

НОВАЯ ВЕРСИЯ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА НАСЫЩЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Я. Ю. Гнучев^а, *, Д. А. Бычков^а, **, Е. В. Коптев-Дворников^а, ***

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gnuchevyakov@mail.ru

**e-mail: dmibychkov@gmail.com;

***e-mail: ekoptevmail@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

На основании литературных источников сформирована выборка экспериментальных данных, содержащая результаты 394 закалочных опытов, характеризующих насыщенное содержание воды в широком диапазоне интенсивных параметров силикатных систем. Анализ основных опубликованных типов моделей растворимости воды в силикатном расплаве показал, что уравнение Gordon Мооге с соавторами (1998) наилучшим образом описывает экспериментальные результаты. Перекалиброванное уравнение Мооге с использованием расширенной экспериментальной выборки позволяет с неопределенностью, не превышающей ± 0.01 мольной доли, либо ± 0.2 мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазонах: составов расплавов от базальтов до риолитов; давления от атмосферного до 15 кбар; температур от 550 до 1300°C.

Ключевые слова: модель растворимости воды, выборка водонасыщенных экспериментов, силикатный расплав

DOI: 10.31857/S0016752523090042, **EDN:** WNOVRM

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработаны системы уравнений композитометров (уравнений для расчета составов минералов в равновесии с расплавом при определенных интенсивных параметрах), в которых в качестве переменных используются экспериментальные данные, а именно: температура, давление, химический состав системы, фугитивность кислорода (Арьяева и др., 2016; Коптев-Дворников и др., 2012, 2019, 2020; Романова и др., 2020). Однако эти композитометры получены путем статистической обработки результатов безводных экспериментов, в то время как подавляющее большинство природных магм и лав в большей или меньшей мере являются водосодержащими.

К настоящему времени выполнено большое количество экспериментов с участием как чисто водных, так и сложных по составу флюидов. В данной работе мы ограничились анализом взаимодействия силикатного расплава с водным флюидом.

Для учета влияния воды на процессы внутрикамерной дифференциации нужно решить две проблемы. При создании представительной выборки выяснилось, что только в 20% эксперимен-

тов, охарактеризованных авторами как водонасыщенных, приводится концентрация воды в расплаве, что исключает из статистической обработки существенную часть данных. С другой стороны, вода является некогерентным компонентом при кристаллизации породообразующих минералов базитовых систем, поэтому накапливается в остаточных расплавах. Необходимо знать тот предел содержания воды в расплаве, выше которого вода образует самостоятельную паровую фазу.

Выходом из этой ситуации является разработка уравнения, позволяющего рассчитывать насыщенную концентрацию воды в расплаве. Наличие такого уравнения позволит решить и проблему ограниченного объема выборки водосодержащих экспериментов. А.А. Арискин и Г.С. Бармина первыми использовали подобное уравнение для расчета концентрации воды в водонасыщенных экспериментах с неизмеренным содержанием воды, что позволило увеличить потенциальные размеры выборки для вывода термобарометров расплав-минерал (Арискин, Бармина, 2000). Кроме того, растворенные летучие газы сильно влияют на плотность и вязкость магм земной коры и, таким образом, играют решающую роль в подъеме маг-

мы. Чтобы оценить плотность и вязкость восходящих магм, необходимо полагаться на модели растворимости летучих компонентов, которые позволяют рассчитывать изменение состава расплава и пара в зависимости от давления и температуры (Newman, Lowenstern, 2002). Такие модели будут полезны и для планирования экспериментов с водосодержащими системами, проверки экспериментально полученной растворимости воды в расплавах.

К настоящему времени уже предложен ряд уравнений, однако они дают разные значения насыщенного содержания воды при одинаковых условиях. Цель исследования состояла в получении уравнения, которое наилучшим образом воспроизводит доступные экспериментальные данные. Такое уравнение может быть получено либо выбором из уже предложенных ранее моделей растворимости воды, либо путем разработки оригинального уравнения.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫБОРКИ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ранее большинство экспериментаторов выводили свои уравнения на основе ограниченного количества результатов оригинальных водосодержащих экспериментов, реже использовались выборки, содержащие результаты, извлеченные из нескольких работ (размеры выборок составляли от ~20 до ~100 экспериментов с чисто водным флюидом). Поэтому имеет смысл собрать выборку большого объема экспериментальных данных и на ее основе проверить эти уравнения. При анализе литературы обнаружено 33 работы с приведенным содержанием растворенной воды в водонасыщенном расплаве, всего 412 экспериментов.

