>
 - <http://magmasource.caltech.edu/>

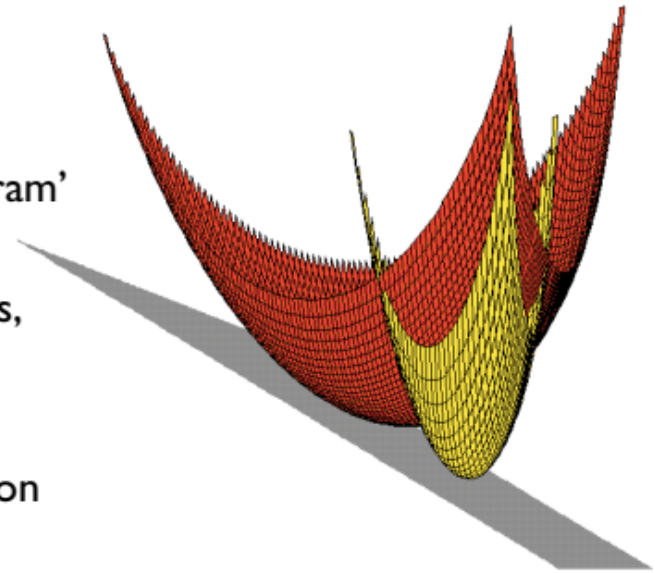


From Ghiorso 1994,
GCA 58, 5489-5501

MELTS/ρMELTS и другие

The MELTS family continued

- All MELTS software has capability to do
 - Prescribed P - T paths
 - Adiabatic (isentropic)
 - Heat-balanced (isenthalpic)
 - Constant volume (isochoric)
 - 'Find Liquidus' or 'Phase diagram'
 - fO_2 constraints
 - Output includes compositions, thermodynamic data...
- Suitable for e.g.
 - Fractional / batch crystallization and AFC
 - Mantle melting, melt extraction...
- Known issues and limitations
 - See e.g. Hirschmann et al. (1988)

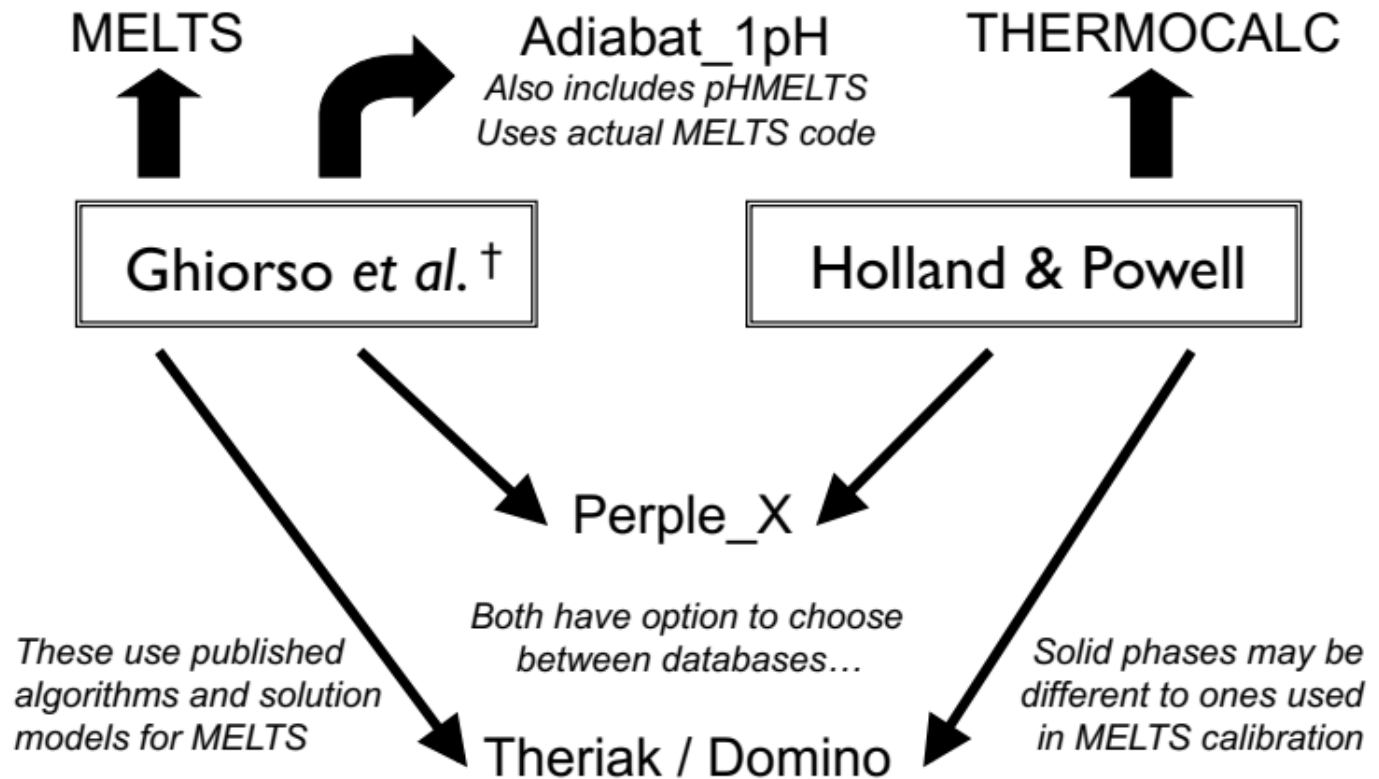


*From Ghiorso 1994,
GCA 58, 5489-5501*



Альтернативные термодинамические программы

Available thermodynamic software*



* List is not exhaustive e.g. Pele is a Windows clone of MELTS

† Also TWEEQ software (Berman) but no liquid end-members

COMAGMAT в сравнении с MELTS

The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates

Alexey A. Ariskin^{1,2*}, Kirill A. Bychkov¹, Georgy S. Nikolaev² and Galina S. Barmina²

¹Department of Petrology, Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow 119234, Russia; ²Vernadsky Institute, Kosygin Str. 19, Moscow 119991, Russia

*Corresponding author. Telephone: +7495-9397003. Fax: +7495-9382054. E-mail: ariskin@rambler.ru

