

Лекция № 8:

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

**Программа КОМАГМАТ
и другие модели**

СУЩЕСТВО ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

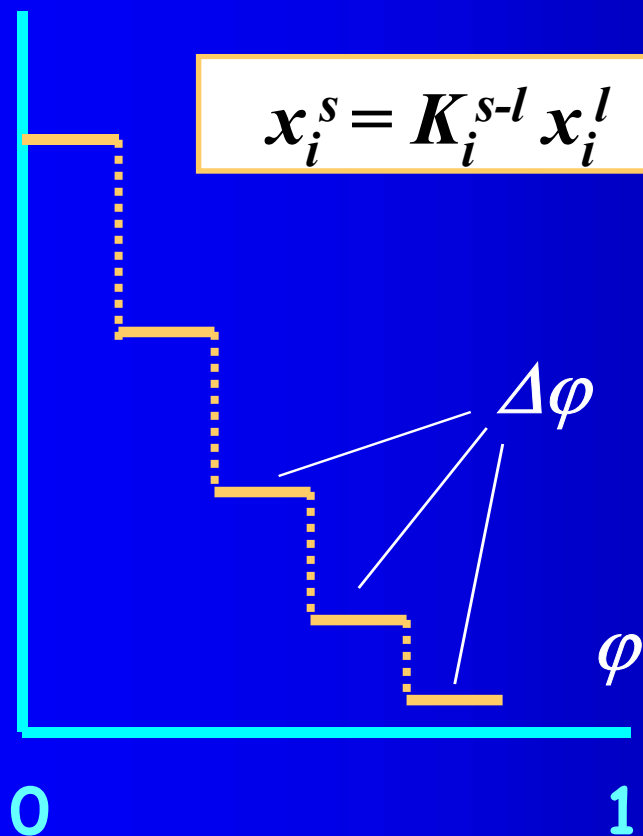
$$dx_i^l = (x_i^l - x_i^s) d\varphi / (1 - \varphi)$$

Замена бесконечно малых
приращений конечными

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

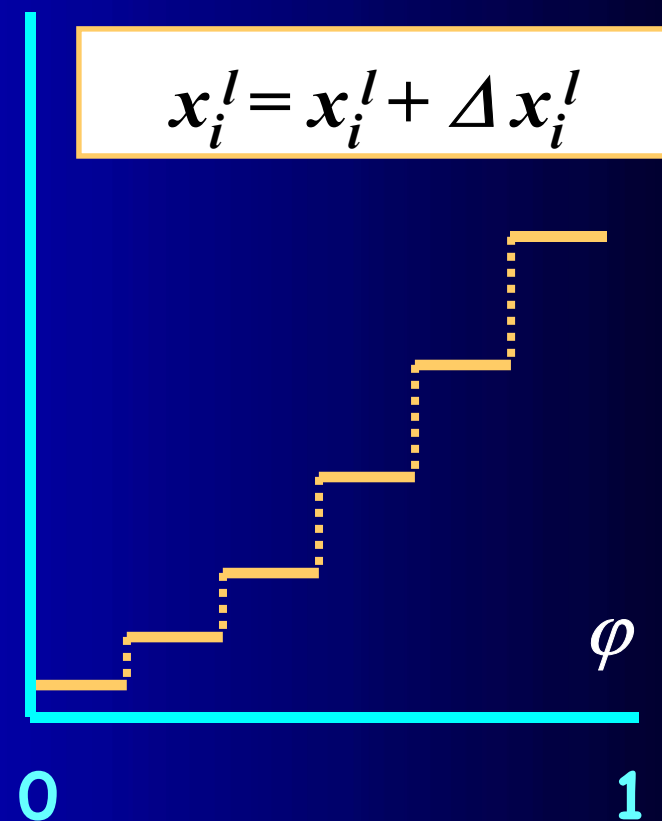
Принцип построения конечно-разностных схем

x_i^s Состав твердой фазы



$$x_i^s = K_i^{s-l} x_i^l$$

x_i^l Состав расплава



$$x_i^l = x_i^l + \Delta x_i^l$$

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

ЧТО НЕОБХОДИМО ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ЧИСЛЕННЫХ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ?

При заданном валовом составе гетерогенной расплавно-кристаллической системы или исходного расплава (для случая фракционирования) необходимо “научить алгоритмы” определять:

- (1) Первый кристаллизующийся минерал (включая его состав),*
- (2) Последовательность выделения контактических минералов,*
- (3) Пропорции кристаллизации этих минералов,*
- (4) Составы минералов и расплава по мере понижения температуры или повышении степени кристаллизации исходной системы*

ДВА ГЛАВНЫХ МЕТОДА

- (1) Минимизация термодинамических потенциалов**
(обычно свободной энергии Гиббса) **для заданного состава системы**, используя значения свободной энергии Гиббса для расплава и минеральных фаз при заданных P - T условиях
- (2) Численное решение систем нелинейных уравнений**
(известных как “закон действующих масс”), **связывающих составы минералов и расплава при заданных P - T условиях** - с использованием констант распределения или констант равновесия минерал-расплав

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

- (1) Свободные энергии минералов и расплава G рассчитываются при помощи термохимических данных (энтальпия, энтропия, теплоемкость из термодинамических справочников и баз данных)
- (2) Оценки активности выбранных компонентов расплава (при помощи параметров смешения W_{ij} , калиброванных по результатам экспериментальных данных)
- (3) Константы распределения, описывающие равновесия минерал – расплав (рассчитываются напрямую по результатам экспериментов в расплавно-кристаллических системах)

ЭМПИРИЧЕСКИЙ БАЗИС ОБОИХ ПОДХОДОВ

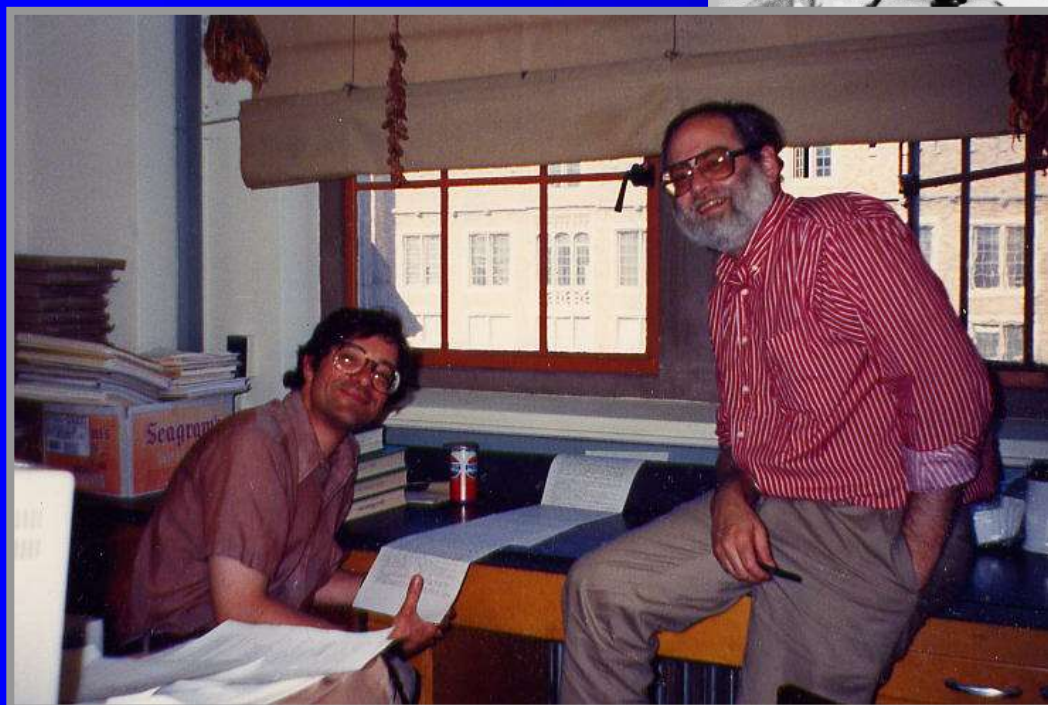
Результаты экспериментов по плавлению и кристаллизации магматических пород и их синтетических аналогов в широком диапазоне P - T - fO_2 - H_2O условий

Отсюда необходимость разработки методов математической обработки (оптимизации) экспериментальных данных, полученных в разных лабораториях, разными методами для разных минералов и составов модельных систем

Термодинамически последовательные модели кристаллизации магм

ПРОГРАММЫ	ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ
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)



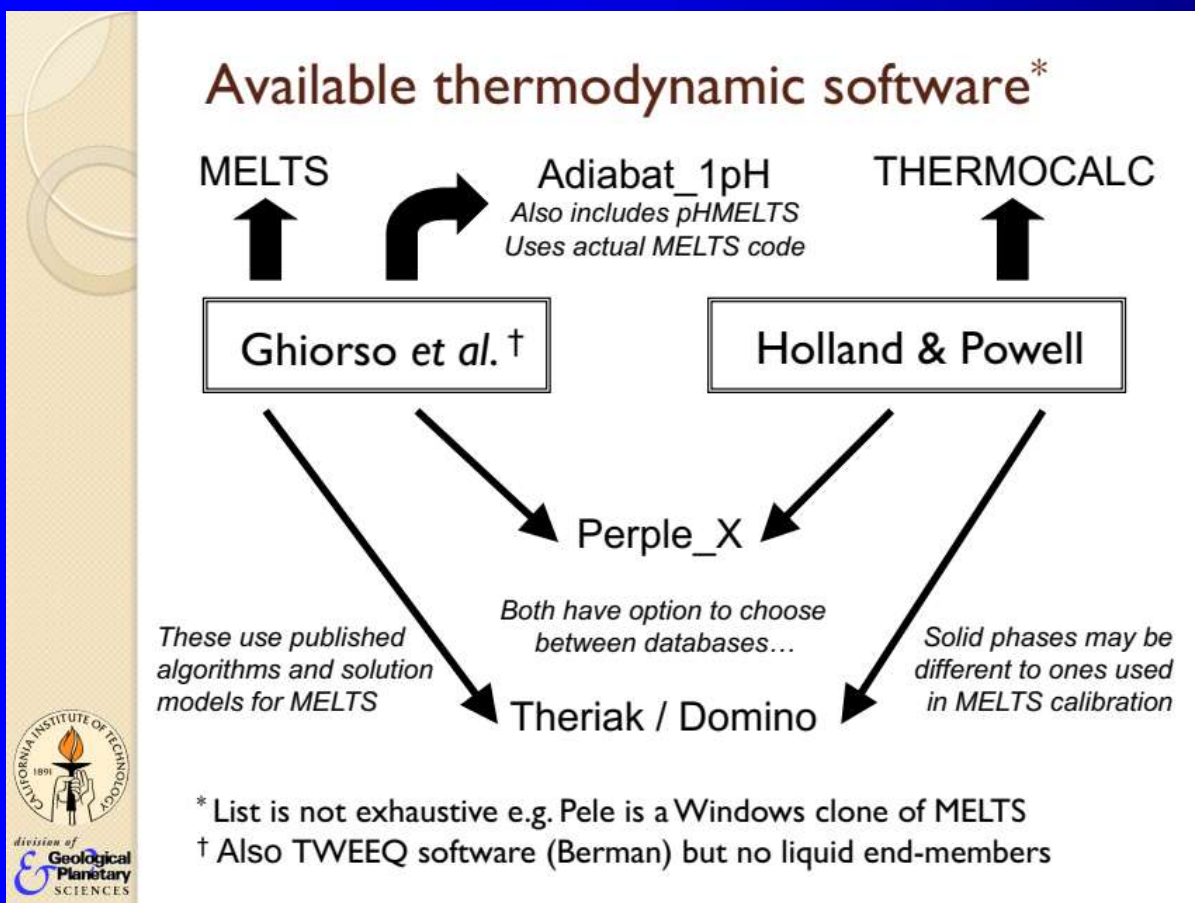
**Марк Гиорсоу (слева)
и Ричард Сэк:**
Авторы модели **MELTS**
(Вашингтонский университет,
Сиэтл, 1991)

