

НОВЫЙ ФЕРРО-ФЕРРИМЕТР – УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЁТА Fe^{3+}/Fe^{2+} В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИРОДНОГО РАСПЛАВА

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.

Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в силикатных расплавах существенно влияет на появление на ликвидусе хромшпинели, магнетита, ильменита, а также на ликвационное отделение сульфидной жидкости от силикатного расплава, определяя вероятные уровни накопления этих рудных минералов в расслоенных мафит-ультрамафитовых расслоенных интрузивах (Арьяева Н.С. и др., 2016; Арьяева Н.С. и др., 2018; Коптев-Дворников Е.В. и др., 2012). Это отношение определяется, прежде всего, летучестью кислорода в расплаве и составом расплава.

К настоящему времени предложен ряд уравнений, связывающих Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве с его составом и летучестью кислорода [Sack RO et al., 1980; Kilinc A et al., 1983; Николаев Г.С. и др., 1996 и др.]. Эти уравнения были получены в результате статистической обработки экспериментальных данных и, следовательно, сильно зависят от вовлечённой в обработку выборки экспериментальных данных.

В недавно опубликованной работе А.А.Борисова [Alexander Borisov et al., 2018] рассмотрены предыдущие подходы и на основе наиболее полной на сегодня выборки экспериментальных данных (результаты 435 экспериментов) предложено уравнение для расчёта Fe^{3+}/Fe^{2+} , имеющее вид:

$$\lg(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}) = k \lg f_{O_2} + h/T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; $k, h, d_i, d_{SiAl}, d_{SiMg}$ – коэффициенты при соответствующих

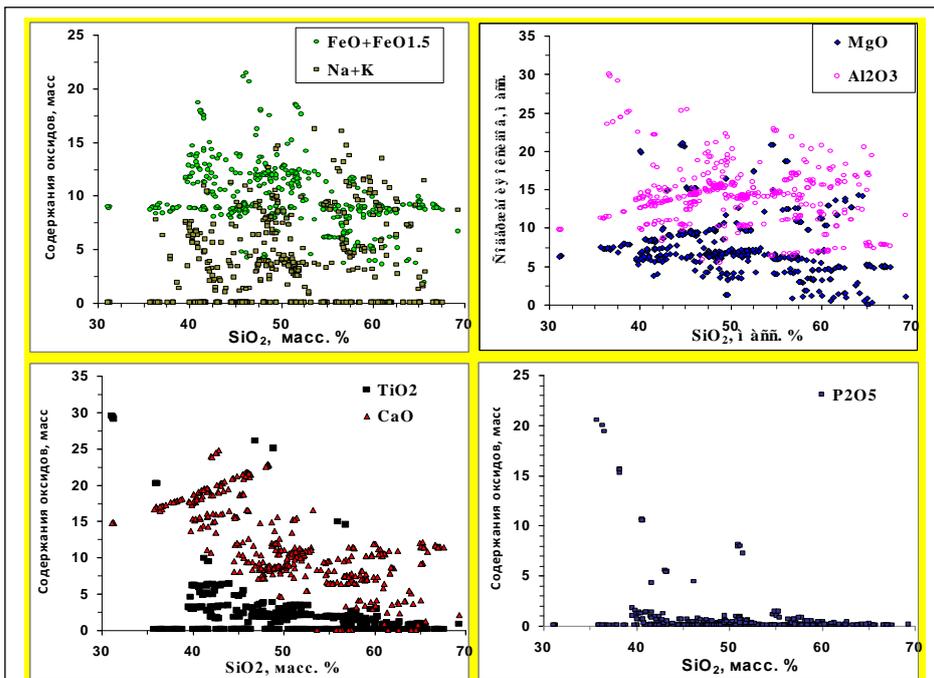


Рис. 1. Содержания оксидов в экспериментальных расплавах. 435 экспериментов в выборке.

переменных, c – константа и X_i – мольная доля i -ого компонента расплава.

Однако эта выборка включает много составов, выходящих за пределы природных магматических систем. Два обстоятельства нас насторожили:

1) судя по составам

экспериментальных расплавов (рис. 1), возможны ложные корреляции при

оптимизации коэффициентов при X_{TiO_2} и $X_{P_2O_5}$ в уравнении (1);