Основным источником данных для формирования выборки послужила база данных ИНФОРЕКС (Ariskin et al., 1996). Помимо ИНФОРЕКС'а, привлекались экспериментальные данные из работ, результаты которых были использованы при выводе ранее опубликованных уравнений (Shishkina et al., 2010; Berndt et al., 2002; Botcharnikov et al., 2004; Moore et al., 1995, 1998; Carrol, Blank., 1997; Silver et al., 1990; Shaw et al., 1963; Liu et al., 2005; Shigeru Yamashita, 1999; Schmidt, Behrens, 2008).

Критериями отбора экспериментов в выборку являлись наличие информации о равновесии расплава известного состава с флюидной фазой, не содержащей иных компонентов кроме воды, температуры и давления.

ОБЗОР ИМЕЮЩИХСЯ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЬНОЙ ДОЛИ ВОДЫ В РАСПЛАВЕ

Исследователями был предложен целый ряд уравнений, описывающих насыщенную раство-

римость воды в силикатных расплавах. При выборе уравнения мы двигались от самых простых типов уравнений как в получении, так и калибровке, в которые входит только одна переменная, к более сложным.

Очень часто применяются самые простые уравнения, описывающие насыщенную концентрацию воды в силикатном расплаве, как функция давления (Carrroll, Blank., 1997; Moore et al., 1995, 1998; Zhang et al., 2007). Из уравнений подобного вида мы выбрали для рассмотрения уравнение (1) (Shishkina et al., 2010), поскольку его вывод был основан на экспериментах, выполненных в широком диапазоне давлений.

Уравнение Шишкиной с соавторами (2010)

В работе Татьяны Шишкиной с соавторами (Shishkina et al., 2010) было предложено уравнение вида (1).

$$\ln C_{H_2O} = 0.2351P^{0.5758}, \quad (1)$$

где C_{H_2O} – насыщенное содержание растворенной H_2O в массовых процентах, P – давление в МПа.

Диапазон интенсивных параметров выборки, на основе которой было получено уравнение, характеризуется температурой $1250^\circ C$, давлением от 1 бара до 5 кбар, содержанием растворенной воды от 1 до 9 мас. %. Объем выборки – 27 точек, состав – толеитовые базальты.

Сравнение результатов расчетов по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 1) показало, что одной и той же расчетной концентрации соответствует широкий диапазон экспериментальных концентраций воды, что приводит нас к выводу о необходимости учета и других интенсивных параметров.

Уравнение Liu с соавторами (2005)

Другим примером зависимости насыщенной концентрации воды от давления является уравнение Yang Liu (Liu et al., 2005). В отличие от предыдущего уравнения, в нем добавляется новый параметр – температура:

$$C_w = \frac{354.94\sqrt{P_w} + 9.623P_w - 1.5223P_w^{\frac{3}{2}}}{T} + \quad (2)$$

+ $0.0012439P_w^{\frac{3}{2}} + P_{CO_2} \times 10^{-4}(-1.084\sqrt{P_w} - 0.1362P_w)$, где C_w – насыщенное содержание растворенной H_2O в массовых процентах, T – температура в градусах кельвина, P_w – парциальное давление воды в МПа, P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 в МПа.

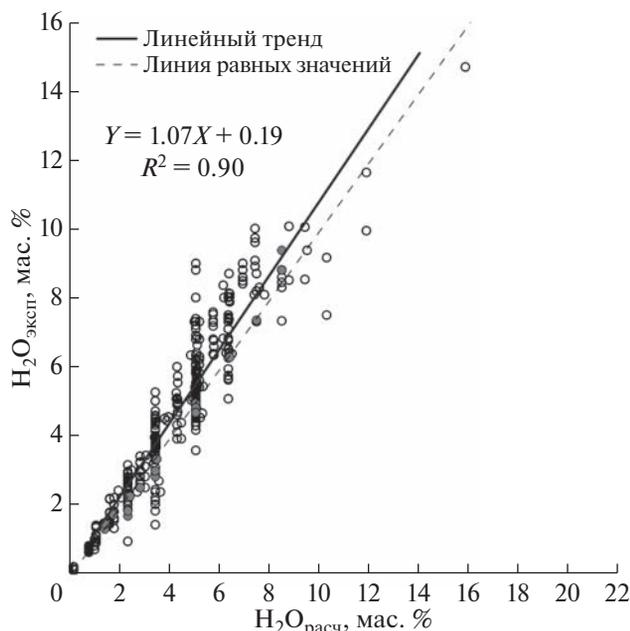


Рис. 1. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Шишкиной с соавторами (Shishkina et al., 2010) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