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Классический термодинамический подход (минимизация G)

(1) Программы семейства
MELTS, начиная с работ
(Ghiorso, Sack, 1985-1987)

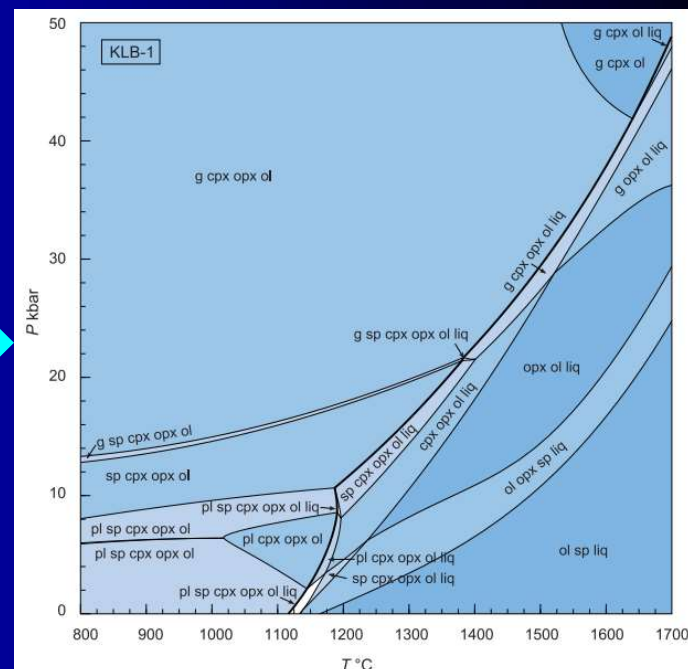
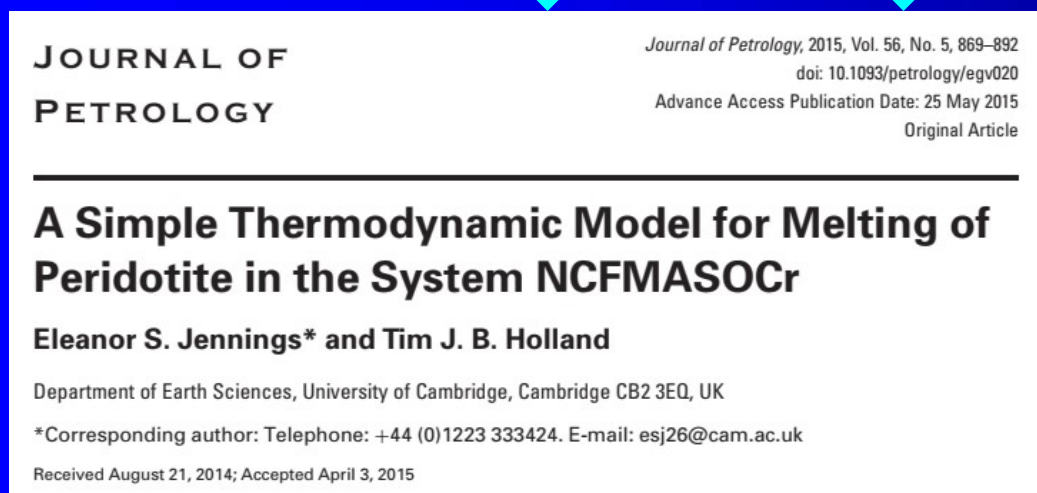
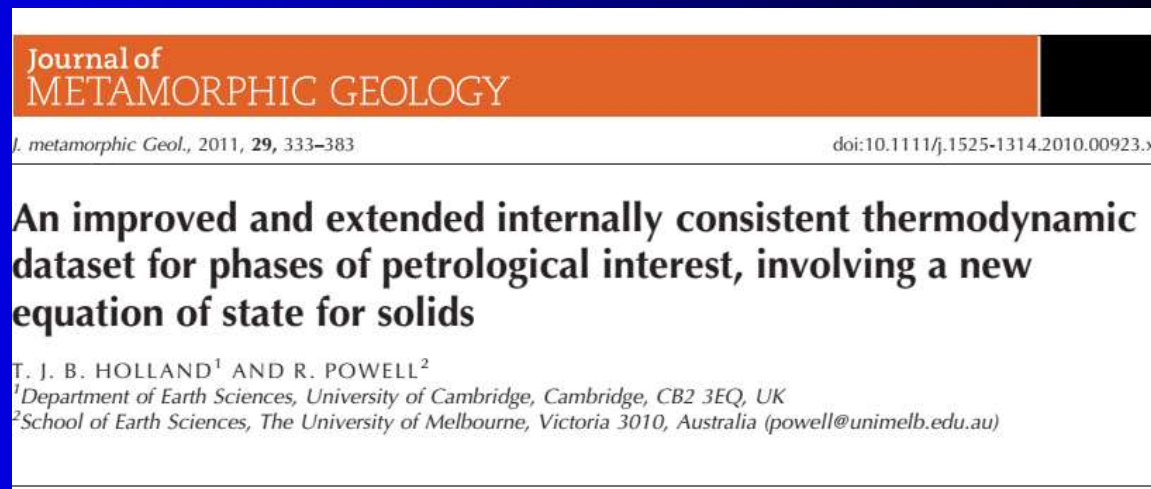
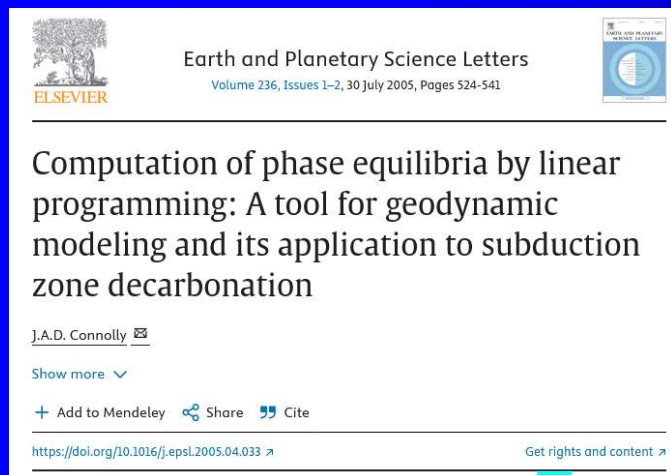
(2) Программы, основанные на использовании
алгоритма минимизации (Connolly, 2005) с
подключением различных баз данных и моделей
твердых растворов (*Perple_X*)



ПОДРОБНЕЕ ПРО PEPLE_X для магматических систем

Минимизация G методами
динамического программирования

Новая база термодинамических данных



СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Полуэмпирический подход (итерационное решение систем уравнений равновесия по закону действующих масс для пар минерал - расплав)

(1) Программы семейства

КОМАГМАТ (COMAGMAT), начиная с работ (Арискин, Френкель, 1982; Френкель, Арискин, 1984)

(2) Программы семейства

PETROLOG, начиная с работы (Danyushevsky, Plechov, 2011)

(3) Программа КриМинал

(Бычков, Коптек-Дворников, 2023)

Термодинамическое обоснование алгоритмов дано для программ семейств MELTS, Perple_X и КОМАГМАТ !

$$\ln K = \Delta G / RT$$



Journal of Volcanology and Geothermal Research 90 (1999) 115–162

Journal of volcanology
and geothermal research

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, 117912, Federation

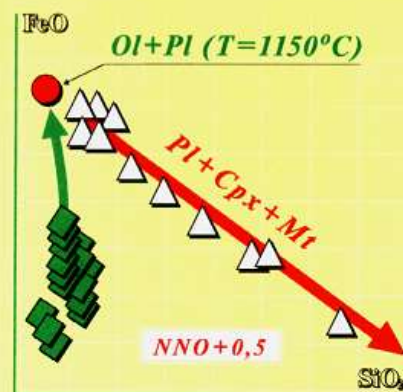
Received 21 September 1998; accepted 21 January 1999

Abstract

A new version of COMAGMAT-3.5 model designed for computer simulations of equilibrium and fractionation of magmas. The model is based on the most important thermodynamic data available. The model is designed for the user to study the effect of the use of COMAGMAT (the model calibration) has been conducted. As a result, initial magmas and the fractionation of magmas are measured.

А.А.Арискин, Г.С.Бармина

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ при кристаллизации базальтовых магм



ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПРО КОМАГМАТ

Geochemistry International, Vol. 42, Suppl. 1, 2004, pp. 11–1117.
Original Russian Text Copyright © 2004 by Ariskin, Barmina.
English Translation Copyright © 2004 by IAGLR "Russia/Interpreting" (Russia).

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. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia

Abstract—This publication of computer model intermediate composition given in detail, including text and partial magmas.

JOURNAL OF
PETROLOGY

Journal of Petrology, 2018, Vol. 59, No. 2, 283–298

doi: 10.1093/petrology/egy026

Advance Access Publication Date: 1 March 2018

Original Article

OXFORD

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

ПЕТРОЛОГИЯ, 2023, том 31, № 5, с. 552–569

УДК 549.324.35,552.18 (571.53/55)550.42,552.311

ОБНОВЛЕННЫЙ КОМАГМАТ-5: МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОХРОМИСТОЙ ШПИНЕЛИ

© 2023 г. А. А. Арискин^{а, б, *}, К. А. Бычков^с, Г. С. Николаев^б, Г. С. Бармина^б

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^б Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