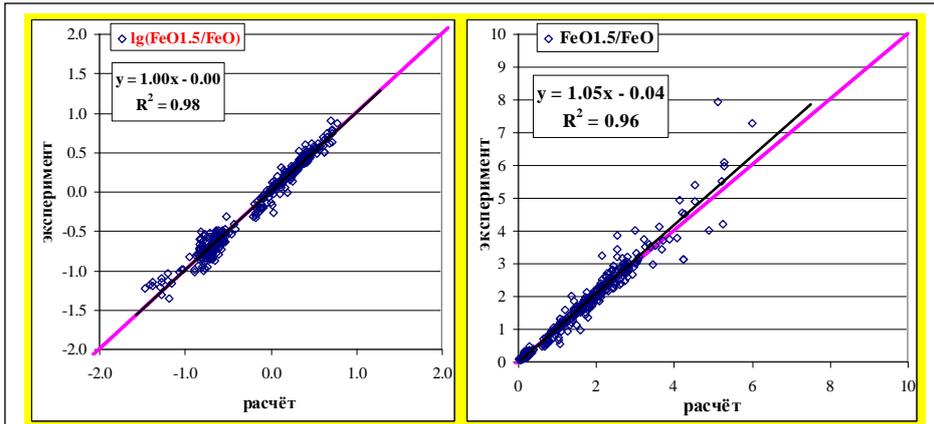


Рис.2. Корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями $\lg(X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO})$ (слева, расчёт по уравнению (1)) и между самими значениями отношений (справа). Линия равных значений малинового цвета. 435 экспериментов в выборке.

самими значениями Fe^{3+}/Fe^{2+} не столь хороша (рис. 2). Применение критерия согласия показало ненормальное распределение остатков.

Мы ограничили выборку составами базитов нормального ряда от коматиитовых базальтов до дацитов, убрав составы с экстремальными содержаниями TiO_2 и P_2O_5 . Мы полагаем использовать модифицированное уравнение при моделировании динамики формирования

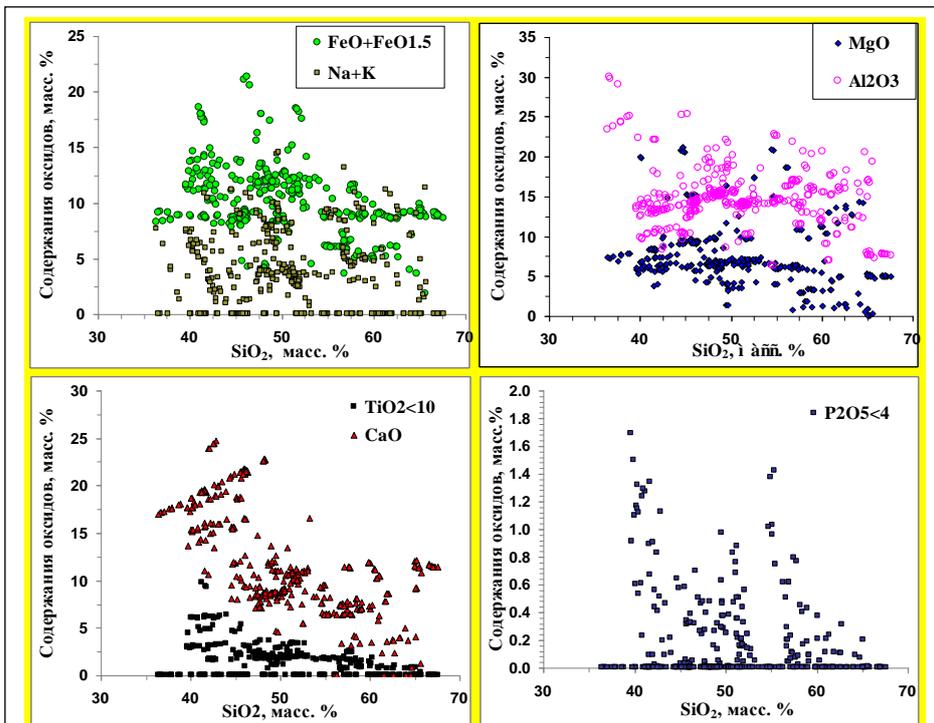


Рис.3. Содержания оксидов в экспериментальных расплавах. 370 экспериментов в выборке.

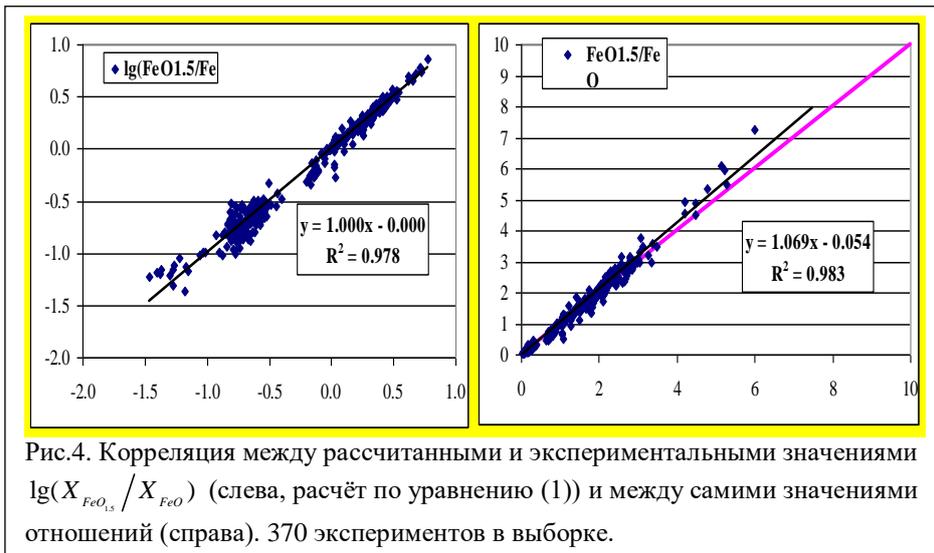
мафит-ультрамафитовых дифференцированных комплексов. При моделировании равновесий силикатный расплав – твёрдые фазы в этих системах для определения активностей компонентов расплавов мы используем двух-решёточную модель силикатной

