



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

НДМ

Новые данные о минералах, том 57, вып. 4 (2023), 110–118

Моделирование равновесия кварц–расплав в простых и многокомпонентных системах

Плечов П.Ю.¹, Щеклеина М.Д.², Дымшиц А.М.³

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pplchov@gmail.com

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, mary.shec@yandex.ru

³Институт земной коры СО РАН, Иркутск, adymshits@crust.irk.ru

В статье предложена модель равновесия кварца и расплава с учетом таких параметров системы, как химический состав, водонасыщенность и литостатическое давление. Модель построена на основе эмпирического уравнения, описывающего псевдоликвидусную поверхность, и откалибрована по представительной выборке экспериментов. Полученное уравнение для расчета температуры имеет вид:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1863.34 - 3589.3(\text{Al}) - 3444.7(\text{Ti}) - 1320.2(\text{Fe}_{\text{tot}}) - 1177.9(\text{Mg}) - 132.8(\text{Ca}) - \\ - 2589.1(\text{Na}) - 249.4(\text{K}) - 15.722\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})} - 342.7(\text{X}_{\text{H}_2\text{O}}) + 197.5(\text{P}),$$

где Al, Ti, Fe_{tot}, Mg, Ca, Na, K – атомные доли катионов, X_{H₂O} – водонасыщенность расплава при заданных температуре и давлении, P – давление в ГПа.

Полученная модель удовлетворительно описывает равновесие кварца и расплава как в простых, так и в сложных природных системах в широком диапазоне давлений и температур. С осторожностью следует проводить оценки в системах, содержащих такие компоненты, как фтор и хлор, так как они не учитывались при калибровке уравнения. Для удобного проведения расчетов к статье прилагается приложение с расчетами для свободного использования петрологами и минералогами.

Ключевые слова: кварц, расплав, температура, равновесие.

Введение

Группа кремнезема объединяет 14 минералов, имеющих формулу SiO₂ (Gotze, 2012), но в магматических породах, формирующихся при низком или умеренном давлении, описаны только кварц, тридимит и кристобалит. Минералы этой группы имеют каркасную структуру, в которой тетраэдры SiO₄⁴⁻ соединяются между собой вершинами. В образовавшемся трехмерном каркасе каждый атом кремния имеет четыре атома кислорода в ближайшем окружении, а каждый атом кислорода – два кремния. У кварца две полиморфные модификации – гексагональная (β-кварц) и тригональная (α-кварц). Кварц является главным

породообразующим минералом в гранитах, образует вкрапленники в риолитах и часто встречается в основной массе магматических пород кислого и среднего состава. При более высокой температуре наблюдаются менее плотные модификации – тридимит и кристобалит. Кристобалит имеет две полиморфные модификации – кубическую и тетрагональную. Этот минерал встречается в основной массе андезидацитов и дацитов экструзивных куполов (Иванова и др., 2018). Тридимит также имеет две основные полиморфные модификации – гексагональную (β-тридимит) и ромбическую

(α -тридимит). Он встречается совместно с кристобалитом в породах экструзивных куполов и может кристаллизоваться из кислых расплавов в малоглубинных очагах (Davydova et al., 2022).

Изучение равновесия кварца и его высокотемпературных полиморфов с расплавом крайне важно для моделирования кристаллизации насыщенных кремнеземом магматических систем. Кроме этого, кварц является одним из наиболее удобных минералов для изучения расплавных включений, поскольку он обладает простым химическим составом, стабилен в широком диапазоне температур и давлений и характеризуется отсутствием спайности. Реконструкция состава расплава и условий становления очагов кальдерных извержений по расплавным включениям является крайне актуальной задачей (Goldstein, Reynolds, 1994; Lowenstern, Thompson, 1995; Sobolev, 1996; Anderson et al., 2000; Kent, 2008; Плечов, 2014; Rose-Koga et al., 2021), но требует модели равновесия кварц–расплав для корректного решения.

Первое численное описание равновесия кварц–расплав в многокомпонентной системе было сделано в классической работе (Nathan, VanKirk, 1978). Калибровка полиномиального уравнения проводилась на экспериментальных данных в простых двойных и тройных системах. Эксперименты, вошедшие в выборку, проводились при атмосферном давлении, содержание воды в расплаве не учитывалось. Только в некоторых экспериментах контролировалась фугитивность кислорода. Системы с магнием и железом не содержали щелочей, а системы с щелочами не содержали магния и железа. Калибровка для кварца (Nathan, VanKirk, 1978) может быть описана следующим уравнением:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1598 - 1204(\text{Al}) - 97(\text{Ti}) - 914(\text{Fe}^{3+}) - \\ - 857(\text{Fe}^{2+}) - 224(\text{Mg}) - 825(\text{Ca}) - 2252(\text{Na}) - \\ - 2996(\text{K}) - 575\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})},$$

К настоящему моменту накоплен обширный набор экспериментов как в простых, так и в многокомпонентных системах в широком диапазоне давлений и температур, что позволяет значительно усовершенствовать модель, предложенную (Nathan, VanKirk, 1978), и сделать ее применимой для оценки температур кристаллизации кварца в реальных геологических объектах.