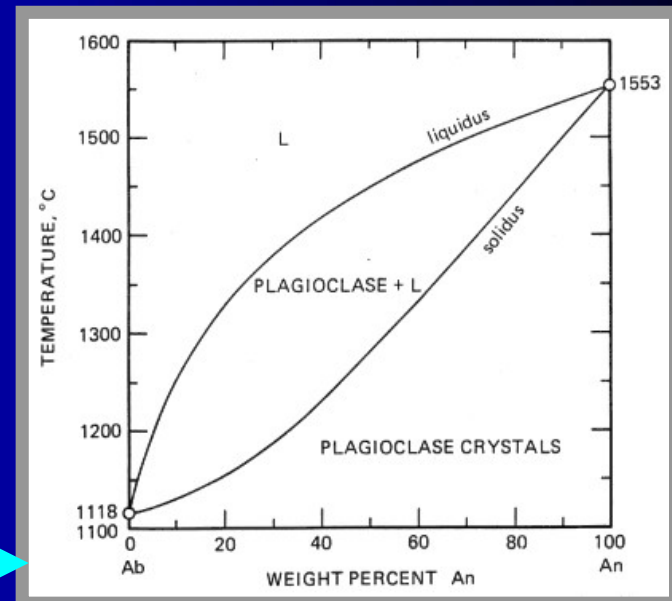
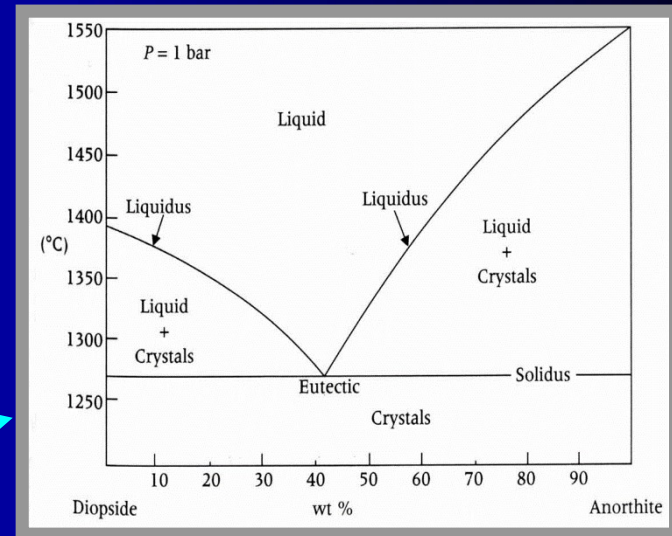
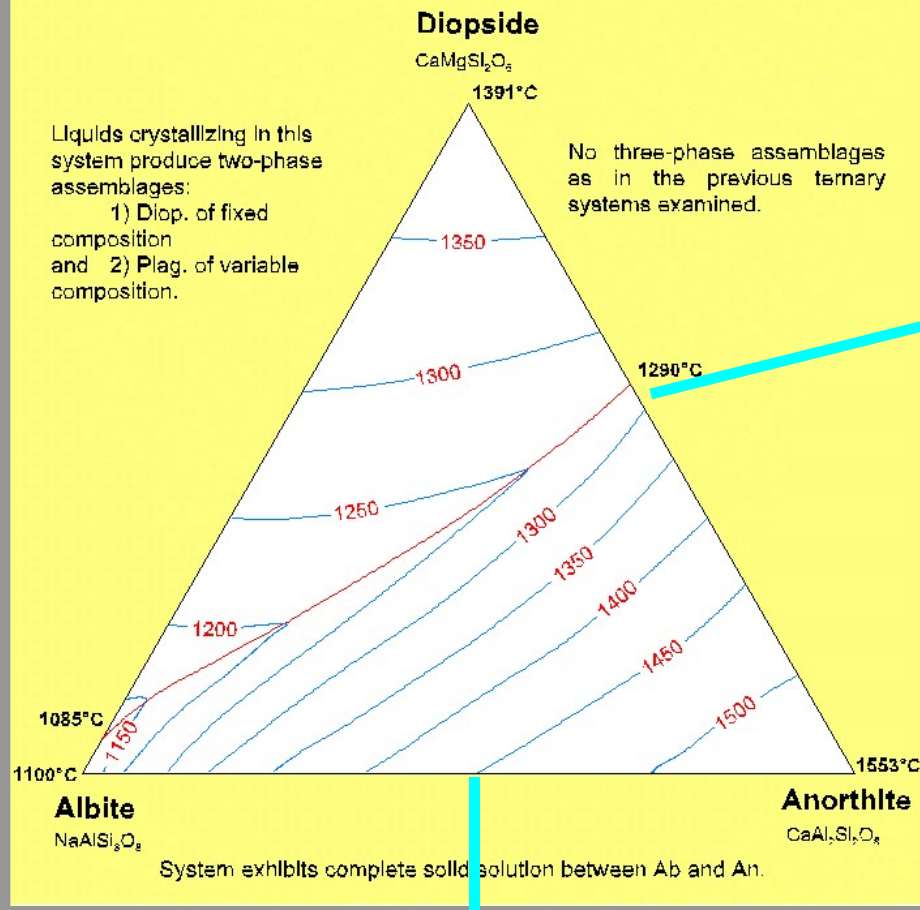
^с ООО "Мюон", Москва, Россия

*e-mail: ariskin@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ КАЛИБРОВКИ МОДЕЛИ КОМАГМАТ

Термодинамическая трактовка системы Di-Ab-An

Diopside - Albite - Anorthite System

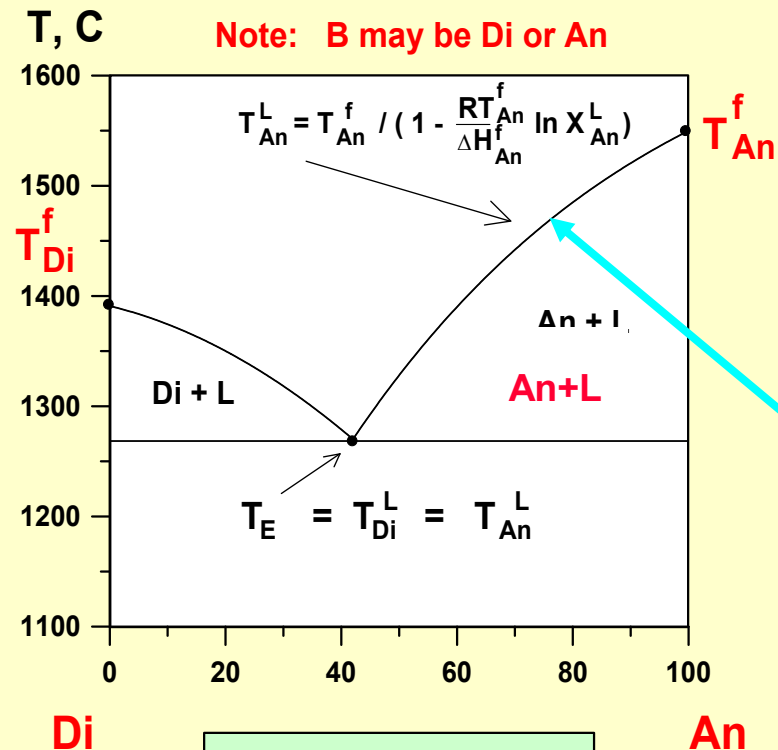


ОПИСАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ DI-AN

SCHROEDER's Equation

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

Note: B may be Di or An



EUTECTIC composition

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

УРАВНЕНИЕ ШРЕДЕРА:

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

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

T_B^f - температуры плавления ЭТИХ КОМПОНЕНТОВ;

R - газовая постоянная.

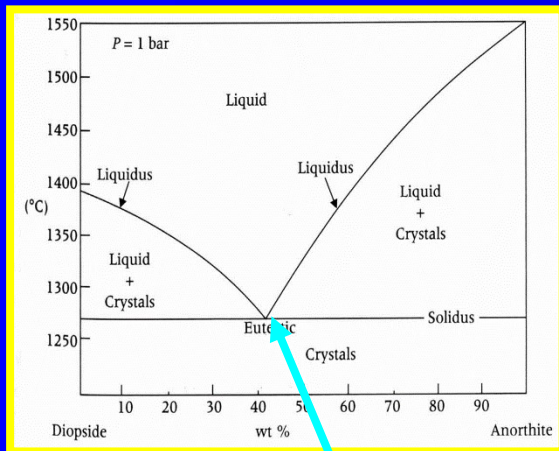
Значение T_B^L представляет температуру ликвидусных кривых для *Di* или *An*:

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

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

Описание эвтектической системы Di-An

Температуры ликвидуса:



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

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

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*:

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

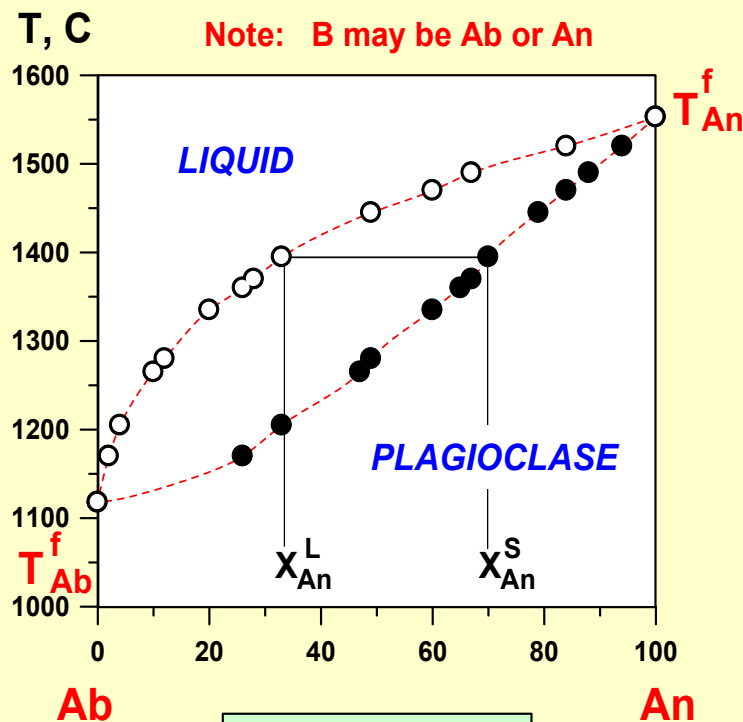
можно решить систему относительно $X_{An}^L = 1 - X_{Di}^L$

или $X_{Di}^L = 1 - X_{An}^L$

ОПИСАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ АВ-АН

VAN-LAAR's Equation

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



PL composition

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

УРАВНЕНИЕ ВАН-ЛААРА:

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

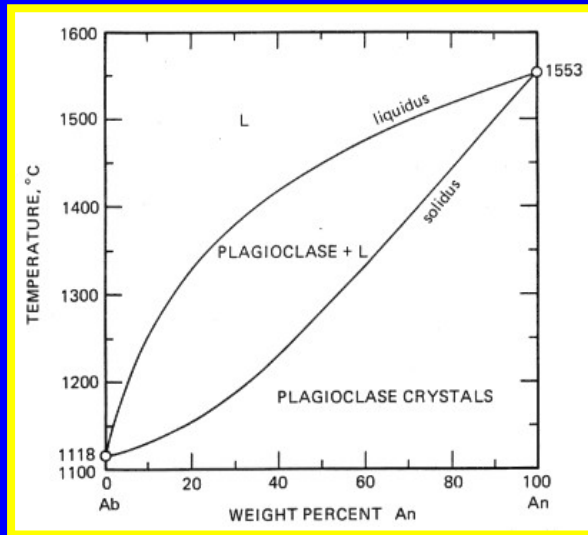
X_B^S - содержание *Ab* и *An* в плагиоклазе,

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:

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

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

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

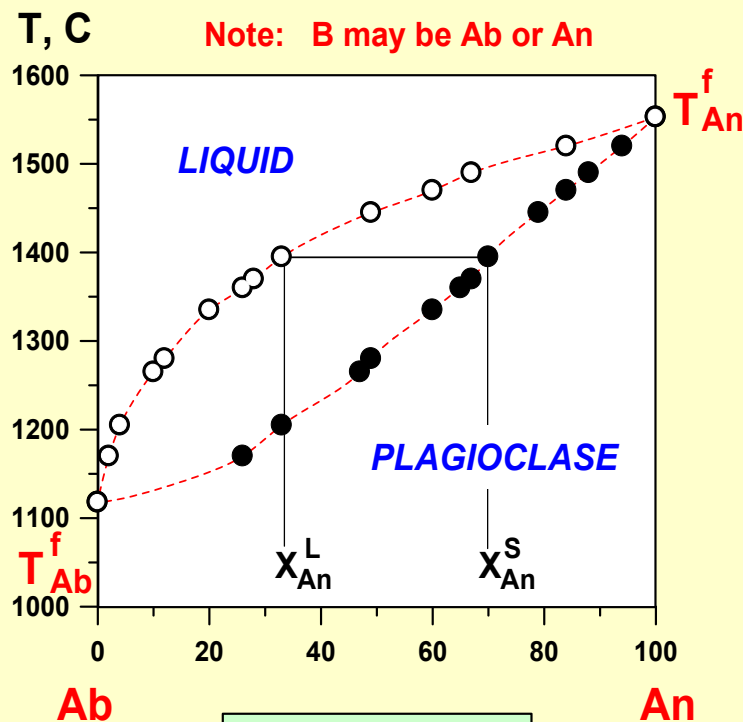
можно решить систему относительно $X_{An}^L = 1 - X_{Ab}^L$