Received September 26, 2016; Accepted February 23, 2018

ABSTRACT

Details of the calibration and testing of the first ‘sulfide version’ of the COMAGMAT magma crystallization model (version 5-2, 2012–2014) are presented. The model’s updated empirical basis includes new mineral–melt geothermometers for olivine, plagioclase, high-Ca pyroxene, pigeonite, and orthopyroxene (calibrated at 1 atm. pressure), which are combined with a recently proposed Fe–Ni sulfide solubility model. This allows COMAGMAT-5 to be used for calculations of equilibrium and fractional crystallization of S-saturated and S-undersaturated magmas, including changes in the Fe/Ni ratio in silicate melts, ferric minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide-silicate (\pm Fe–Ti oxides) proportions for multiply-saturated mineral assemblages. Based on our experience in tests of experimental data and modeling crystallization of mafic magmas, the possible range of application of COMAGMAT-5 may be extended up to 1–2 kbar pressure. The new model suggests a strong dependence of sulfide liquid immiscibility on the Ni content of the melt, as the increase of Ni is shown to decrease sulfide solubility, thus stabilizing the sulfide liquid in crystallizing mineral assemblages. This effect was tested for a Ni-rich sulfide-saturated glass dredged from the the southern Mid-Atlantic Ridge. The sulfide COMAGMAT was found to accurately predict the low S content observed in the glass (~800 ppm); other existing ‘FeS’ solubility models yield higher values, mostly > 1000 ppm. In addition, using an experimentally studied high magnesia andesite composition, the results of calculations with two versions of COMAGMAT (3-72 & 5-2) were compared with those produced by MELTS family models. Application examples of COMAGMAT-5 include the modeling Fe–Ni sulfide saturation during equilibrium and fractional crystallization of ultramafic systems, approximating the most primitive magmas and cumulates from the Bushveld Complex in South Africa.

Key words: thermodynamic modeling; COMAGMAT; magma crystallization; sulfide immiscibility

INTRODUCTION

The thermodynamic aspect of the genetic reconstructions of sulfide saturation history in mafic to ultramafic systems requires evaluating sulfide immiscibility timing and sulfide liquid composition at different stages of magmatic evolution. This involves constraints on the phase and chemical compositions of the crystallizing magma and, or, cumulates, particularly focusing on the equilibrium between the residual silicate melt and immiscible sulfide liquid. Some of these issues have been addressed

in the ‘sulfide version’ of the COMAGMAT-5 magma crystallization model (Ariskin *et al.*, 2009, 2013). This version combines an updated sulfide solubility model with newly-calibrated silicate mineral–melt geothermometers in a single algorithm designed to assess the effect of the Fe/Ni sulfide immiscibility on the compositional evolution of silicate melts, Fe–Mg minerals, and coexisting sulfides. Another feature of the new COMAGMAT is its ability to calculate sulfide-silicate (\pm Fe–Ti oxides) proportions for multiple-saturated mineral assemblages, and

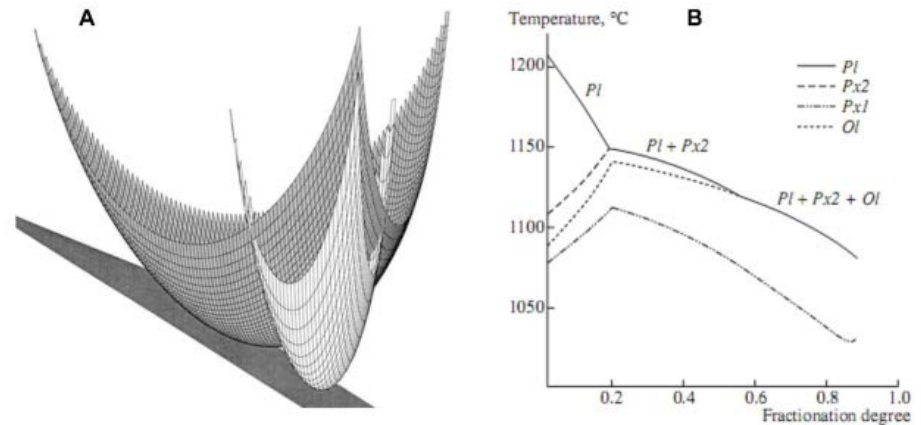


Figure 2.15. Two possible criteria for the saturation of a magmatic melt with solid minerals