Термодинамический подход к описанию равновесия кварц–расплав был реализован в программе MELTS (Ghiorso, Sack, 1995). Он основан на двенадцатикомпонентной модели силикатных расплавов, представленной в виде матрицы коэффициентов взаимодействия для

активности компонентов. При помощи этой матрицы вычисляется активность каждого компонента в расплаве, в том числе и кремнезема. Для моделирования кристаллизации кислых расплавов была разработана отдельная версия программы Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012), в которой применяется та же матрица, но внесены новые значения энтропии кристаллизации кварца и щелочных полевых шпатов, что дало значительные улучшения в предсказании положения котектики в зависимости от давления относительно исходной модели MELTS. Термодинамические параметры ($\Delta_f H$, S) минералов группы кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит) имеют довольно близкие значения (Holland, Powell, 2011). Построение термодинамической модели с участием различных фаз кремнезема лимитируется недоизученностью термодинамических параметров для этих фаз, особенно с учетом влияния давления. Поэтому построение моделей минерал–расплав в первом приближении может ограничиваться рассмотрением только одной фазы кремнезема, а определение кристаллизующейся фазы может быть рассмотрено на основе полей устойчивости каждой фазы.

В данной статье приводится разработанная методика оценки температуры равновесия кварц–расплав на основании опубликованных экспериментальных данных как в простых, так и в многокомпонентных системах с учетом влияния воды и давления. К статье прилагается удобное приложение с расчетами (см. Supplementary Materials) для свободного использования петрологами и минералогами.

Использованные данные и методы

Нами были суммированы данные по 235 экспериментам, в которых кристаллизовался кварц, приведен состав закалочного стекла, и имеются оценки содержания воды. Для этого использованы выборки из баз данных LEPR (Hirschmann et al., 2008) и MELT (Girnis, 2003), которые дополнены данными из свежих статей. Эксперименты отражают широкие диапазоны составов расплава и условий: содержание SiO_2 в расплаве лежит в диапазоне 42.5–100 мас.%, но для калибровки использован диапазон 63.1–100 мас.%. Давление варьирует от 1 атм до 3.5 ГПа, температура – от 640 до 1713 °C (температура плавления кристобалита в атмосферных условиях), а длительность экспериментов – от 0.5 до 936 часов.

Калибровка модели равновесия кварц–расплав проводилась с допущением об аддитивности параметров, влияющих на температуру кристаллизации. Это допущение предполагает отсутствие влияния одних параметров на другие.

В качестве второго допущения мы приняли, что влияние каждого независимого параметра на температуру кристаллизации имеет форму, близкую к линейной. Такие допущения позволяют использовать для описания псевдодиквидусной поверхности уравнение в форме многочлена, в котором каждый отдельный член отвечает за свой независимый параметр. В качестве независимых использованы семь параметров состава расплава (атомные доли Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na и K), дополнительный параметр структурного состояния расплава $\sqrt{Al \cdot (Na+K)}$ по (Nathan, VanKirk, 1978), параметр водонасыщенности системы по (Плечов, Геря, 1998) и параметр литостатического давления.

Степень водонасыщенности системы соответствует доле содержания воды в расплаве относительно максимально возможной концентрации при соответствующих параметрах (давлении и температуре) и может принимать значения от 0 до 1. Максимальное содержание воды в расплаве соответствует водонасыщенным условиям, т.е. значение водонасыщенности равно 1. Оценка максимального содержания воды в расплаве производилась по модели (Newman, Lowenstern, 2002) для каждого эксперимента. Далее концентрация воды, измеренная в стекле продуктов эксперимента в мас.%, делилась на максимальную концентрацию воды в мас.% для данной системы при условиях эксперимента. Полученное значение принималось за степень водонасыщенности системы. В тех случаях, когда измеренная концентрация воды в продуктах эксперимента оказывалась больше, чем расчетное максимальное содержание воды в расплаве при параметрах эксперимента, степень водонасыщенности приравнивалась к 1.

Калибровка модели проводилась в четыре последовательных этапа. На первом этапе подбирались коэффициенты для четырех параметров модели (Al, Na, K, $\sqrt{Al \cdot (Na+K)}$). Для этого использовались эксперименты в синтетических системах, проведенные при атмосферном давлении в безводных условиях. На втором этапе в калибровке участвовали эксперименты, проведенные при различном давлении (до 3.5 ГПа) в безводных условиях. На третьем этапе мы определили влияние воды на температуру кристаллизации кремнезема с использованием экспериментов, проведенных в недосыщенных и насыщенных водой условиях. На четвертом, финальном, этапе мы использовали все экспериментальные данные и оценили влияние Ti, Fe, Mg и Ca на температуру кристаллизации кремнезема. Подбор коэффициентов проводился методом наименьших квадратов (минимизация суммы квадратов разницы экспериментальной и расчетной температуры для выборки). Результирующая

модель представлена в виде листа Microsoft Excel и позволяет рассчитывать температуру кристаллизации на основе химического состава расплавных включений в кварце (см. Supplementary Materials).