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

ОПИСАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ AB-AN

VAN-LAAR's Equation

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



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,

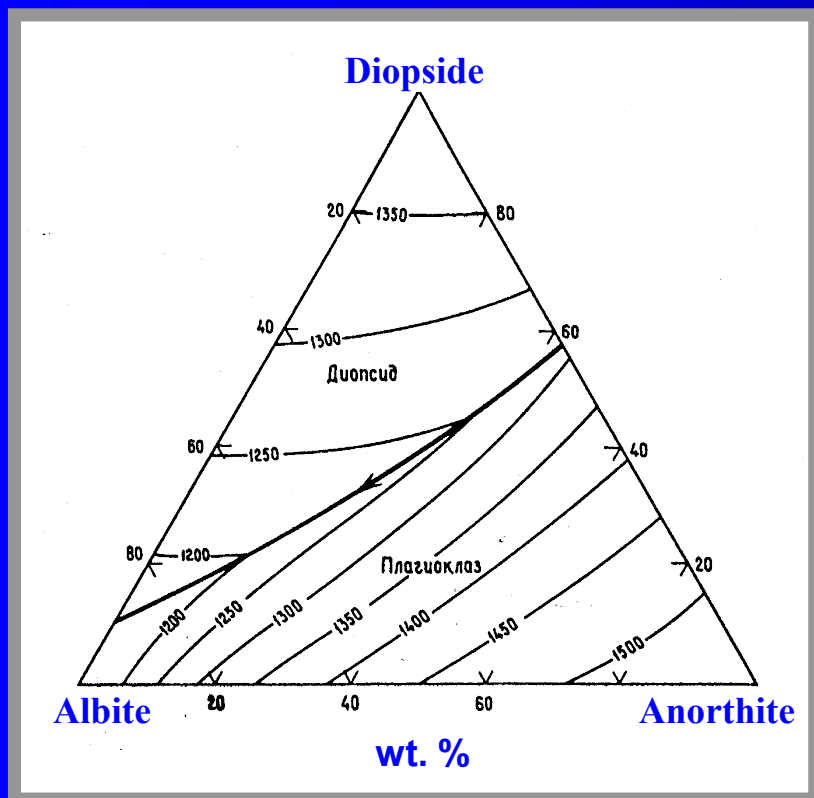
ΔH_B^f мольные теплоты плавления чистого Ab и An,

T_B^f - температуры плавления ЭТИХ КОМПОНЕНТОВ.

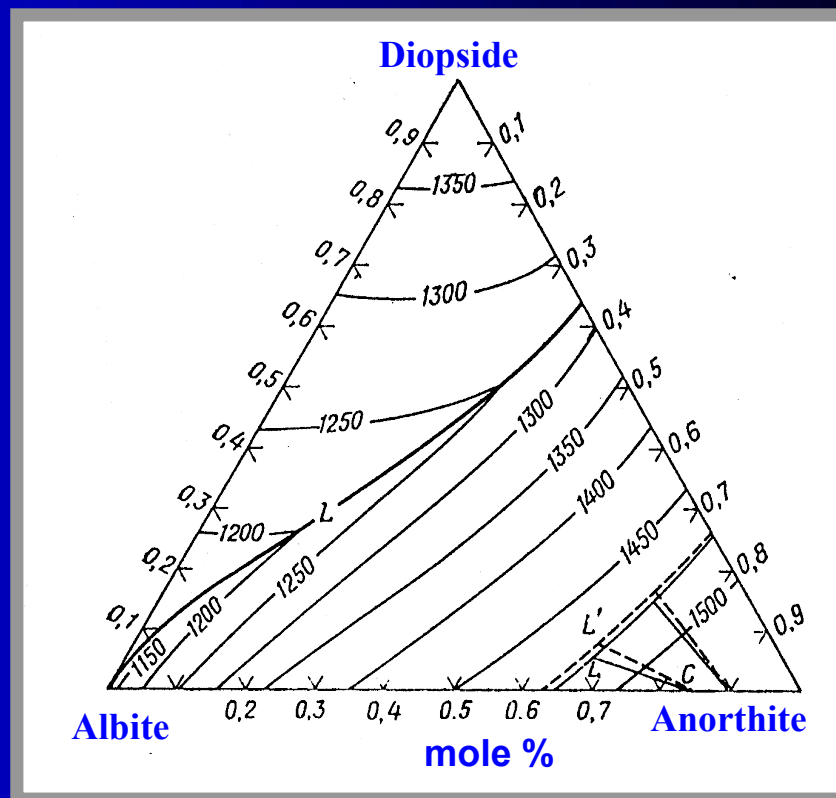
$X_B^L / X_B^S = K$ – константа равновесия, характеризующая распределение Ab или An между расплавом и кристаллами плагиоклаза

ПРИМЕР РАСЧЕТА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ DI-AB-AN

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ



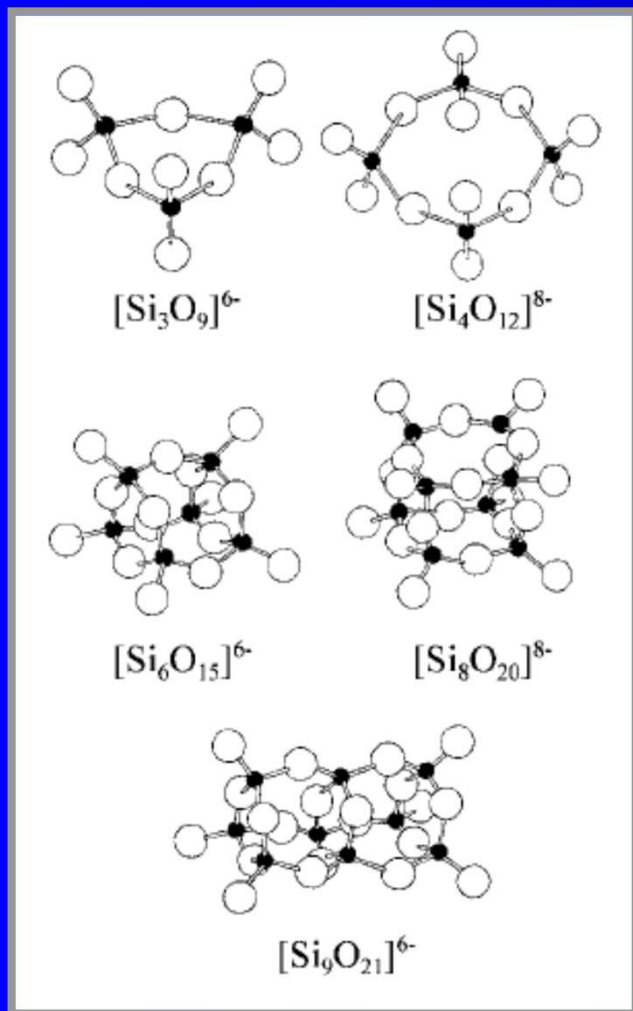
РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ



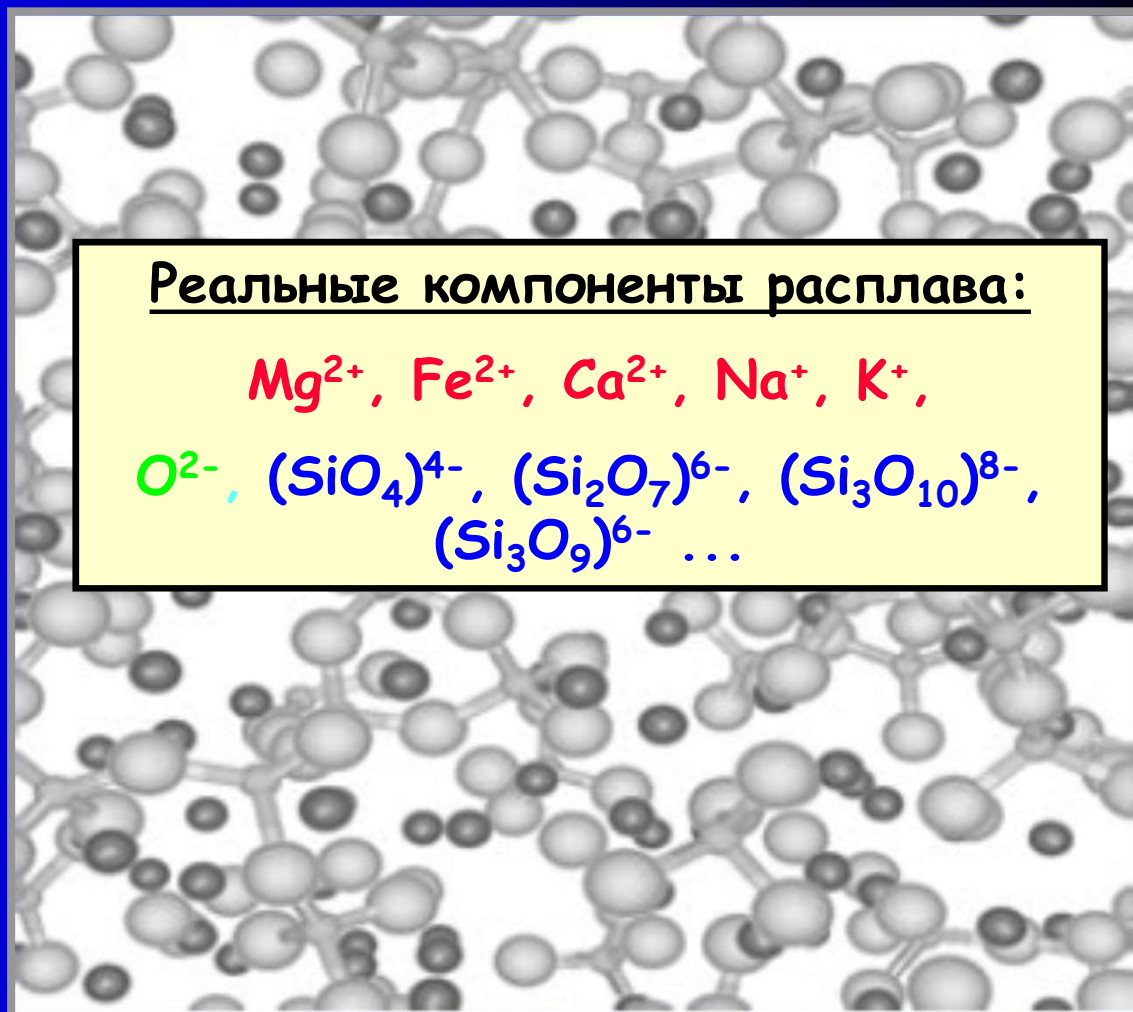
Параметры расчетов: $T_{Di}^f = 1663 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_{An}^f = 1823 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_{Ab}^f = 1370 \text{ }^\circ\text{K}$