COMAGMAT в сравнении с MELTS

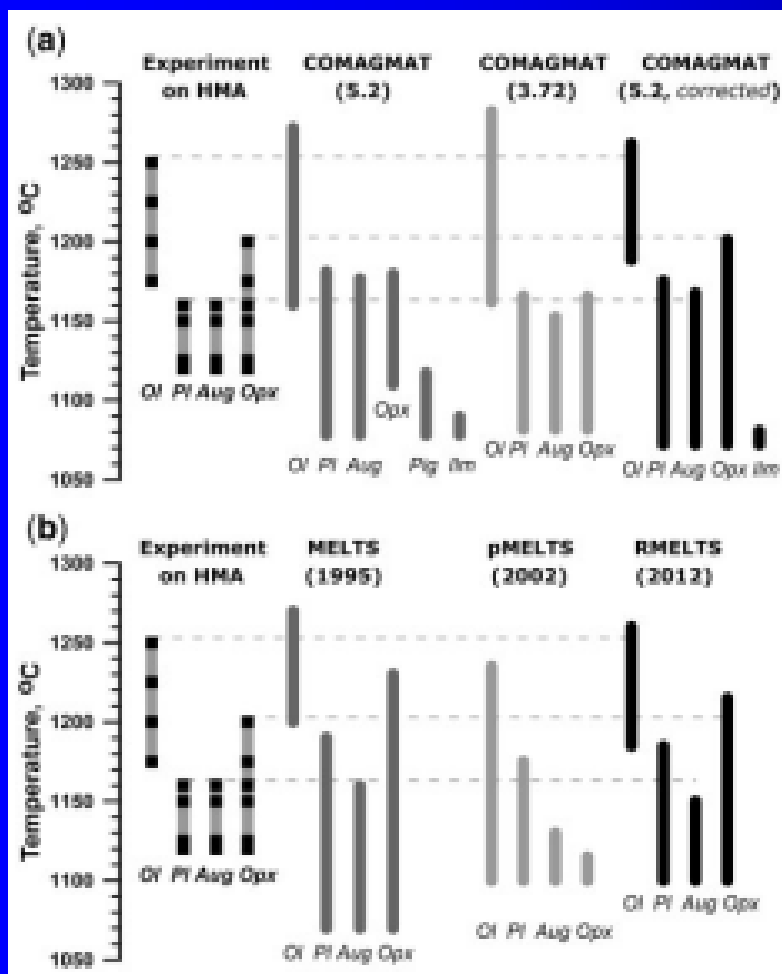


Fig. 2. Experimental and modeled sequences for equilibrium crystallization of the high-Mg andesite 85-41c (Grove *et al.*, 2003) at $P=1$ atm and QFM. The dashed lines represent experimental liquidus temperatures for olivine, orthopyroxene, and clinopyroxene & plagioclase. (A) Calculations using the COMAGMAT-5-2 model were conducted without corrections for the modeled mineral temperatures and using small temperature shifts with respect to the original calculated values (-10°C for olivine, -12°C for plagioclase, -3°C for high-Ca pyroxene, and $+5^{\circ}\text{C}$ for orthopyroxene), see option 4-5 in Supplementary Data Electronic Appendix 2 (Part 4). For comparison, results of simulations by COMAGMAT-3-72 are shown. Both models were downloaded from <http://geo.web.ru/~ariskin/soft.html?id=comagmat.htm>. All crystallization trajectories were constructed with crystallization increments from 0.5% up to 80% crystallized. The composition of the HMA is listed in Table 2. (B) MELTS calculations (Ghiorso & Sack, 1995) were carried out using the *Adiabat_1ph* version 1-8 run by an EXCEL-based front-end using a shell command (developed by J.-I. Kimura, JAMSTEC, Japan), whereas pMELTS (Ghiorso *et al.*, 2002) and RMELTS (Gualda *et al.*, 2012) codes were downloaded from <http://melts.ofm-research.org/unix.html>. The MELTS crystallization trajectory was modeled with a 10°C temperature increment in the $1300\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ range; calculations using pMELTS and RMELTS were carried out in the $1265\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ range with a 5°C temperature increment. The calculations using pMELTS and RMELTS resulted in a wide field of spinel (with onset of crystallization temperatures of 1160°C and 1220°C , correspondingly), not shown in the Figure 2b plots. A complete series of EXCEL-files including results of the modeling is available upon request from the authors.

О методе “блуждания возле котектик” (1982-2011)

1982

ГЕОХИМИЯ

№ 3

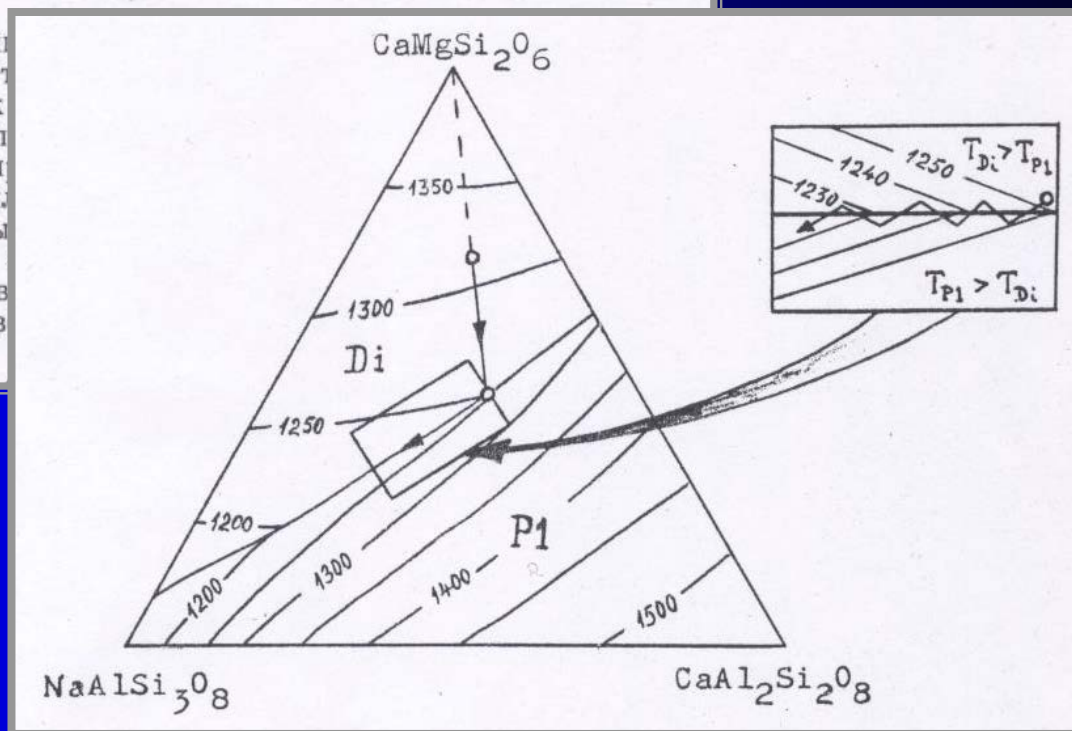
УДК 550.89

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСНОВНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ЭВМ

АРИСКИН А. А., ФРЕНКЕЛЬ М. Я.

На основании литературных данных построен алгоритм расчета на ЭВМ основных силикатных расплавов (порядок выходящих минералов, состав расплава, и т.д.) в зависимости от степени фракционирования по траекториям фракционной кристаллизации по составу базальтам. Результаты для количественной оценки влияния скорости фракционирования жидкой и твердой порций кристаллизации и тенденции эволюции.