жидкости (Nielsen, Drake, 1979; Nielsen, Dungan, 1983), поэтому мы удалили составы с отрицательными значениями Al-Na-K.

В выборке осталось **370** экспериментальных результатов.

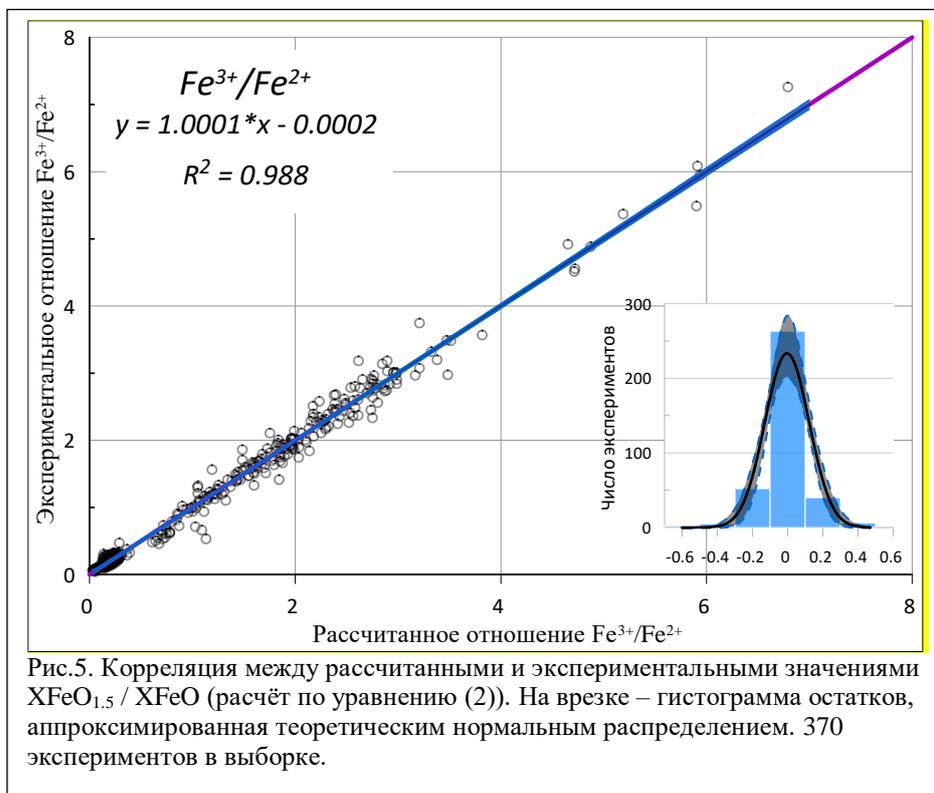
2) после оптимизации линейного уравнения МНК, несмотря на практически идеальную корреляцию между расчётными и экспериментальными логарифмами отношений, корреляция между

мафит-ультрамафитовых дифференцированных комплексов. При моделировании равновесий силикатный расплав – твёрдые фазы в этих системах для определения активностей компонентов расплавов мы используем двух-решёточную модель силикатной



Многогранник экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для выборки из 370 экспериментальных значений, характеризуется следующими величинами (в массовых процентах): SiO_2 от 36 до 68, TiO_2 от 0 до 10, Al_2O_3 от 6 до 30, FeO^* от 2 до 22 (FeO^* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0 до 21, CaO от 0 до 25, Na_2O от 0 до 8, K_2O от 0 до 9, P_2O_5 от 0 до 2. Фигуративные точки составов расплавов выборки представлены на рис. 3. Характер их распределения исключает вероятность наличия ложных корреляций.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется: температурой от 1195 до 1635° С, одноатмосферным давлением для всей выборки, летучестью кислорода $\lg fO_2$ от -9.97 до -0.68 (на воздухе) (от QFM-3.45 до QFM+7.56).