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

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСТПЛАВОВ

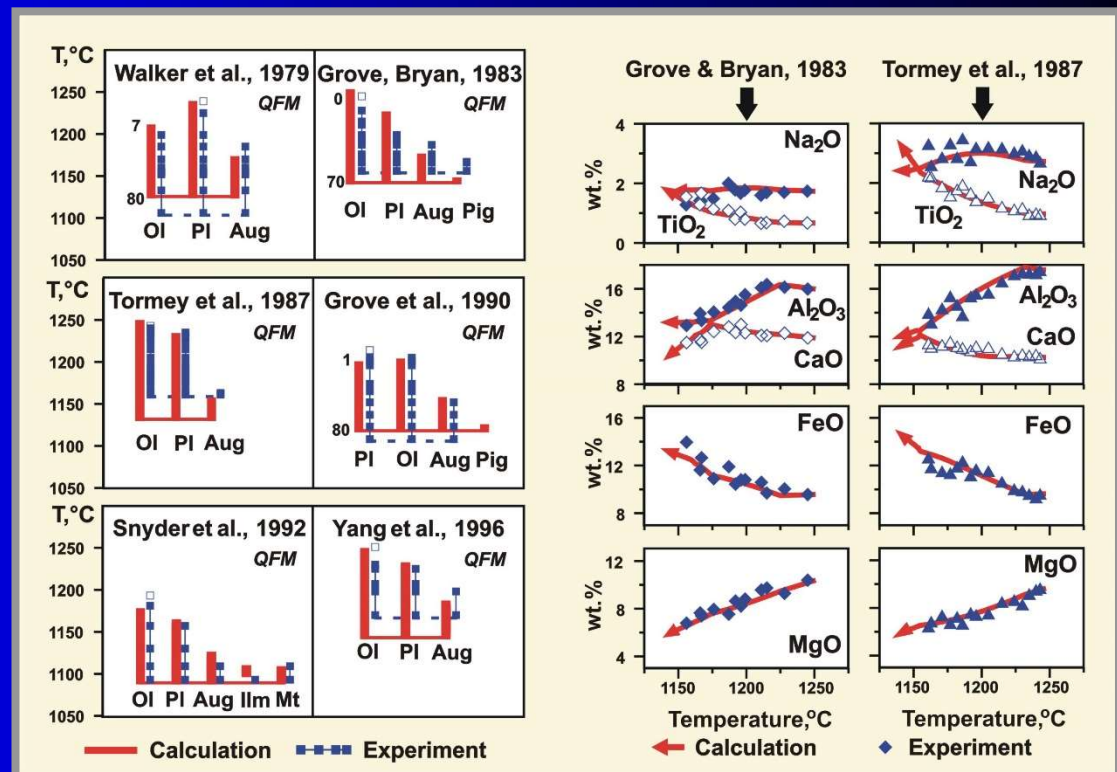
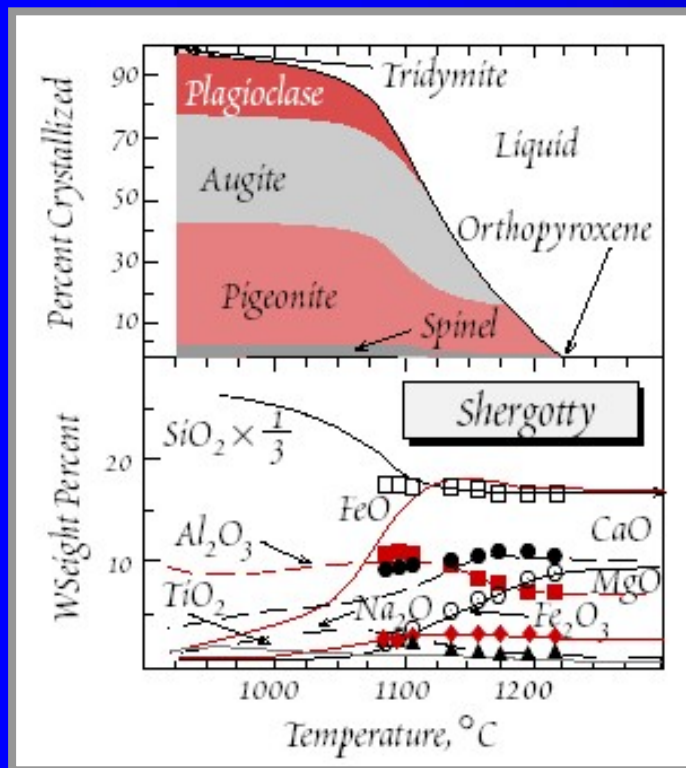


Простейшие кольца
(Вокрис, 1955)



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.

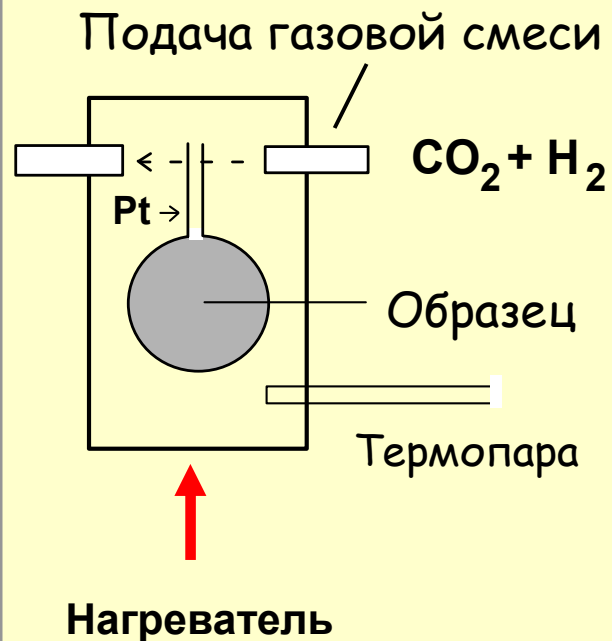
КОМАГМАТ (Ariskin et al., 1993)

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			
	1291	25.0	LQ	OL	SP			
Расплав (LQ)	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			
	1231	24.0	LQ	OL	SP			
	1221	24.0	LQ	OL	SP			
Шпинель (SP)	1212	68.0	LQ	OL	SP			
	1200	70.0	LQ	OL	SP			
	1190	72.0	LQ	OL	SP			
	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
Плагноклаз (PL)	1149	263.0	LQ	OL	SP	PL	AU	PG

ОТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ К ЭМПИРИЧЕСКИМ ГЕОТЕРМОМЕТРАМ В ФОРМЕ КОЭФИЦИЕНТОВ РАСТРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛ - РАСТПЛАВ

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПЛАГИОКЛАЗ - РАСПЛАВ

$$K_{An} = X_{An}^{Pl} / X_{An}^L \longrightarrow K_{CaO} = X_{CaO}^{Pl} / X^L$$

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИН - РАСПЛАВ

$$K_{Fo} = X_{Fo}^{Ol} / X_{Fo}^L \longrightarrow K_{MgO} = X_{MgO}^{Ol} / X^L_{MgO}$$



Форма геотермометров:

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

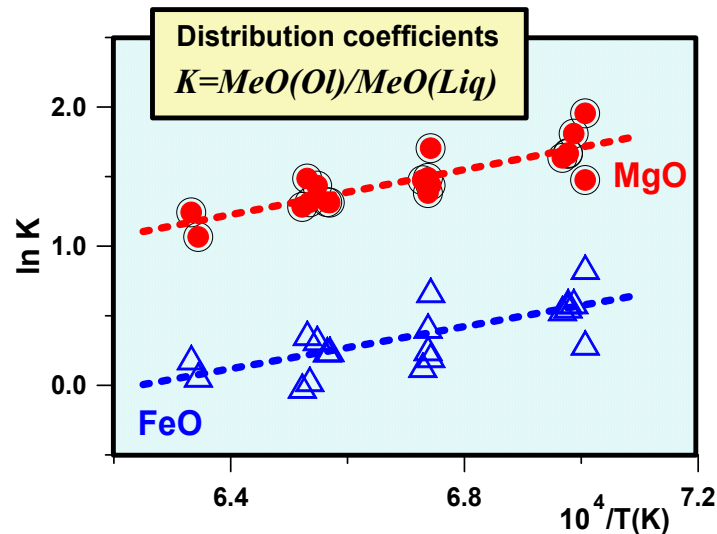
А, В, и С – эмпирически калиброванные константы,

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

$$K_{CaO} = X_{CaO}^{Pl} / X_{CaO}^L \longrightarrow K_{An} = X_{An}^{Pl} / [X_{CaO}^L X_{Al_2O_3}^L (X_{SiO_2}^L)^2]$$

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИН - РАСПЛАВ

$$K_{MgO} = X_{MgO}^{Ol} / X_{MgO}^L \longrightarrow K_{Fo} = X_{Fo}^{Ol} / [(X_{MgO}^L)^2 X_{SiO_2}^L]$$

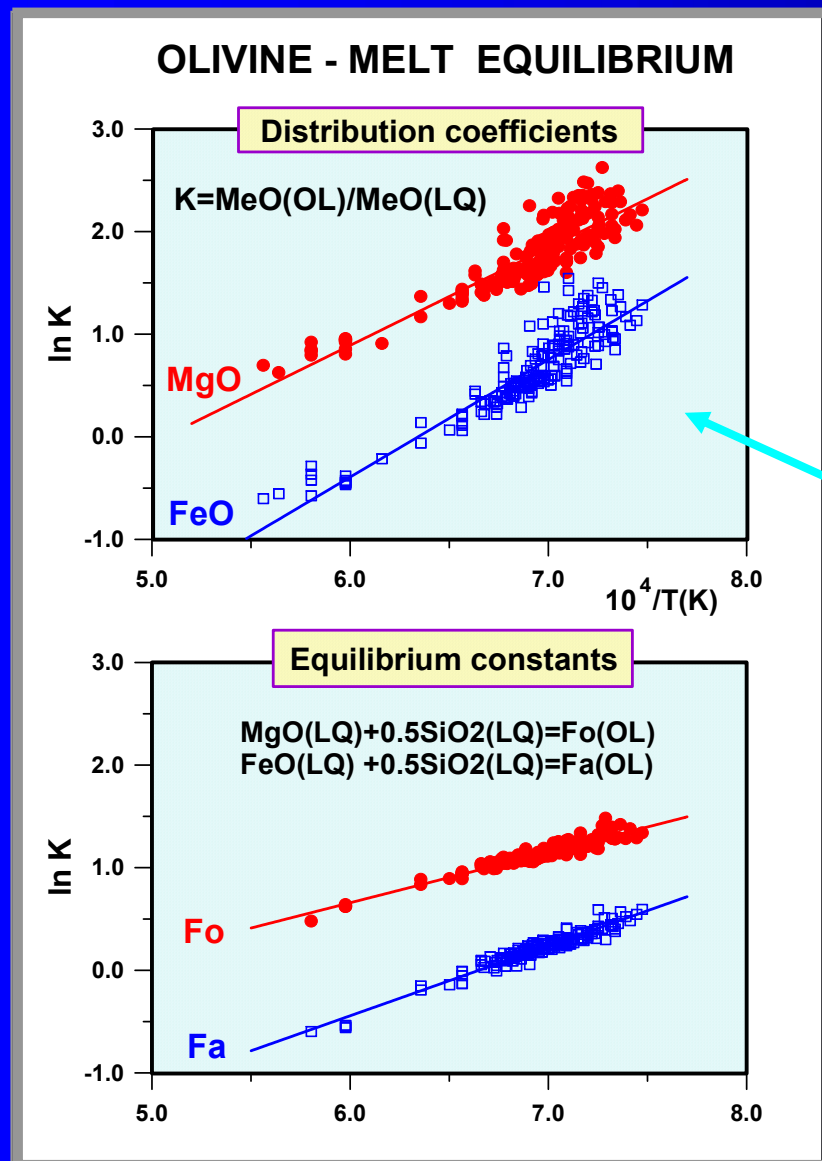
Форма сохраняется:

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

но меняется смысл
константы распределения !

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

ПРИМЕРЫ НОВЫХ ОЛИВИНОВЫХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ



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**.