Построение модели Простые системы при атмосферном давлении

Ранние экспериментальные работы, которые использовались для калибровки модели равновесия кремнезема–расплав в работе (Nathan, VanKirk, 1978), были сделаны в простых системах: $SiO_2-Al_2O_3$ (Bowen, Greig, 1924), $K_2SiO_3-SiO_2$ (Kracek et al., 1929; Kracek et al., 1937), $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Schairer, Bowen, 1955) и $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Schairer, Bowen, 1956). Расплав в этих системах содержит только четыре главных компонента – Si, Al, Na и K. Все эксперименты проводились в безводных условиях при атмосферном давлении. На рис. 1 показано, что модель (Nathan, VanKirk, 1978) относительно хорошо описывает экспериментальную выборку, которая имела на тот момент, но расчетная температура систематически занижена относительно температуры экспериментов. Среднее квадратичное отклонение для выборки экспериментов в простых системах составляет 182.4 °C.

Мы провели калибровку коэффициентов, отражающих влияние Al, Na, K и структурного члена $\sqrt{Al \cdot (Na+K)}$ по той же выборке экспериментальных данных (Kracek et al., 1929; 1937), (Schairer, Bowen, 1956), (Bowen, Greig, 1924) с добавлением температуры плавления для чистого

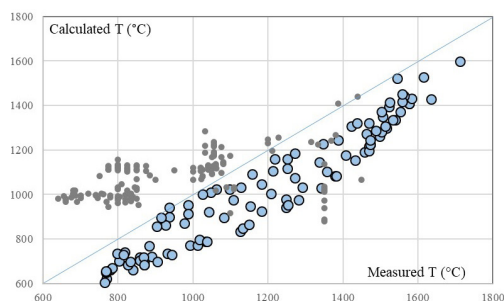


Рис. 1. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по модели равновесия кварц–расплав из работы (Nathan, VanKirk, 1978). Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки (Nathan, VanKirk, 1978). Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года. Голубая линия показывает отношение 1:1 расчетной температуры к температуре эксперимента.

кремнезема (1713 °C). Сравнение расчетной температуры с экспериментальной для повторной калибровки показано на рис. 2. Среднеквадратичное отклонение для использованной выборки уменьшилось до 48.4 °C.

Сравнение полученных в данной работе коэффициентов с коэффициентами из (Nathan, VanKirk, 1978) показывает, что роль структурного члена была сильно переоценена, а эффект снижения температуры кристаллизации в полимеризованных системах может быть описан влиянием алюминия. Серые значки на рис. 1 и 2 соответствуют экспериментам, проведенным в более сложных системах, при высоком давлении и с водосодержащими расплавами. Псевдоликвидусная температура для систем сложного состава рассчитывалась с использованием коэффициентов для Ti, Fe, Mg и Ca, приведенных в работе (Nathan, VanKirk, 1978). Эти коэффициенты не являются надежными, так как были оценены по единичным работам по химии стекла, и далее будут также скорректированы. Та часть экспериментов, расчетная температура которых существенно ниже измеренной (рис. 2), выполнена при высоком давлении, а та часть, для которой расчетная температура существенно завышена, соответствует экспериментам с водосодержащими расплавами.

Безводные системы при высоком давлении

Для оценки влияния литостатического давления на температуру кристаллизации кремнезема были выбраны эксперименты, проведенные при высоком давлении (1.0–3.5 ГПа), но в безводных условиях. В работе (Gaetani et al., 1998) в качестве стартового материала использован природный обсидиан риолитового состава, а в работе (Villiger et al., 2004) – стекла дацитового состава (63–65 мас.% SiO₂), отвечающие толеитовой (кварц-нормативной) серии. По причине относительно небольшого количества экспериментов (14) была выбрана линейная форма зависимости температуры кристаллизации кремнезема от давления (рис. 3). Полученный коэффициент (+197.4 °C/ГПа, или примерно 20 °C/кбар) существенно выше, чем оценки для плагиоклаза (около 10 °C/ГПа) и клинопироксена (около 100–120 °C/ГПа) (Ariskin, 1999). Это означает, что при повышении давления поле кристаллизации кремнезема будет расширяться относительно полей кристаллизации других минералов, что согласуется с работами по кристаллизации гранитных расплавов (Ebadī, Johannes, 1991).