**Процедура “блуждания”
около котектики Di-P1
(Арискин, 1985)**



Программа PETROLOG



Geochemistry
Geophysics
Geosystems

G³

Published by AGU and the Geochemical Society

Technical Brief

Volume 12, Number 7

29 July 2011

Q07021, doi:10.1029/2011GC003516

ISSN: 1525-2027

Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes

Leonid V. Danyushevsky

CODES and School of Earth Sciences, University of Tasmania, Private Bag 79, Hobart, Tasmania
7001, Australia (l.dan@utas.edu.au)

Pavel Plechov

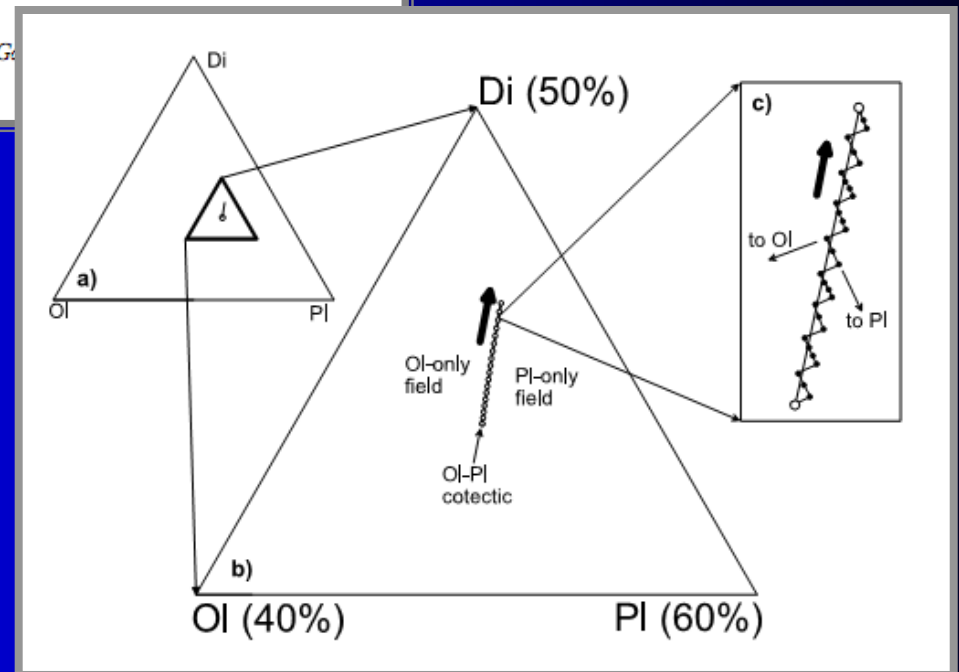
Petrology Department, Geology Faculty, Moscow State University, Vorob'evy Gory
(pavel@web.ru)



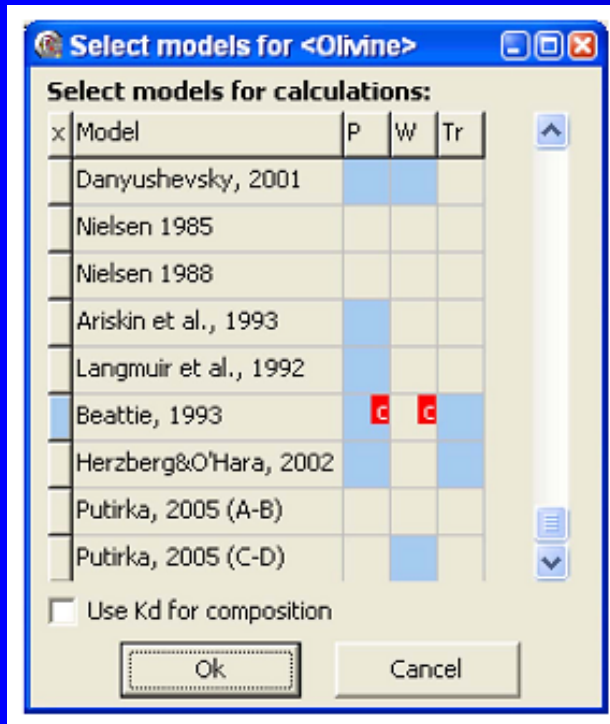
П.Ю. Плечов



Л.В. Данюшевский
(Тасманийский ун-т, Австралия)



Проблемы использования разных геотермометров



Mineral-melt models As Pl-Ol cotectic

Mineral	Model	P	W	Tr
Olivine	Beattie, 1993	Y	c	Y
Plagioclase	Weaver&Langmuir, 1990	c	c	
Clinopyroxene	Danyushevsky, 2001	Y	Y	
Orthopyroxene	Bolikhovskaya et al., 1995	Y	c	
Pigeonite	Press to Select			
Spinel	Ariskin & Nikolaev, 1996	c	c	
Ilmenite	Press to Select			
Magnetite	Ariskin, Barmina 1999	c	c	

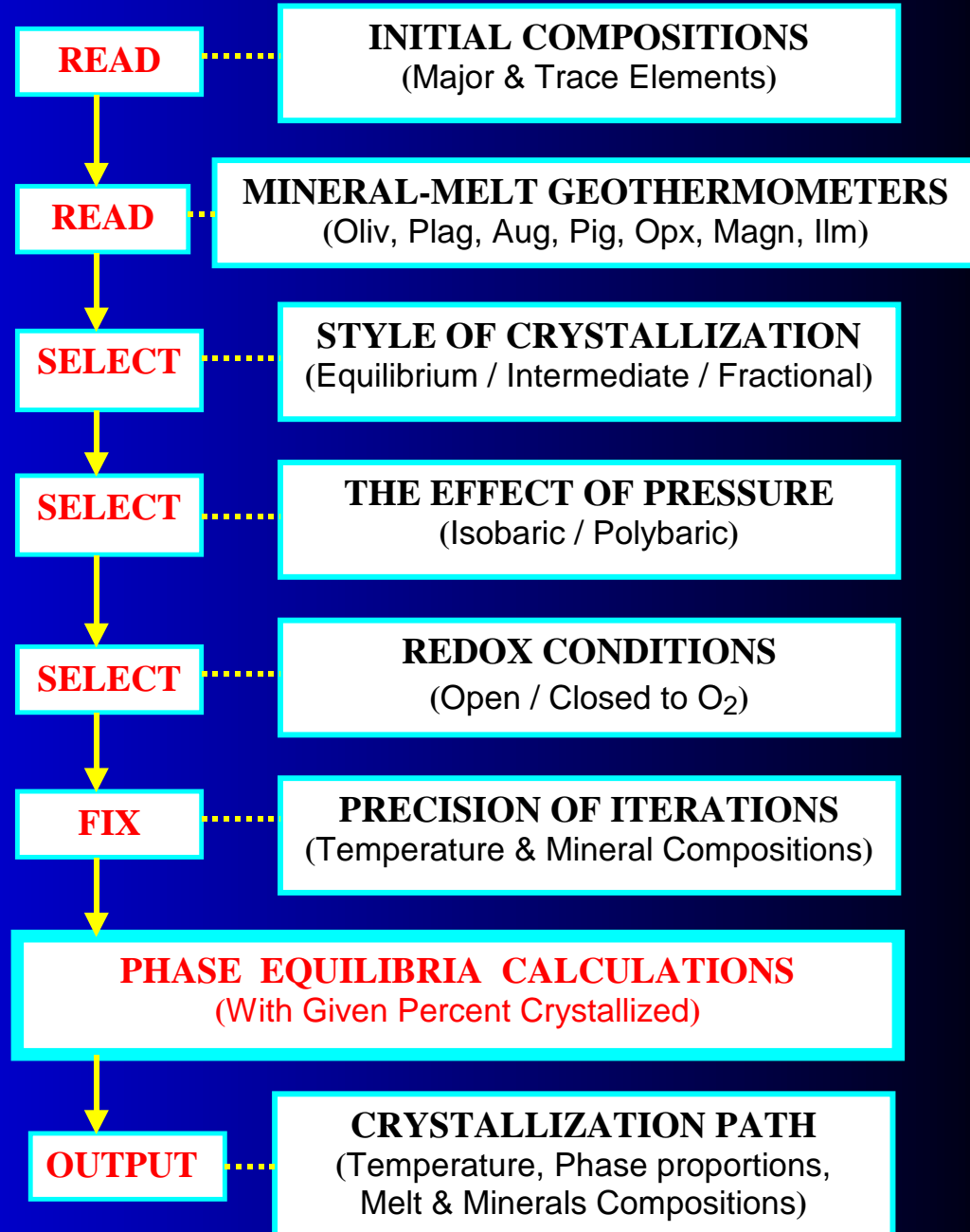
$$\left[\frac{\partial \ln a_i}{\partial n_j} \right]_{T, P, n_{k \neq j}} = \left[\frac{\partial \ln a_j}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{k \neq i}}$$