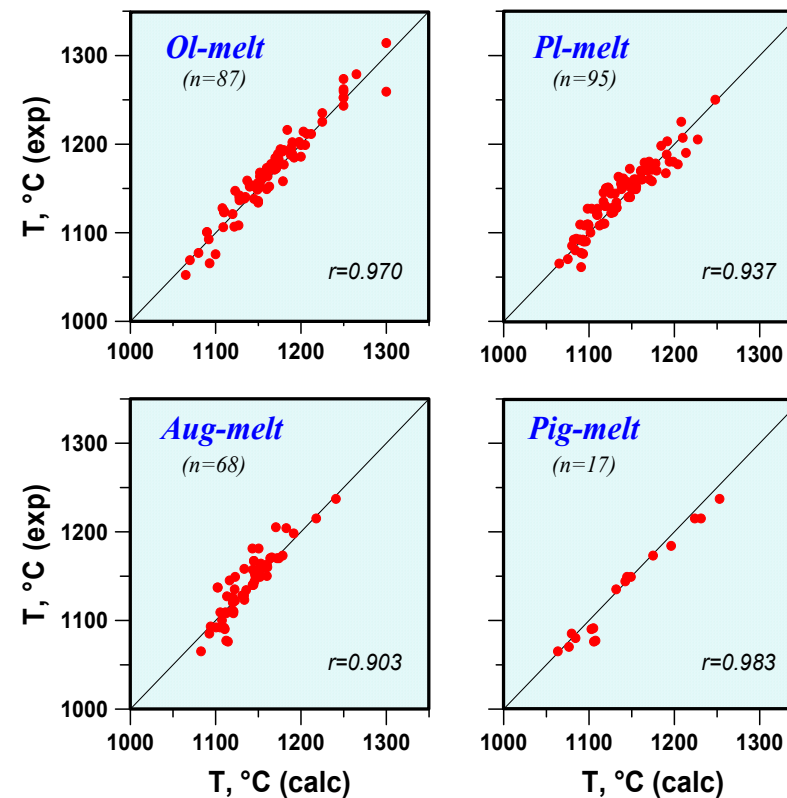
Затем логарифмы этих значений представлены как функция обратной температуры $1/T$.

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

ГЛАВНЫЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ МИНЕРАЛ – РАСТПЛАВ, использованные при разработке модели КОМАГМАТ

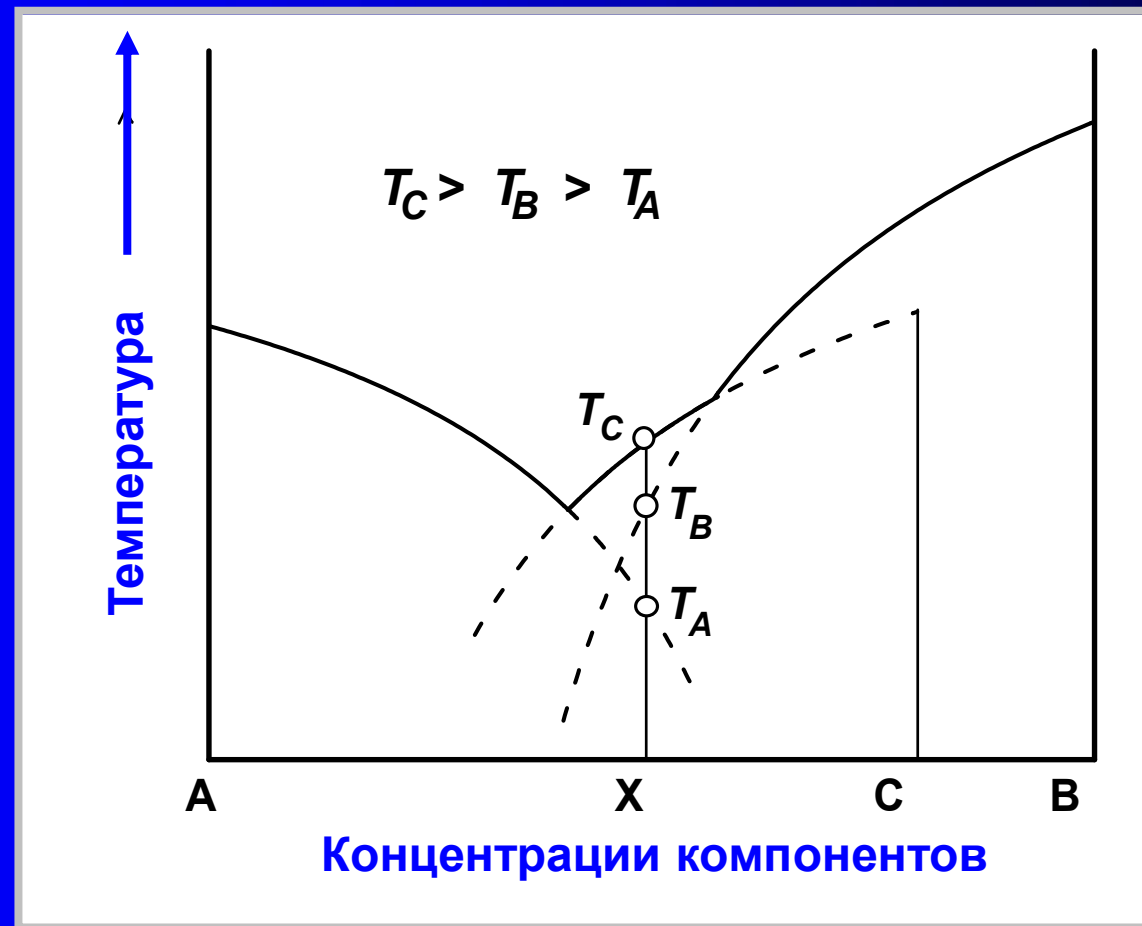
Mineral	Comp	Calibrated equations	n	Ref
<i>Ol</i>	<i>Fo</i>	$\ln K = 5543 / T - 2.32 + 0.210 \ln (Al/Si)$	67	Ariskin et al., 1993
	<i>Fa</i>	$\ln K = 6547 / T - 4.22 + 0.084 \ln (Al/Si)$		
<i>Pl</i>	<i>An</i>	$\ln K = 10641 / T - 1.32 + 0.369 \ln R$	58	Ariskin & Barmina, 1990
	<i>Ab</i>	$\ln K = 11683 / T - 6.16 - 0.119 \ln R$		
<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. $R = \ln [(Na + K) Al / Si^2]$.



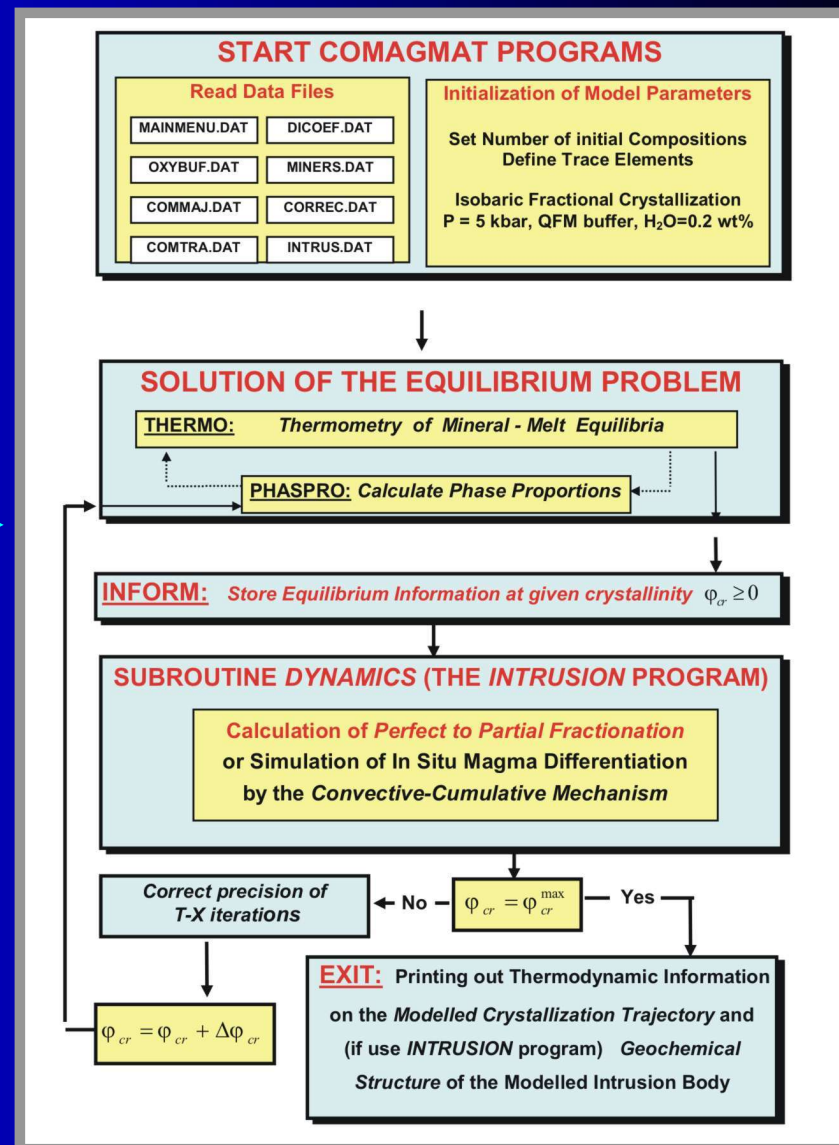
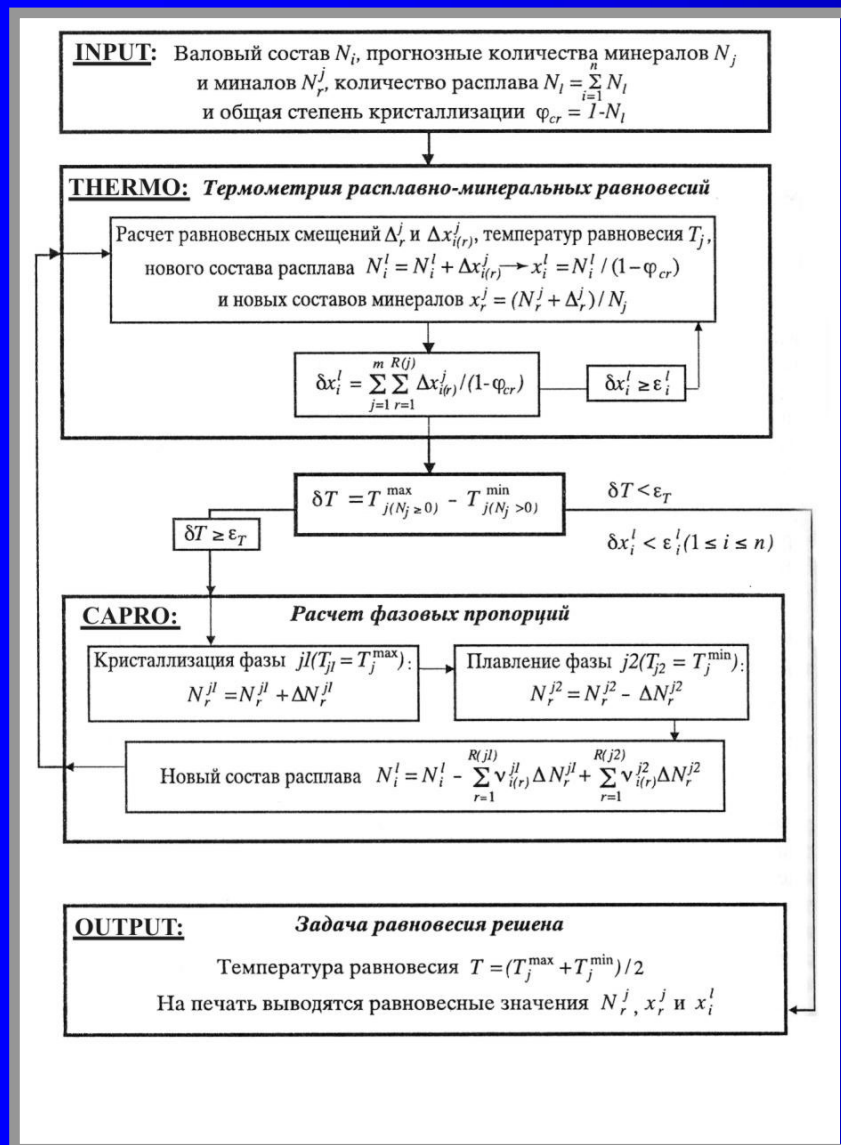
Эти зависимости позволяют воспроизводить
экспериментальные температуры с точностью **10-15 $^\circ\text{C}$** .