Как и для большой выборки, определение коэффициентов и константы в уравнении (1) методом многомерной регрессии для сокращённой выборки

продемонстрировало прекрасную корреляцию между логарифмами расчётных и экспериментальных отношений $X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO}$, однако корреляция между самими

продемонстрировало прекрасную корреляцию между логарифмами расчётных и экспериментальных отношений $X_{FeO_{1.5}}/X_{FeO}$, однако корреляция между самими

отношениями стала даже хуже (рис. 4). Применение критерия согласия показало, что распределение остатков не является нормальным

Мы уже сталкивались с подобными обстоятельствами при выводе уравнений, описывающих равновесие силикатных расплавов с сульфидной жидкостью и твёрдыми фазами (Коптев-Дворников Е.В. и др., 2012; Арьяева Н.С. и др., 2016; Арьяева Н.С. и др., 2018). Для преодоления этой ситуации мы, сохранив предложенный А.А.Борисовым набор переменных в уравнении (1), искали коэффициенты путём оптимизации не линейного относительно $\lg\left(X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}\right)$ уравнения, а степенной функции:

$$X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO} = 10^{k \lg f_{O_2} + h/T + \sum d_i X_i + d_{SiAl} X_{SiO_2} * X_{Al_2O_3} + d_{SiMg} X_{SiO_2} * X_{MgO} + c} \quad (2)$$

Оптимизация заключается в минимизации суммы квадратов остатков отношений

$X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel. Результат представлен на рис. 5. Значения коэффициентов и константы приведены в таблице.

Таблица. Значения коэффициентов при переменных и константы в уравнении (2)

<i>k</i> (при $\lg f_{O_2}$)	0.215865	<i>d</i>_{TiO₂}	7.24868	<i>d</i>_{MgO}	9.33415	<i>d</i>_{K₂O}	12.1616
<i>h</i> (при $1/T$)	4832.951	<i>d</i>_{Al₂O₃}	9.90056	<i>d</i>_{CaO}	8.08305	<i>d</i>_{SiAl}	-7.39484
<i>d</i>_{SiO₂}	7.57506	<i>d</i>_{FeO*}	7.55480	<i>d</i>_{Na₂O}	9.94092	<i>d</i>_{SiMg}	-4.14444
						<i>c</i>	-9.85265

Судя по гистограмме на рисунке 5, распределение остатков является нормальным. Это подтверждается и критерием согласия. Нормальность распределения остатков позволяет рассматривать их как случайные отклонения от расчетных величин, вызванные аналитическими погрешностями, отклонениями от равновесия, погрешностями измерения экспериментальных параметров и т.п. и использовать для оценки качества уравнения (2) доверительные интервалы. Преимуществом доверительных интервалов является их нацеленность, в отличие от дисперсии, не на оценку качества единичного измерения, а на определение отклонения расчётной величины от истинного значения при заданной вероятности границ. Полезными свойствами доверительных интервалов являются возможность их определения для зависимостей (в случае нормального распределения остатков) и возможность их сужения путем увеличения числа измерений.

На рис. 5 голубым цветом выделен доверительный коридор для уровня надёжности 95%. В диапазоне отношений $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ от 0 до 2.6 с вероятностью 95% расчётное отношение форм железа отличается от неизвестного истинного на величину, не превышающую ± 0.018 . В области более высоких отношений доверительный интервал постепенно растёт, достигая величины ± 0.08 при отношении $X_{FeO_{1.5}} / X_{FeO}$ равном 7. На

всём интервале значений $X_{FeO_{1,5}} / X_{FeO}$ линия равных значений лежит внутри доверительного коридора.

Благодарности. Авторы благодарят Александра Александровича Борисова (ИГЕМ РАН) и его соавторов за публикацию наиболее полной на сегодня выборки экспериментальных данных, которая легла в основу нашего исследования.

Литература.

- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. 2016. № 4. С. 30–39.
- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит-расплав // Вестник Московского университета. 2018. № 1. С. 70–79.
- Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 1–18.
- Николаев Г. С., Борисов А. А., Аriskин А. А. Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий // Геохимия. 1996. № 8. С. 713–722.
- Kilinc A, Carmichael ISE, Rivers ML, Sack RO (1983) The ferric/ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 83. P. 136–140.
- Alexander Borisov, Harald Behrens, Francois Holtz. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: a new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2018. V. 173. P. 98-113.
- Nielsen R. L., Drake M. J. Pyroxene–Melt Equilibria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. 43. P. 1259–1272.
- Nielsen, R.L., Dungan, M.A. Low-pressure mineral–melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. // Contrib. Mineral. Petrol. 1983. 84. P. 310–326.
- Sack RO, Carmichael ISE, Rivers ML, Ghiorso MS (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1980. V. 75. P. 369–376.