Водосодержащие системы

Влияние растворенной в расплаве воды на температуру кристаллизации кремнезема оценивалось по экспериментам как в насыщенных,

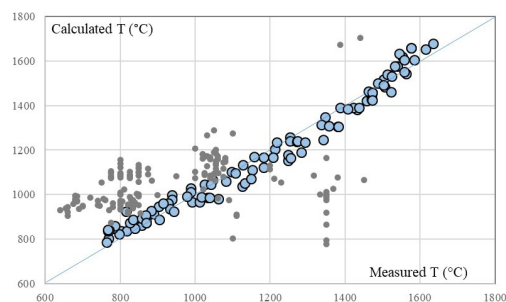


Рис. 2. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав из работы (Nathan, VanKirk, 1978). Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки (Nathan, VanKirk, 1978). Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

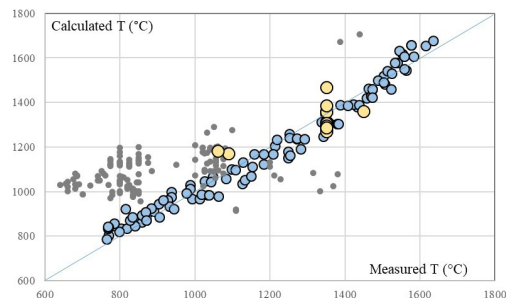


Рис. 3. График сравнения измеренных в эксперименте температур (T_{measured}) и рассчитанных ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав с учетом коэффициента, описывающего поведение системы при давлении выше 10 кбар (желтые значки). Синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки (Nathan, VanKirk, 1978). Серые значки – эксперименты, выполненные после 1978 года.

так и в недосыщенных водой условиях (Holtz et al., 1992; Martel, 2012; Martel et al., 2021). В работе (Holtz et al., 1992) содержание воды ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) приводится как доля от ее предельной растворимости при заданной в эксперименте температуре, давлении и составе расплава, которая является мерой водонасыщенности системы (Плечов, Геря, 1998). При этом предельная растворимость оценивалась по модели (Newman, Lowenstern, 2002). Мы пересчитали все экспериментальные данные по методике (Holtz et al., 1992) и использовали их для калибровки водонасыщенности расплава, которая для нашей выборки варьирует от 0.3 до 1 (водонасыщенная

система). Физически водонасыщенность расплава прямо пропорциональна содержанию воды в расплаве или активности воды в сосуществующем с расплавом флюиде. Водонасыщенность могла бы соответствовать активности воды в идеальной системе.

При расчете мы использовали полученную выше поправку на литостатическое давление в качестве независимого параметра. Для использованной экспериментальной выборки максимальное снижение температуры кристаллизации составило 342.7 °C для экспериментов в водонасыщенных условиях (с водонасыщенностью 1).

На рис. 4 показано сравнение экспериментально измеренной и рассчитанной температуры для использованной выборки. Для двух экспериментов из работы (Martel et al., 2012) рассчитанная температура оказалась существенно ниже измеренной, что может быть связано с неопределенностями, возникающими при анализе содержания воды в стекле (например, неоднородность стекла) и оценке водонасыщенности. Ни в одном из экспериментов разница между измеренной и расчетной температурой для сухих условий не была выше, чем полученный коэффициент 342.7 °C, даже для экспериментов с содержанием воды более 13 мас.%, проведенных при 0.5 ГПа. По нашему мнению, использование водонасыщенности в качестве параметра уравнения более предпочтительно по сравнению с содержанием воды в расплаве.

Финальная форма уравнения и оценка погрешностей

В предыдущих разделах было определено

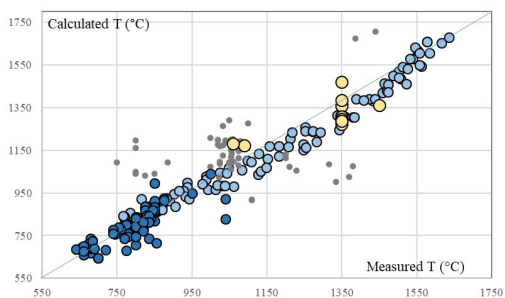


Рис. 4. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной модели равновесия кварц–расплав с учетом коэффициента, описывающего поведение системы при добавлении воды. Светло-синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки (Nathan, VanKirk, 1978). Темно-синие значки – эксперименты в водосодержащих системах. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

семь коэффициентов для уравнения псевдодоминантной поверхности кремнезема (пять коэффициентов для состава, коэффициент для литостатического давления и коэффициент для водонасыщенности). На рис. 4 видно хорошее соответствие значений расчетной и экспериментальной температуры для простых синтетических систем и для природных риолитовых расплавов. Однако температура экспериментов, содержащих значительное количество дополнительных компонентов (Ti, Fe, Mg и Ca), существенно отличается от расчетной (рис. 4). Для оценки влияния этих компонентов мы использовали все эксперименты из вышеописанных выборок, а также эксперименты из статей (Longhi, Boudreau, 1980; Longhi, 1987; Tollari et al., 2006; Veksler et al., 2007; Riker et al., 2015; Charlier et al., 2018; Rapp, Draper, 2018; Singletary, Grove, 2008). Результаты калибровки показаны на рис.5.

Полученные коэффициенты для Ti, Fe, Mg и Ca отрицательны, то есть эти компоненты снижают температуру кристаллизации кварца.