СХЕМА СООТНОШЕНИЙ ТЕМПЕРАТУР ЛИКВИДУСА В СИСТЕМЕ С РЕАКЦИОННОЙ ТОЧКОЙ

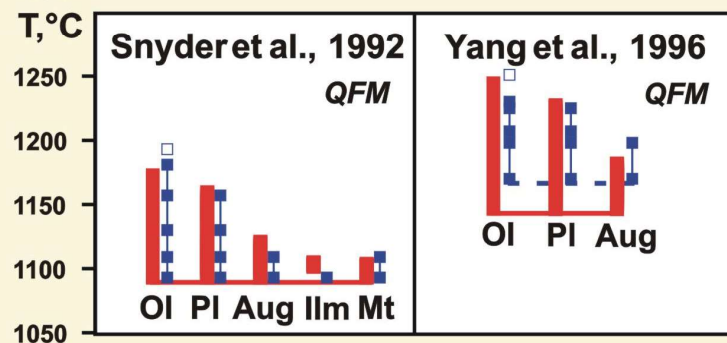
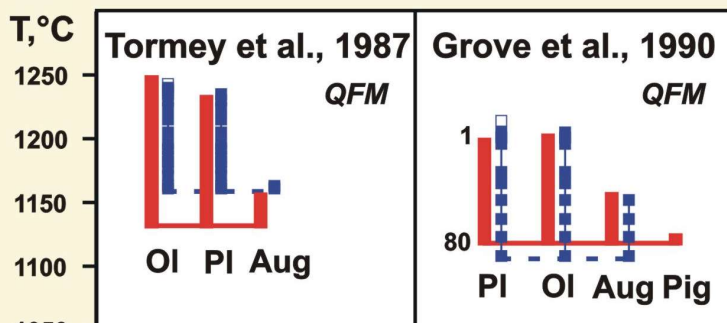
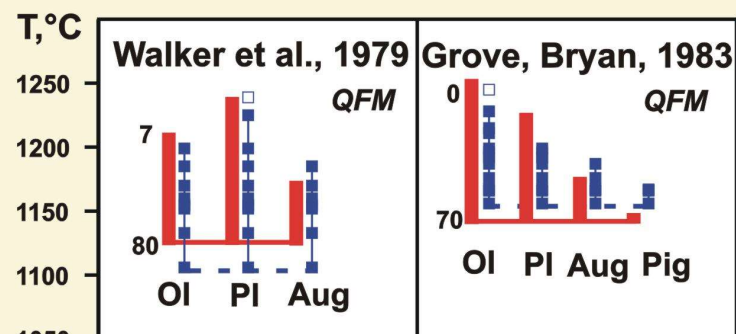


СТРУКТУРА ПРОГРАММЫ КОМАГМАТ

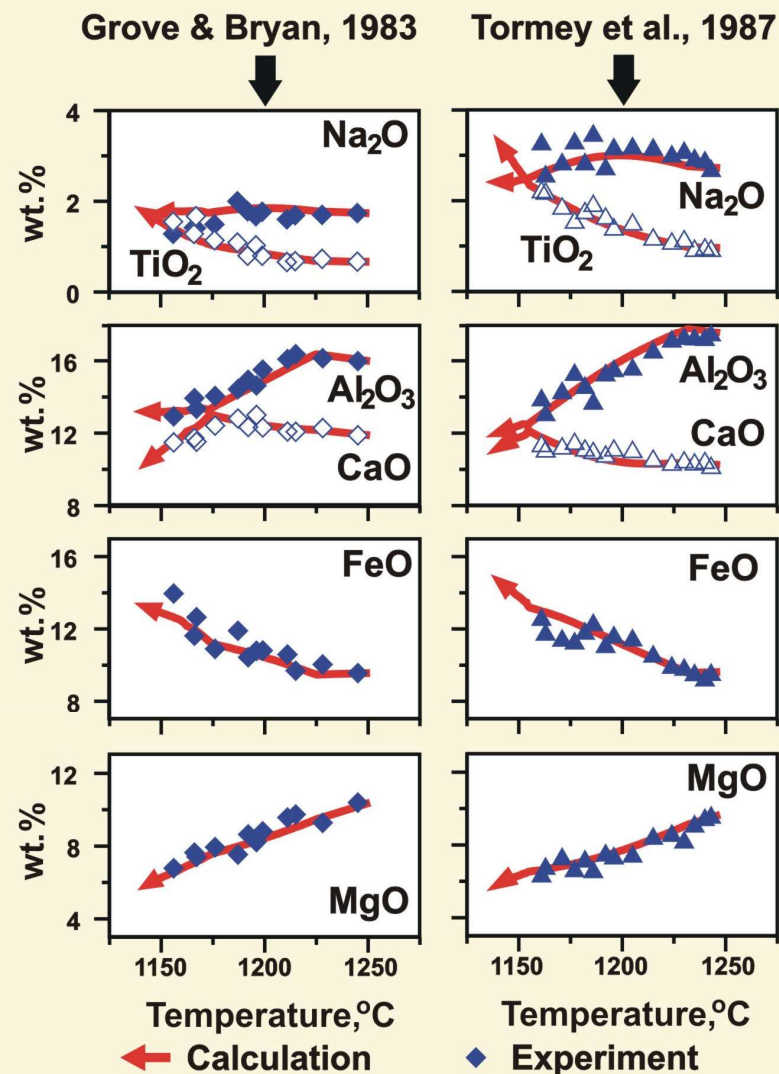
(<http://geo.web.ru/~ariskin//index.html>)



ПРИМЕРЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ порядок кристаллизации и вариационные диаграммы



— Calculation ■—■ Experiment

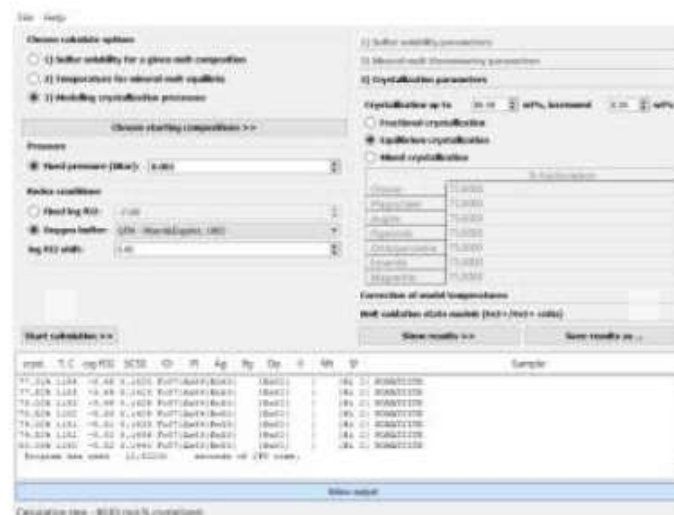


Где взять КОМАГМАТ (COMAGMAT)?

<https://comagmat.web.ru/apps-comaghmat.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, femic minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide-silicate ($\pm$ Fe-Ti oxides) proportions for multiple-saturated mineral assemblages.

 Download »[View details »](#)

Crystallization

Simulate equilibrium and fractional crystallization

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, femic minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide-silicate ($\pm$ Fe-Ti oxides) proportions for multiple-saturated mineral assemblages.

[View details »](#)

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.

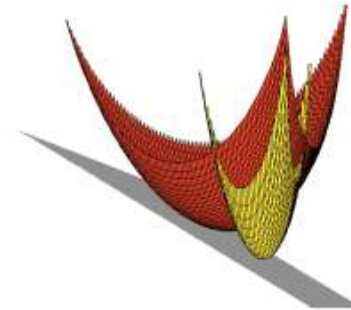
Сходства и различия версий 3.xx и 5.xx

<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 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 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 $f\text{O}_2$ -buffers	✓	✓
Simulation of closed to oxygen systems at given $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio	✗	✓
Simulating formation of layered intrusions	✗	✓
Correction for mineral-melt liquidus temperatures	✓	✓

Где взять MELTS/pMELTS и другие?



Teaching Petrology and Geochemistry with MELTS software

Current Applications and Future Possibilities

Paula Antoshechkina, Paul Asimow & Mark Ghiorso.

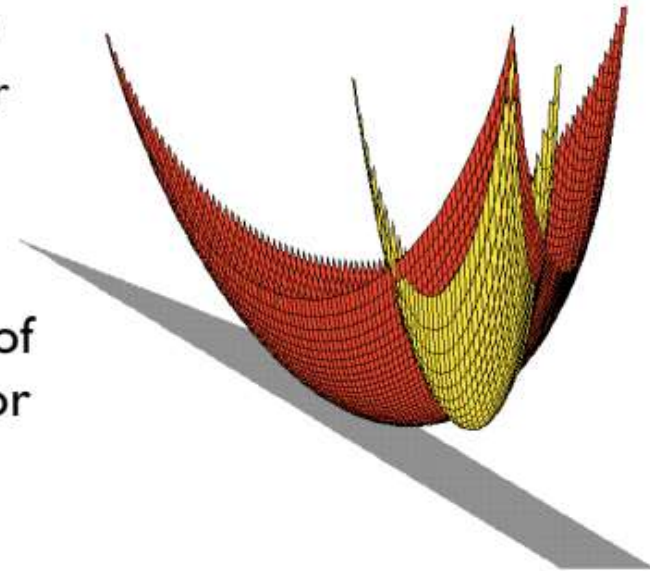


psmith@gps.caltech.edu
asimow@gps.caltech.edu
ghiorso@ofm-research.org

MELTS/pMELTS 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, pMELTS, ...)
- 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/>

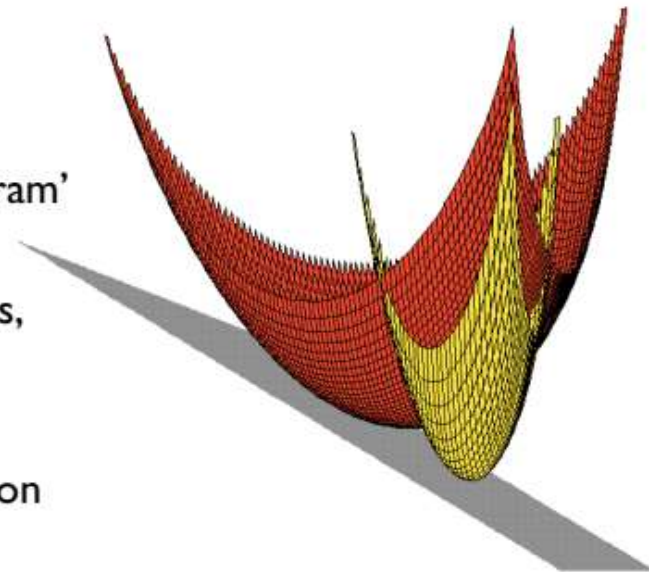


From Ghiorso 1994,
GCA 58, 5489-5501

MELTS/pMELTS 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*

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: +7495-9337003. Fax: +7495-9337054. E-mail: ariskin@rambler.ru