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММЫ КОМАГМАТ

ПРОГРАММА КОМАГМАТ

Эта модель разработана для расчетов равновесной и фракционной кристаллизации магм в вулканических и интрузивных камерах при различных давлениях и окислительных условиях.

Результаты расчетов выдаются в виде таблиц вариаций состава расплава, пропорций минералов и их составов в зависимости от температуры и степени кристаллизации системы.



Welcome to COMAGMAT manager !
 Move highlighted field to desired routine and press 'Enter'
Thermometry of Mineral-Melt Equilibria
 Simulating Equilibrium Crystallization
 Simulating Fractional Crystallization
 Simulating Layered Intrusion Formation
 Solving equilibrium problem at given
 Crystal increment 1 % up to 80 %
 ♦♦♦ Simulating trace elements:
 1. Mn, Ni, Co, Cr, Sc, U, Sr, Ba, Rb, Cu
 2. La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu
 H2O content in model system, wt % 0
 Date : 07/29/01

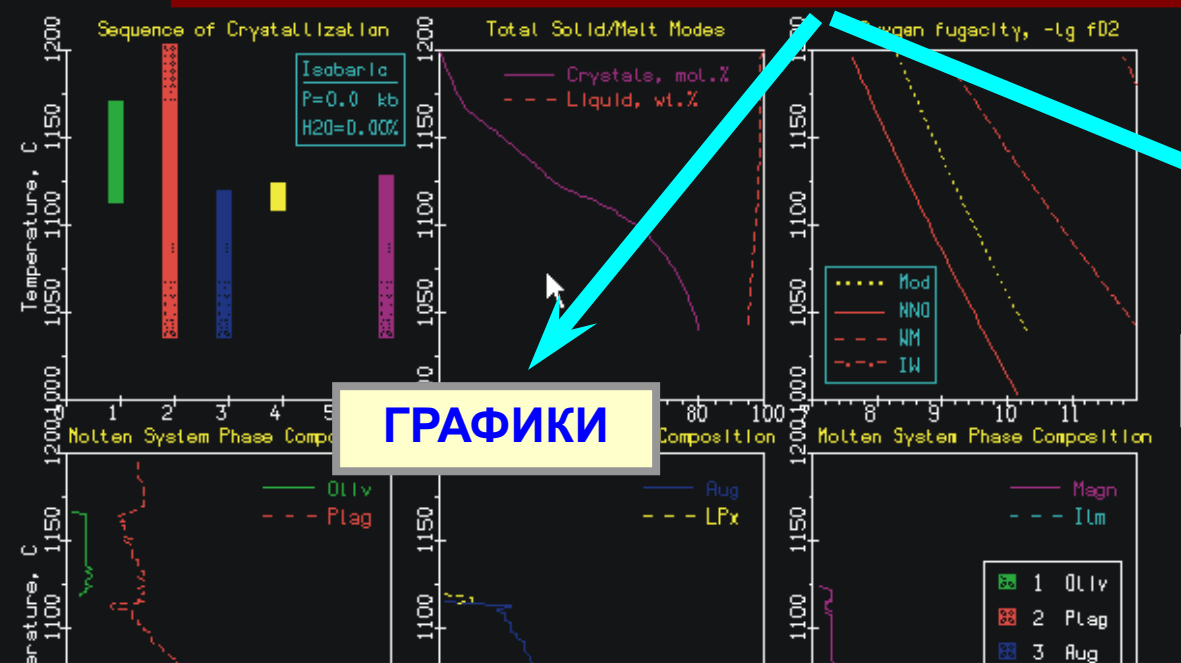
Simulating effect of pressure
 Isobaric crystallization
 Increasing pressure routine
ГЛАВНОЕ МЕНЮ
 Closed system (<Fe2+/Fe0 ratios>
 Open system (<oxygen buffers>
 ♦♦♦ Precision of calculations:
 Temperature convergence, C 1.0
 Phase compositions, mol.% 0.1

Lister - [D:\CMG3\OUTPUT\2.FR]
 Файл Правка Вид Справка 16 %

Task	Sample	P, kbar	Buffer
1	HAB_MOD	.00	QFH

Conditions		Phase compo	
Temp, C	lg fO2	Melt	Oliv
1199.2	-8.31	100.0	.0
1194.8	-8.36	98.9	.0
1190.5	-8.41	98.9	.0
1186.2	-8.46	98.9	.0
1181.9	-8.51	98.8	.0
1177.7	-8.56	98.8	.0
1173.6	-8.61	98.8	.0
1169.6	-8.65	98.8	.0
1166.7	-8.69	98.8	.1
1165.5	-8.70	98.9	.3
1164.0	-8.72	98.9	.3
1162.5	-8.74	98.9	.3
1161.3	-8.75	98.8	.3
1159.7	-8.77	98.8	.3
1158.0	-8.78	98.8	.3

КАК РАБОТАЕТ МОДЕЛЬ DOS-версия модели КОМАГМАТ ?