Среднеквадратичное отклонение для различных выборок по нашей модели

Как было описано выше, подгонка оптимального уравнения проходила в несколько этапов. На каждом этапе оценивалось значение среднеквадратичного отклонения рассчитанной температуры от измеренной в эксперименте. Калибровка семи коэффициентов для уравнения псевдодоминантной поверхности кремнезема в сухих синтетических системах позволила снизить значение среднеквадратичного отклонения до 48.4 °C. Калибровка коэффициента, отвечающего за вклад литостатического давления, на основе высокобарических экспериментов в безводных условиях показала, что среднеквадратичное отклонение составляет 70.4 °C. Среднеквадратичное отклонение на этапе калибровки коэффициента, отвечающего за влияние воды, по экспериментам в водосодержащих системах составило 53.0 °C. На финальном этапе подгонки уравнения, который включал весь массив экспериментов (за исключением систем, содержащих такие компоненты, как F и Cl) и все 9 коэффициентов, значение среднеквадратичного отклонения составило 56.0 °C. Если включить в калибровку эксперименты, содержащие даже на уровне первых процентов хлор и фтор в составе системы, наблюдается значительное увеличение среднеквадратичного отклонения до 74.1 °C.

Обсуждение

Коэффициенты, полученные путем калибровки членов, отвечающих за основные катионы и полимеризацию расплава, позволяют

достаточно точно рассчитать температуру кристаллизации кварца в сухих синтетических системах простого состава при атмосферном давлении. Сопоставление рисунков 1 и 2 наглядно показывает, что калибровка по четырем главным компонентам (Al, Na, K и структурный член $\sqrt{Al \cdot (Na+K)}$) позволила сократить разницу между расчетной и экспериментальной температурой до 50 °С, что значительно лучше, чем результаты, полученные с использованием модели (Nathan, VanKirk, 1978). При этом добавление в систему воды, увеличение давления или усложнение состава экспериментальной системы приводит к существенному увеличению разницы между расчетной и экспериментальной температурой кристаллизации кварца (рис. 3 и 4).

Примененный в данной работе подход последовательной калибровки с добавлением членов уравнения, отвечающих за влияние литостатического давления и воды, а также членов, учитывающих концентрации Ti, Fe, Mg и Ca в системе, показал их аддитивность в полученном уравнении и позволил эффективно использовать нашу модель для сложных систем. Для большинства экспериментов в многокомпонентных составах с широким диапазоном содержаний SiO_2 показана сходимости с расчетными значениями температур в пределах 50 °С (рис. 5). Особенно важно отметить, что хорошая сходимости расчетных и экспериментальных данных наблюдается в области температур от 600 до 1100 °С, которая является наиболее значимой для решения реальных петрологических и минералогических задач. Отдельную группу экспериментов (зеленые значки на рис. 5), для которых температуры оказались значительно ниже рассчитанных, составили системы с участием фтора и хлора, которые по аналогии с водой могут эффективно понижать температуру (Evensen, London, 2002; Bolte et al., 2015). Предложенная нами модель не включала в себя калибровку данных компонентов. Для дальнейшего решения этой проблемы необходимо дополнить выборку представительным количеством экспериментов с участием фтора и хлора и провести дополнительную калибровку, добавив в уравнение члены, ответственные за эти компоненты.

Моделирование кристаллизации кислых магм большинство современных исследователей проводит в Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012). Существует несколько интерфейсов этой программы для операционных систем Mac OS и Linux, а также серверный вариант с интерфейсом, написанным в MS Excel (Gualda, Ghiorsio, 2015). Все эти интерфейсы позволяют дополнительно выбирать вариант калибровки (1.0.x, 1.1.x или 1.2.x) в зависимости от решаемой задачи. Мы попытались рассчитать псевдоликвидусную

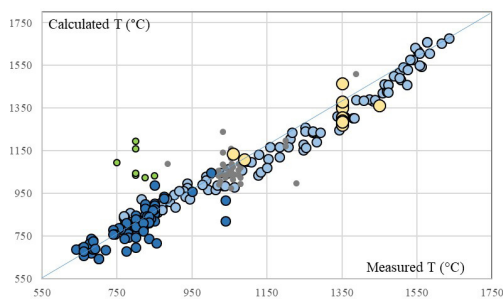


Рис. 5. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) по откалиброванной в данной работе модели равновесия кварц–расплав. Светло-синие значки – эксперименты при атмосферном давлении в безводных условиях, которые использовались для калибровки в работе (Nathan, VanKirk, 1978). Темно-синие значки – эксперименты в водосодержащих системах. Желтые значки – эксперименты в сухих системах при давлении выше 10 кбар. Зеленые значки – эксперименты с присутствием в системе фтора или хлора. Серые значки – эксперименты в многокомпонентных системах, выполненные после 1978 года.