Received September 26, 2017; 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, 2013–2014) 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, ferrous minerals, and coexisting sulfides, as well as sulfide–silicate ($\pm$ Fe–Ti oxide) 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 southern Mid-Atlantic Ridge. The sulfide COMAGMAT was found to accurately predict the low S content observed in the glass (~600 ppm); other existing 'FeS' solubility models yield higher values, mostly >1000 ppm. In addition, using an experimentally studied high magnesian 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 reconstruction 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 oxide) proportions for multiple-saturated mineral assemblages, and

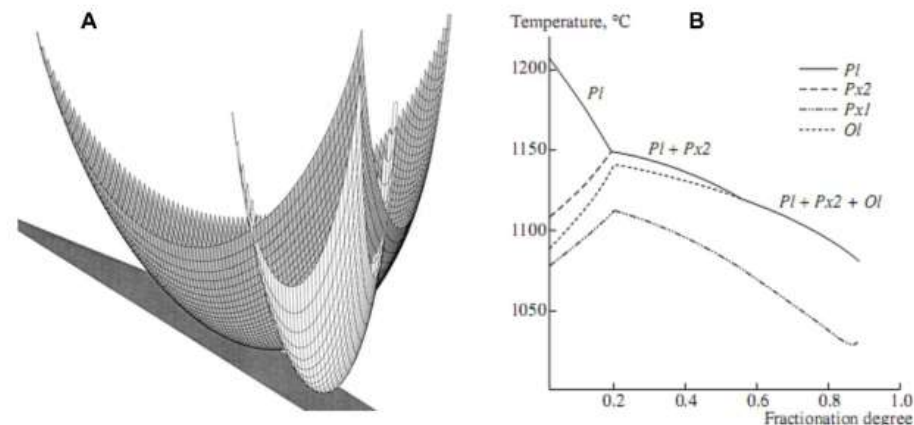


Figure 2.15. Two possible criteria for the saturation of a magmatic melt with solid minerals

COMAGMAT в сравнении с MELTS

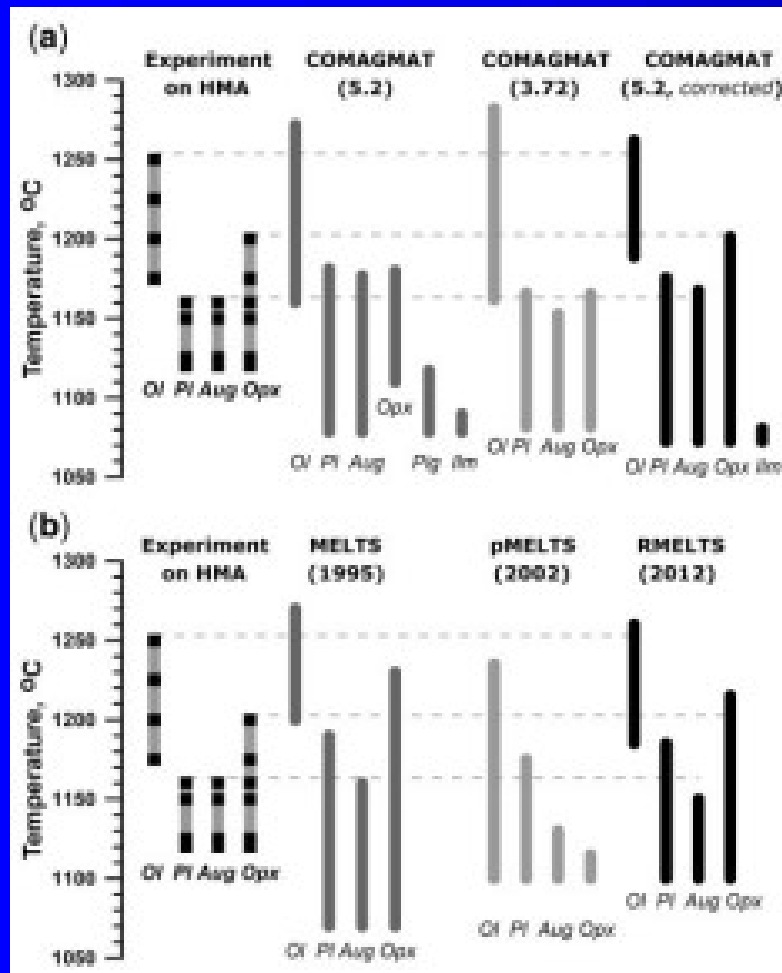


Fig. 2. Experimental and modeled sequences for equilibrium crystallization of the high-Mg andesite 85-41c (Grove *et al.*, 2003) at $P = 1$ atm and QFM. The dashed lines represent experimental liquidus temperatures for olivine, orthopyroxene, and clinopyroxene & plagioclase. (A) Calculations using the 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 Adiabatic_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://fmelts.ofm-research.org/unix.html>. The MELTS crystallization trajectory was modeled with a 10°C temperature increment in the 1300–1000 $^{\circ}\text{C}$ range; calculations using pMELTS and RMELTS were carried out in the 1265–1000 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ and 1220 $^{\circ}\text{C}$, 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.

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

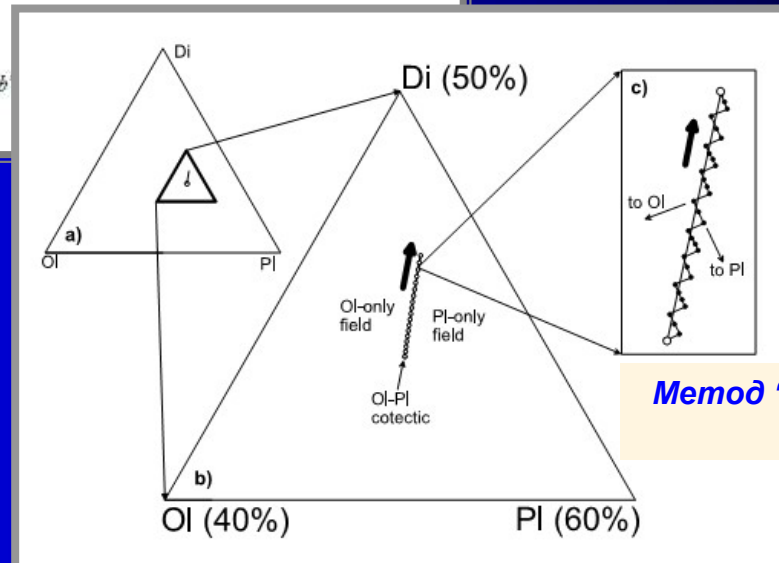
Petrology Department, Geology Faculty, Moscow State University, Vorob (pavel@web.ru)



П.Ю. Плечов



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



Метод "блуждания" около
котектики PI-OI

Обоснование метода “блуждания возле котектик” (1982-2011)

1982

ГЕОХИМИЯ

№ 3

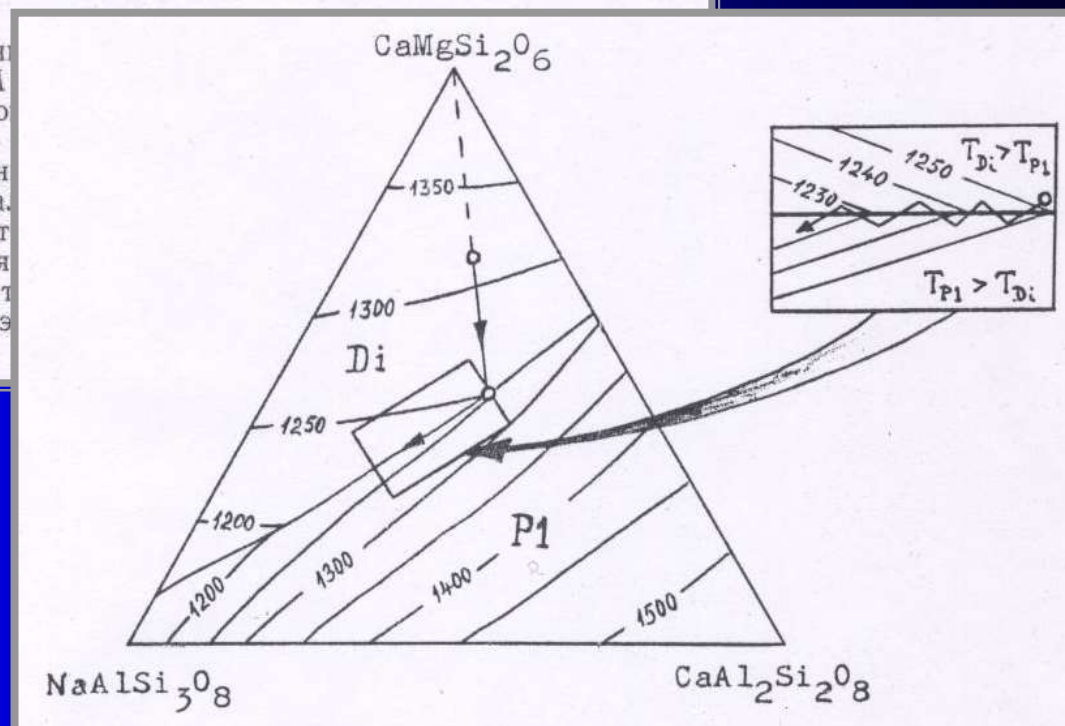
УДК 550.89

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСНОВНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ЭВМ

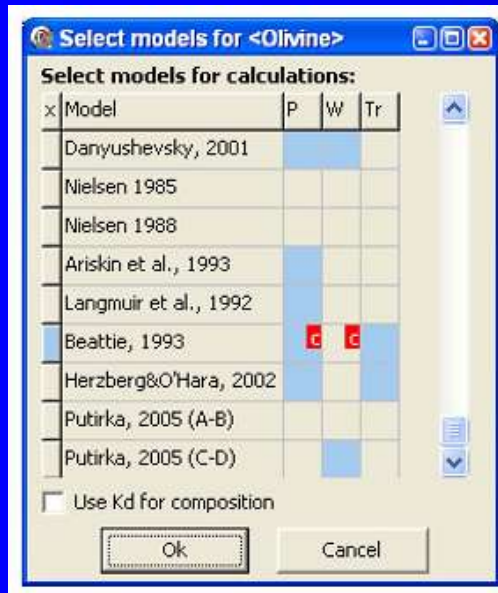
АРИСКИН А. А., ФРЕНКЕЛЬ М. Я.

На основании литературных дан построен алгоритм расчета на ЭВМ ных силикатных расплавов (порядо щихся минералов, состав расплава, в зависимости от степени фракцион чет траекторий фракционной криста ких по составу базальтам. Результат для количественной оценки влияния рость фракционирования жидкой и т порций кристаллизации и тенденции э

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



Проблемы произвольного выбора геотермометров в программе PETROLOG



Законы термодинамики требуют выполнение условия (Ghiorso, 1987)

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

Нарушение этих соотношений означает, что функция свободной энергии не определена во всем диапазоне составов

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	

В случае произвольного выбора геотермометров (основанных на разных моделях активности компонентов расплава) это условие нарушается

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

Необходимость контроля расчетов с пояснениями артефактов

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Бычков Дмитрий Алексеевич

Программа КриМинал и набор композитометров: инструменты для
моделирования равновесия силикатный расплав – минералы

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Программа КриМинал