ГРАФИКИ

ТАБЛИЦЫ РЕЗУЛЬТАТОВ

1154.0	-8.84	98.8	.3
1152.4	-8.86	98.8	.3
1151.0	-8.87	98.7	.3
1149.5	-8.89	98.7	.3
1148.1	-8.91	98.7	.3

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПО ПРОГРАММЕ КОМАГМАТ:

1. Фазовые пропорции и пропорции кристаллизации

Fraction		Conditions		Phase composition of the system, mass. %							Proportions of crystallization, mass. %						
Mol	Mass	Temp, C	lg f02	Melt	Oliv	Plag	Aug	Pig	Ilm	Magn	Oliv	Plag	Aug	Pig	Ilm	Magn	
.0	.0	1210.1	-8.00	100.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	100.0	.0	.0	.0	.0	Ol
5.0	5.0	1201.7	-8.10	95.0	1.4	3.6	.0	.0	.0	.0	28.6	71.4	.0	.0	.0	.0	Ol +
10.0	9.9	1194.5	-8.18	90.1	2.9	7.0	.0	.0	.0	.0	30.7	69.3	.0	.0	.0	.0	Ol +
15.0	14.9	1187.0	-8.26	85.1	4.5	10.4	.0	.0	.0	.0	31.1	68.9	.0	.0	.0	.0	Ol +
20.0	19.8	1180.8	-8.33	80.2	5.6	13.3	.9	.0	.0	.0	23.2	59.4	17.4	.0	.0	.0	Ol +
25.0	24.6	1176.9	-8.38	75.4	6.0	15.4	3.2	.0	.0	.0	8.3	43.8	47.9	.0	.0	.0	Ol +
30.0	29.5	1172.5	-8.43	70.5	6.5	17.5	5.5	.0	.0	.0	9.0	43.1	47.9	.0	.0	.0	Ol +
35.0	34.4	1168.0	-8.48	65.6	6.9	19.7	7.8	.0	.0	.0	9.2	44.1	46.7	.0	.0	.0	Ol +
40.0	39.3	1163.7	-8.53	60.7	7.3	21.8	10.1	.0	.0	.0	8.2	43.9	47.9	.0	.0	.0	Ol +
45.0	44.2	1158.9	-8.59	55.8	7.7	23.9	12.5	.0	.0	.0	8.5	43.0	48.5	.0	.0	.0	Ol +
50.0	49.1	1153.9	-8.65	50.9	8.1	26.0	14.9	.0	.0	.0	8.3	42.7	48.9	.0	.0	.0	Ol +
55.0	54.0	1148.6	-8.71	46.0	8.6	28.2	17.3	.0	.0	.0	8.9	42.9	48.1	.0	.0	.0	Ol +
60.0	59.0	1143.2	-8.77	41.0	9.0	30.3	19.8	.0	.0	.0	7.8	42.3	49.8	.0	.0	.0	Ol +
65.0	64.0	1136.7	-8.85	36.0	9.4	32.3	22.2	.0	.0	.0	9.0	41.2	49.8	.0	.0	.0	Ol +
70.0	69.0	1132.3	-8.91	31.0	8.8	33.7	25.6	.0	.0	.9	-12.6	28.1	66.3	.0	.0	18.2	Ol +
75.0	74.1	1126.5	-8.98	25.9	7.3	34.8	29.6	.0	.0	2.4	-30.0	20.5	79.3	.0	.0	30.2	Ol +

Ol
+
Pl
↑
Cpx
↑
Mt

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПО ПРОГРАММЕ КОМАГМАТ:

2. Содержания главных элементов в расплаве

Condi ti ons			Composition of liquid phase, wt. %								Fluid				K(Fe/Mg)	
Mol	Temp, C	Dens	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	H2O	Fe/Mg	Ca/Al	Fe2/Fe	Oliv
. 0	1210. 1	2. 72	48. 75	1. 30	15. 42	12. 00	7. 94	11. 43	2. 160	. 650	. 140	. 000	1. 539	. 741	. 870	. 314
5. 0	1201. 7	2. 72	48. 87	1. 37	15. 01	12. 35	7. 72	11. 45	2. 172	. 679	. 147	. 000	1. 539	. 741	. 868	. 316
10. 0	1194. 5	2. 73	49. 00	1. 44	14. 61	12. 69	7. 46	11. 52	2. 175	. 711	. 155	. 000	1. 628	. 763	. 864	. 318
15. 0	1187. 0	2. 73	49. 11	1. 53	14. 20	13. 03	7. 19	11. 63	2. 163	. 745	. 164	. 000	1. 731	. 788	. 861	. 320
20. 0	1180. 8	2. 73	49. 17	1. 61	13. 92	13. 38	6. 94	11. 62	2. 158	. 785	. 175	. 000	1. 845	. 819	. 859	. 322
25. 0	1176. 9	2. 74	49. 12	1. 68	13. 86	13. 80	6. 73	11. 37	2. 181	. 830	. 186	. 000	1. 965	. 835	. 858	. 323
30. 0	1172. 5	2. 74	49. 07	1. 77	13. 82	14. 21	6. 50	11. 11	2. 204	. 881	. 199	. 000	2. 088	. 820	. 858	. 323
35. 0	1168. 0	2. 74	49. 01	1. 86	13. 76	14. 63	6. 27	10. 86	2. 219	. 939	. 213	. 000	2. 226	. 804	. 858	. 324
40. 0	1163. 7	2. 75	48. 92	1. 97	13. 70	15. 07	6. 05	10. 58	2. 231	1. 007	. 231	. 000	2. 375	. 789	. 858	. 325
45. 0	1158. 9	2. 75	48. 83	2. 09	13. 66	15. 49	5. 81	10. 29	2. 239	1. 086	. 251	. 000	2. 534	. 772	. 858	. 326
50. 0	1153. 9	2. 76	48. 73	2. 23	13. 63	15. 89	5. 57	9. 99	2. 246	1. 180	. 275	. 000	2. 710	. 753	. 858	. 326
55. 0	1148. 6	2. 76	48. 61	2. 40	13. 60	16. 27	5. 33	9. 70	2. 240	1. 293	. 305	. 000	2. 900	. 733	. 857	. 327
60. 0	1143. 2	2. 76	48. 47	2. 61	13. 58	16. 63	5. 09	9. 37	2. 235	1. 433	. 342	. 000	3. 102	. 713	. 857	. 328
65. 0	1136. 7	2. 76	48. 32	2. 86	13. 62	16. 87	4. 82	9. 04	2. 220	1. 611	. 389	. 000	3. 317	. 689	. 856	. 328
70. 0	1132. 3	2. 74	49. 13	2. 86	14. 00	16. 13	4. 61	8. 45	2. 282	1. 855	. 452	. 000	3. 549	. 663	. 855	. 329
75. 0	1126. 5	2. 70	50. 86	2. 68	14. 63	14. 60	4. 29	7. 58	2. 399	2. 199	. 540	. 000	3. 554	. 604	. 852	. 330