температуру для минералов группы кремнезема для использованной выборки экспериментов. Для этого мы удалили из расчета все минералы, кроме кварца, тридимита и кристобалита. Следуя рекомендациям в интерфейсе, для сухих систем мы использовали модель Rhyolite-MELTS 1.0.x, а для водосодержащих – модель Rhyolite-MELTS 1.2.x. В качестве интерфейса использовались MS Excel интерфейс от 16 декабря 2020 года и Linux-версия программы от 1 августа 2015 года, в которой можно получить более детальный отчет об ошибках при невозможности расчета.

Применение Rhyolite-MELTS ограничено природными системами (Gualda et al., 2012). Интересно, что это выражается в невозможности рассчитать псевдоликвидусную температуру для составов расплава, содержащих K_2O более 5–6 мас.% при низком содержании Al_2O_3 . Linux-версия программы для таких составов выдает ошибку об отрицательных значениях при расчете мольной доли алюминия (Liquid component Al_2O_3 has negative mole fraction). MS Excel интерфейс в некоторых случаях выдает сообщение о невозможности расчета (give up), а в некоторых – ошибку и случайное значение результирующей температуры. При этом температура рассчитывается без сообщений об ошибках для любых бескальциевых составов в синтетических системах.

Для 23 экспериментов в водосодержащих системах Rhyolite-MELTS рассчитал явно завышенную температуру (более 4000 °С). MS Excel

интерфейс не сообщает об ошибках при таких расчетах, а Linux-версия выдает предупреждение: The specified scale value is greater than the maximum scale value, но также рассчитывает температуру выше 4000 °С.

На рис. 6 показано сравнение рассчитанной с помощью Rhyolite-MELTS температуры с экспериментальной для оставшихся составов расплавов. Хорошо видно, что Rhyolite-MELTS удовлетворительно описывает только высокотемпературную часть экспериментальных данных в безводных системах при атмосферном давлении, но при этом среднее квадратичное отклонение – 129,4 °С существенно выше, чем в предлагаемой нами модели. Эффект давления в модели Rhyolite-MELTS описывается с большой ошибкой (среднеквадратичное отклонение – 198 °С), а для водосодержащих расплавов расчетная температура хорошо соответствует экспериментальной только для половины экспериментов. При этом Rhyolite-MELTS отлично предсказал температуру в хлорфтор-содержащих экспериментах.

Сравнение рис. 5 и 6 показывает, что предложенная нами модель, несмотря на свою простоту, позволяет предсказывать температуру кристаллизации минералов группы кремнезема для широкого спектра составов расплава лучше, чем Rhyolite-MELTS. Предлагаемый нами алгоритм расчета не содержит сложных итерационных циклов и должен рассчитывать температуру кристаллизации для любого заданного состава расплава.

Таким образом, предложенная в данной работе модель показала себя как высокоэффективная и универсальная для оценки температуры кристаллизации кварца в очень широком диапазоне составов. Она лучше других существующих на данный момент моделей предсказывает температуру для сухих и водосодержащих расплавов в широком диапазоне температур (670–1650 °С), давлений (0–3 ГПа) и содержаний воды (0–8 мас.%). Для расплавов, богатых хлором или фтором, предпочтительнее пользоваться Rhyolite-MELTS.

Геометрически полученное уравнение почти соответствует плоскости в многомерном пространстве состава расплава, давления и водонасыщенности. Отклонение от плоскости может быть обусловлено единственным нелинейным членом уравнения $\sqrt{Al \cdot (Na+K)}$, но эта нелинейность крайне мала. Максимальная поправка на температуру за счет этого нелинейного члена для нашей выборки составов всего 2,5 °С. Вследствие этого в диапазоне температуры 1100–1500 °С наша модель показывает систематическое занижение на 10–50 °С расчетной температуры по сравнению с экспериментальной, а при температуре выше 1600 °С возможно систематическое завышение

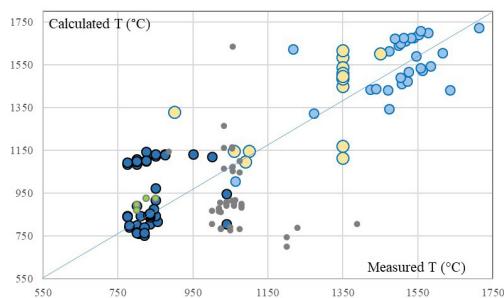


Рис. 6. График сравнения измеренной в эксперименте температуры (T_{measured}) и рассчитанной ($T_{\text{calculated}}$) в Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012), (Gualda, Ghiorsio, 2015). Обозначения в соответствии с рис. 5.

расчетной температуры. При этом в наиболее значимом для петрологов и минералогов диапазоне температуры 650–1000 °С систематических отклонений не выявлено.

Как видно из результатов, предлагаемая модель вполне применима к реальным природным объектам. Предлагаемая модель удовлетворительно описывает равновесие кварц–расплав в широком диапазоне температуры, давления и содержания воды. Преимуществом нашего метода является его экспрессность и простота в использовании.