OI

+

PI

↑

Cpx

↑

Mt

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПО ПРОГРАММЕ КОМАГМАТ:

3. Эволюция составов минералов

Condi ti ons

Mineral composi ti ons, mol. % (Al 2O3, wt. %)

Mol	Temp, C	Fo	An	En	Fs	Wo	Al um	En	Fs	Wo	Al um	XIL	XULV
. 0	1210. 1	. 00	77. 47	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
5. 0	1201. 7	79. 97	75. 57	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
10. 0	1194. 5	78. 92	73. 72	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
15. 0	1187. 0	77. 79	71. 87	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
20. 0	1180. 8	76. 63	70. 36	45. 97	12. 31	41. 72	2. 90	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
25. 0	1176. 9	75. 49	69. 27	45. 62	13. 11	41. 27	2. 95	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
30. 0	1172. 5	74. 25	68. 19	45. 18	13. 98	40. 84	3. 01	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
35. 0	1168. 0	72. 96	67. 00	44. 70	14. 91	40. 39	3. 07	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
40. 0	1163. 7	71. 62	65. 85	44. 24	15. 91	39. 84	3. 13	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
45. 0	1158. 9	70. 20	64. 79	43. 70	17. 01	39. 29	3. 21	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
50. 0	1153. 9	68. 72	63. 58	43. 14	18. 18	38. 68	3. 29	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
55. 0	1148. 6	67. 22	62. 41	42. 50	19. 41	38. 08	3. 38	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
60. 0	1143. 2	65. 68	61. 39	41. 91	20. 73	37. 35	3. 47	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
65. 0	1136. 7	64. 12	60. 69	41. 20	22. 13	36. 67	3. 60	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00
70. 0	1132. 3	64. 07	59. 22	41. 62	22. 61	35. 77	3. 87	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	29. 16
75. 0	1126. 5	64. 75	57. 67	42. 62	22. 73	34. 65	4. 36	. 00	. 00	. 00	. 00	. 00	31. 50

OI

+

PI

↑
Cpx

↑
Mt

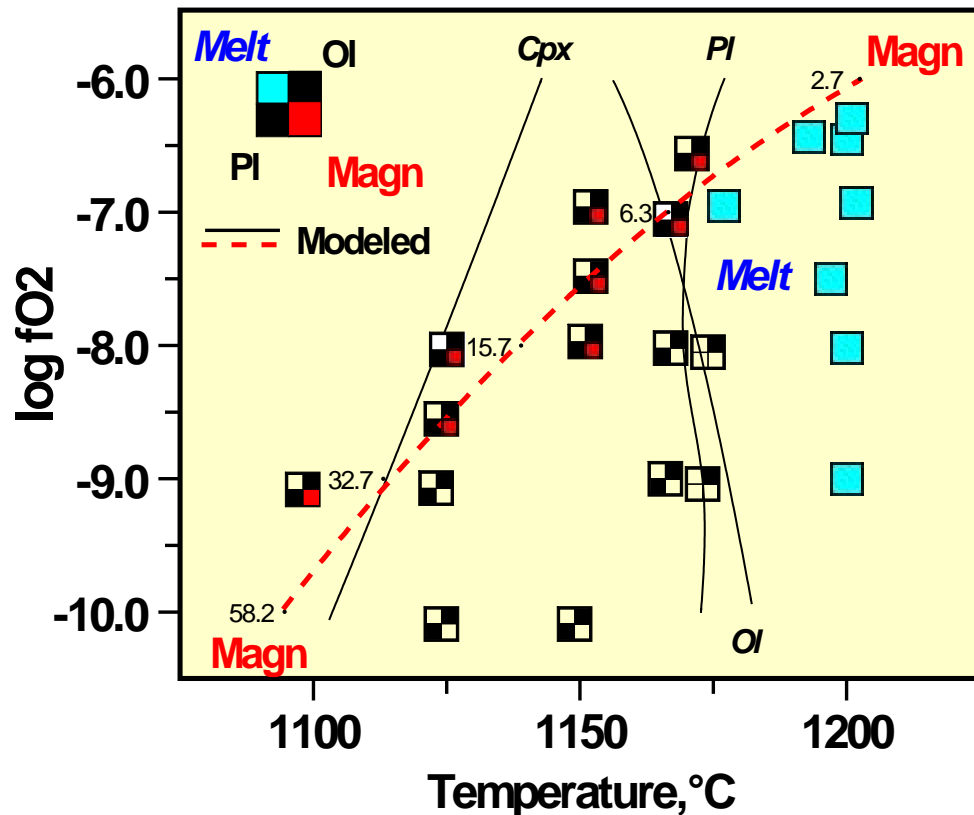
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПО ПРОГРАММЕ КОМАГМАТ:

4. Эволюция содержаний микроэлементов в расплаве

Condi ti ons		Trace elements in Liquid, ppm(c/c(o))										
Mol	Temp, C	MnO	Ni	Co	Cr	Sc	V	Sr	Ba	Rb	Cu	
. 0	1210. 1	. 220	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	1. 00	OI
5. 0	1201. 7	. 227	. 86	1. 01	1. 04	1. 05	1. 05	. 97	1. 04	1. 04	1. 05	+
10. 0	1194. 5	. 234	. 74	1. 00	1. 08	1. 09	1. 11	. 93	1. 07	1. 09	1. 11	PI
15. 0	1187. 0	. 242	. 64	. 99	1. 12	1. 15	1. 17	. 90	1. 11	1. 15	1. 17	
20. 0	1180. 8	. 247	. 56	. 97	1. 06	1. 18	1. 22	. 87	1. 16	1. 21	1. 24	↑
25. 0	1176. 9	. 251	. 50	. 92	. 88	1. 16	1. 24	. 85	1. 20	1. 27	1. 31	Cpx
30. 0	1172. 5	. 254	. 46	. 89	. 76	1. 15	1. 26	. 84	1. 26	1. 34	1. 40	
35. 0	1168. 0	. 256	. 42	. 85	. 67	1. 13	1. 28	. 82	1. 31	1. 42	1. 49	
40. 0	1163. 7	. 258	. 39	. 82	. 59	1. 12	1. 31	. 80	1. 37	1. 51	1. 61	
45. 0	1158. 9	. 258	. 36	. 78	. 53	1. 10	1. 33	. 78	1. 43	1. 62	1. 74	
50. 0	1153. 9	. 257	. 33	. 75	. 48	1. 09	1. 35	. 76	1. 50	1. 74	1. 89	
55. 0	1148. 6	. 255	. 31	. 72	. 44	1. 07	1. 37	. 74	1. 58	1. 87	2. 08	
60. 0	1143. 2	. 250	. 29	. 69	. 40	1. 06	1. 40	. 72	1. 65	2. 04	2. 31	
65. 0	1136. 7	. 245	. 27	. 66	. 37	1. 04	1. 42	. 70	1. 74	2. 24	2. 59	
70. 0	1132. 3	. 232	. 25	. 61	. 29	. 99	1. 06	. 68	1. 84	2. 48	2. 89	↑
75. 0	1126. 5	. 220	. 23	. 57	. 22	. 91	. 74	. 68	1. 96	2. 79	3. 20	Mt

ПРИМЕРЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ:

3. Исследования стабильности магнетита на диаграммах T- logfO₂



Сравнение с данными экспериментов Hill & Roeder (1974)

These calculations realistically reproduced the experimental sequences observed for Fe-Ti basalt.

Magnetite was calculated to be the first phase to crystallize at high oxygen fugacity, and the fourth phase crystallizing at the lowest oxygen fugacity.

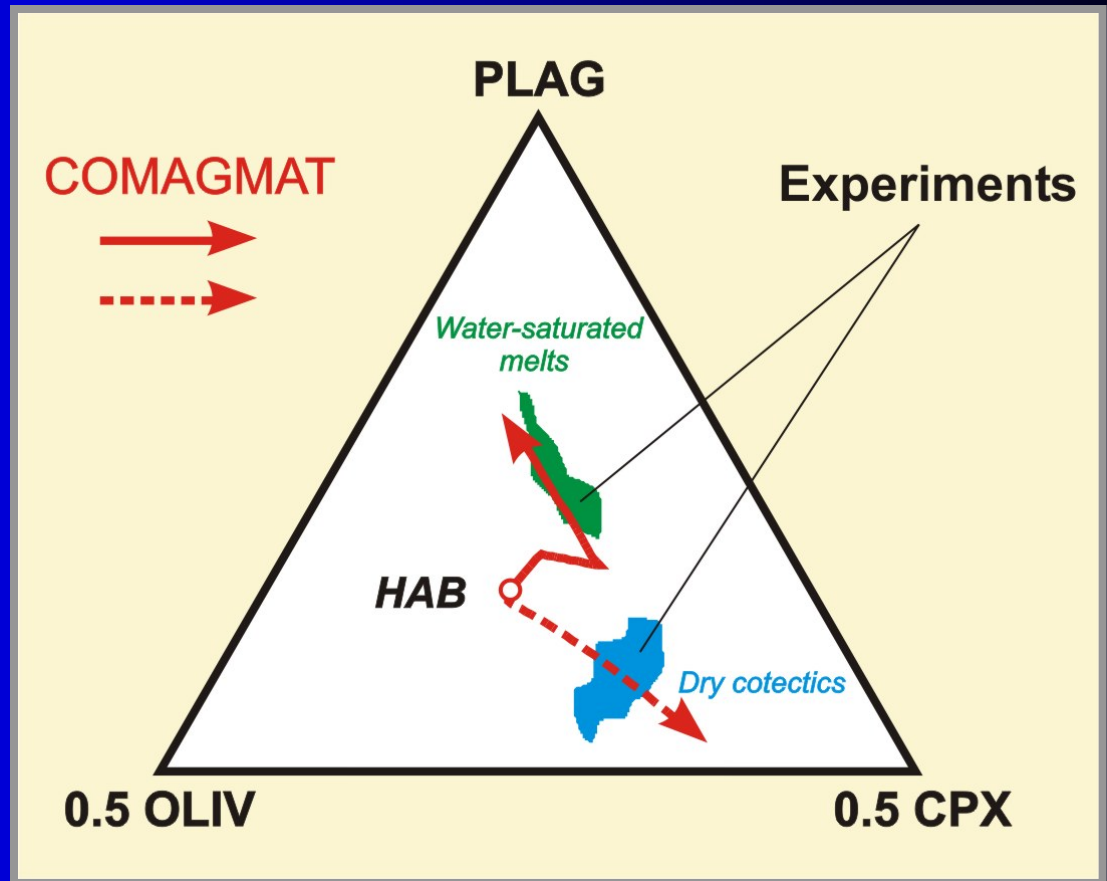
This allows us to correctly simulate fractionation of magnetite-bearing mineral assemblages.

ПРИМЕРЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ:

4. Исследования эффектов влияния воды

Two modeled lines represent results of equilibrium crystallization calculations conducted in anhydrous and hydrous conditions at 2 kbars, using same HAB starting composition.

The projection of the “dry liquid line” demonstrates an expected evolution toward the field of anhydrous cotectics, whereas the “hydrous trend” results in the aluminum enriched water-saturated cotectics.



Projection onto OLIV-PLAG-CPX diagram

ПРИМЕРЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ:

2. Проецирование составов на тройные диаграммы

Построение линии равновесной кристаллизации
расплава толеитового базальта при $P=1$ атм