Заключение

Используя представительную выборку из 235 экспериментов, было откалибровано уравнение, описывающее равновесие кварца и расплава с учетом таких параметров системы, как: химический состав, водонасыщенность и литостатическое давление. Полученное уравнение имеет вид: где Al, Ti, Fe_{tot} , Mg, Ca, Na, K – атомные доли катионов, $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – водонасыщенность расплава при заданных температуре и давлении, P – давление в ГПа.

Для удобства пользователей в данной работе

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1863.34 - 3589.3(\text{Al}) - 3444.7(\text{Ti}) - 1320.2(\text{Fe}_{\text{tot}}) - 1177.9(\text{Mg}) - 132.8(\text{Ca}) - 2589.1(\text{Na}) - 249.4(\text{K}) - 15.722\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})} - 342.7(X_{\text{H}_2\text{O}}) + 197.5(\text{P}),$$

имеется приложение в программе Microsoft Excel, где можно провести оценки температуры кристаллизации минералов группы кремнезема из расплава заданного состава.

Оценки среднее квадратичного отклонения температур, полученных из данного уравнения и результатов экспериментов, составляют около 50 °С, что позволяет говорить о том, что наша модель удовлетворительно описывает равновесие кварц–расплав как в простых, так и в сложных

природных системах в широком диапазоне давлений и температур. Отсутствие достаточного количества экспериментов с участием фтора и хлора не позволило провести калибровку этих компонентов. Однако следует иметь в виду, что их присутствие в значительных концентрациях может понижать температуру кристаллизации кварца и приводить к ошибкам при оценке на основе предложенной модели.

Благодарности

Авторы благодарны Н.П. Латышеву за помощь в работе с Linux-версией MELTS, С.З. Смирнову и Д.А. Бычкову за внимательное рецензирование статьи, А.В. Лавренчуку за плодотворную дискуссию. Работа Марии Дмитриевны Щеклеиной над статьей поддержана грантом РФФ № 22-17-00074, <https://rscf.ru/en/project/22-17-00074>.

Список литературы:

- Иванова Д.А., Щербаков В.Д., Плечов П.Ю., Некрылов Н.А., Давыдова В.О., Турова М.А., Степанов О.В. Кристобалит в экструзивных породах вулкана Безымянный // Новые данные о минералах. 2018. Т. 52. №4. С. 51–59.
- Плечов П.Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений. М.: КДУ, 2014. 266 с.
- Плечов П.Ю., Геря Т.В. Влияние H₂O на равновесие плагиоклаз–расплав // Experiment in GeoSciences. 1998. Т. 7. №2. С. 7–9.
- Anderson A.T., Davis A.M., Lu F. Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts // Journal of Petrology. 2000. V. 41. №3. P. 449–473.
- Ariskin A.A. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1999. V. 90. №1–2. P. 115–162.
- Bolte T., Holtz F., Almeev R., Nash B. The Blacktail Creek Tuff: an analytical and experimental study of rhyolites from the Heise volcanic field, Yellowstone hotspot system // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2015. V. 169. P. 1–24.
- Bowen N.L., Greig J.W. The system: Al₂O₃–SiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. 1924. V. 7. №4. P. 238–254.
- Charlier B., Grove T.L., Namur O., Holtz F. Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. V. 234. P. 50–69.
- Davydova V.O., Shcherbakov V.D., Plechov P.Y., Koulikov I.Y. Petrological evidence of rapid evolution of the magma plumbing system of Bezymianny volcano in Kamchatka before the December 20th, 2017 eruption // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2022. V. 421. P. 2–21.
- Ebadi A., Johannes W. Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz–Ab–Or–H₂O–CO₂ // Contributions to Mineralogy and Petrology 1991. V. 106. P. 286–295.
- Evensen J.M., London D. Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. №12. P. 2239–2265.
- Gaetani G.A., Asimow P.D., Stolper E.M. Determination of the partial molar volume of SiO₂ in silicate liquids at elevated pressures and temperatures: a new experimental approach // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. V. 62. №14. P. 2499–2508.
- Girnis A.V. Olivine–orthopyroxene–melt equilibrium as a thermobarometer for mantle-derived magmas // Petrology. 2003. V. 11. №2. P. 101–113.
- Goldstein R.H., Reynolds T.J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Society for Sedimentary Geology. 1994. V. 31. 213 p.
- Götze J. Classification, mineralogy and industrial potential of SiO₂ minerals and rocks // Quartz: Deposits, mineralogy and analytics. 2012. P. 1–27.
- Gualda G.A.R., Ghiorsio M.S., Lemons R.V., Carley T.L. Rhyolite-MELTS: a modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems // Journal of Petrology. 2012. V. 53. №5. P. 875–890.
- Gualda G.A.R., Ghiorsio M.S. MELTS_Excel: A Microsoft Excel-based MELTS interface for research and teaching of magma properties and evolution // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2015. V. 16. №1. P. 315–324.
- Hirschmann M.M., Ghiorsio M.S., Davis F.A., Gordon S.M., Mukherjee S., Grove T.L., Krawczynski M., Medard E., Till C.B. Library of Experimental Phase Relations (LEPR): A database and Web portal for experimental magmatic phase equilibria data // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2008. V. 9. №3. P. 1–15.
- Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // Journal of metamorphic Geology. 2011. V. 29. №3. P. 333–383.
- Holtz F., Pichavant M., Barbey P., Johannes W. Effects of H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar // American Mineralogist. 1992. V. 77. №11–12. P. 1223–1241.
- Kent A.J. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2008. V. 69. №1. P. 273–331.
- Koester E., Pawley A.R., Fernandes L.A.D., Porcher C.C., Soliani Jr E. Experimental melting of cordierite gneiss and the petrogenesis of syntranscurrent peraluminous granites in southern Brazil // Journal of Petrology. 2002. V. 43. №8. P. 1595–1616.

- Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W. The system potassium metasilicate–silica // *The Journal of Physical Chemistry*. 1929. V. 33. №12. P. 1857–1879.
- Kracek F.C., Brown N.L., Morey G.W. Equilibrium relations and factors influencing their determination in the system K_2SiO_3 – SiO_2 // *Journal of Physical Chemistry*. 1937. V. 41. №9. P. 1183–1193.
- Longhi J., Boudreau A.E. The orthoenstatite liquidus field in the system forsterite–diopside–silica at one atmosphere // *American Mineralogist*. 1980. V. 65. №5–6. P. 563–573.
- Longhi J. Liquidus equilibria and solid solution in the system $CaAl_2Si_2O_8$ – Mg_2SiO_4 – $CaSiO_3$ – SiO_2 at low pressure // *American Journal of Science*. 1987. V. 287. №4. P. 265–331.
- Lowenstern J.B., Thompson J.F.H. Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles // *Magmas, fluids and ore deposits*. 1995. V. 23. P. 71–99.
- Martel C. Eruption dynamics inferred from microlite crystallization experiments: application to Plinian and dome-forming eruptions of Mt. Pelée (Martinique, Lesser Antilles) // *Journal of Petrology*. 2012. V. 53. №4. P. 699–725.
- Martel C., Pichavant M., Di Carlo I., Champallier R., Wille G., Castro J.M., Devineau K., Davydova V.O., Kushnir A.R. Experimental constraints on the crystallization of silica phases in silicic magmas // *Journal of Petrology*. 2021. V. 62. №1. P. 1–18.
- Nathan H.D., Vankirk C.K. A model of magmatic crystallization // *Journal of Petrology*. 1978. V. 19. №1. P. 66–94.
- Newman S., Lowenstern J.B. VolatileCalc: a silicate melt– H_2O – CO_2 solution model written in Visual Basic for excel // *Computers & Geosciences*. 2002. V. 28. №5. P. 597–604.
- Patino Douce A.E. Vapor-absent melting of tonalite at 15–32 kbar // *Journal of Petrology*. 2005. V. 46. №2. P. 275–290.
- Rapp J.F., Draper D.S. Fractional crystallization of the lunar magma ocean: Updating the dominant paradigm // *Meteoritics & Planetary Science*. 2018. V. 53. №7. P. 1432–1455.
- Riker J.M., Blundy J.D., Rust A.C., Botcharnikov R.E., Humphreys M.C. Experimental phase equilibria of a Mount St. Helens rhyodacite: a framework for interpreting crystallization paths in degassing silicic magmas // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. V. 170. P. 1–22.
- Rose-Koga E.F., Bouvier A.S., Gaetani G.A., Wallace P.J., Allison C.M., Andrys J.A., De La Torre C.A., Barth A., Bodnar R.J., Gartner A.B., Butters D., Zhou T. Silicate melt inclusions in the new millennium: a review of recommended practices for preparation, analysis, data presentation // *Chemical Geology*. 2021. V. 570. P. 120–145.
- Schairer J.F., Bowen N.L. The System K_2O – Al_2O_3 – SiO_2 // *American Journal of Science*. 1955. V. 253. №12. P. 681–746.
- Schairer J.F., Bowen N.L. The system Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 // *American Journal of Science*. 1956. V. 254. №3. P. 129–195.
- Singletary S.J., Grove T.L. Experimental petrology of the Mars Pathfinder rock composition: Constraints on the interpretation of Martian reflectance spectra // *Journal of Geophysical Research: Planets*. 2008. V. 113. №E11. P. 1–9.
- Sobolev A.V. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information // *Petrology*. 1996. V. 4. №3. P. 209–220.
- Tollari N., Toplis M.J., Barnes S.J. Predicting phosphate saturation in silicate magmas: an experimental study of the effects of melt composition and temperature // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. №6. P. 1518–1536.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A., Wirth R., Dingwell D.B. Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma // *Journal of Petrology*. 2007. V. 48. №11. P. 2187–2210.
- Villiger S., Ulmer P., Müntener O., Thompson A.B. The liquid line of descent of anhydrous, mantle-derived, tholeiitic liquids by fractional and equilibrium crystallization—an experimental study at 1.0 GPa // *Journal of Petrology*. 2004. V. 45. №12. P. 2369–2388.