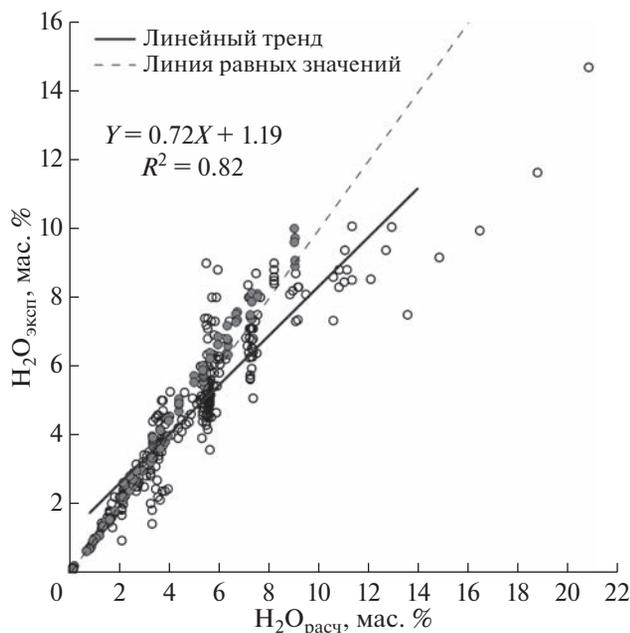


Рис. 2. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Liu с соавторами (Liu et al., 2005) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 700–1200°C, давлением от 1 бара до 5 кбар, насыщенным содержанием растворенной воды от 0.5 до 11 мас. %. Уравнение получено оптимизацией выборки из 299 экспериментов, однако опытов с природными преимущественно кислыми составами расплавов и чисто водной флюидной фазой – порядка 80. Именно эти точки показаны на рис. 2.

Сравнение результатов расчетов по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 2) показало, что с одной стороны воспроизведение экспериментальных данных улучшилось в области низких концентраций. С другой стороны, для повышенных концентраций сохраняется разброс, а в области высоких концентраций воды (более 7 мас. %) наблюдается систематическое завышение расчетных данных относительно экспериментальных.

Очевидно, для того, чтобы улучшить воспроизведение экспериментальных данных необходимо в том или ином виде учесть влияние состава расплава.

Уравнение Zhang с соавторами (2007)

Авторы следующего уравнения (Zhang et al., 2007) продолжили усилия Liu с соавторами. В отличие от первых двух уравнений, у них появляется еще один параметр – коэффициент аггаитности, зависящий от состава расплава:

$$C_w = \left(-0.231 + \frac{651.1}{T}\right)\sqrt{P} + \left(0.03424 - \frac{32.57}{T} + 0.02447 AI\right)P, \quad (3)$$

где C_w – насыщенное содержание растворенной H_2O в массовых процентах, T – температура в градусах кельвина, P – общее давление в МПа, $AI = (Na + K - Al)$ где Na, K и Al – мольные доли катионов в расплаве (AI – коэффициент аггаитности).

Youxue Zhang с соавторами вывел уравнение используя выборку, состоящую из 93 экспериментальных точек, содержащую помимо кислых расплавов, средние и основные.

Сравнение результатов расчета по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки (рис. 3) показало, что в области низких и средних концентраций воспроизведение в расчетах экспериментальных значений улучшилось, однако в области высоких концентраций в расчетах сохранилось систематическое завышение насыщенной концентрации воды.

Уравнение Альмеева и Арискина (1996)

Другим примером уравнения, использующим упрощенный учет влияния состава расплава на растворимость в нем чистой воды, является уравнение Р.Р. Альмеева и А.А. Арискина (Альмеев, Арискин, 1996). Влияние состава расплава на растворимость воды учитывается путем использования отношений в расплаве Si/O и Al/Si:

$$\ln C_{H_2O} = 4.39 + \frac{38483 \left(\frac{Si}{O}\right)^l - 14710}{T} + 0.59 \ln P - 21.45 \left(\frac{Si}{O}\right)^l + 3.89 \left(\frac{Al}{Si}\right)^l, \quad (4)$$

где T – градусы Кельвина; P – в барах, а параметры расплава в атомных единицах, l – расплав.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 800–1200°C, давлением от 200 бар до 9 кбар, содержанием растворенной воды от 0.5 до 12 мас. %. Объем выборки – 79 точек, составы экспериментальных данных покрывают диапазон от базальтов до риолитов.

Сравнение результатов расчета по этой модели растворимости с экспериментальными данными из нашей выборки приведено на рис. 4. Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что использование Si/O и Al/Si не привело к улучшению воспроизведения в расчетах экспериментальных значений растворимости воды.

Уравнение Moore с соавторами (1998)

В этом уравнении зависимость насыщенной концентрации воды от состава расплава реализуется путем учета мольных долей Al_2O_3 , FeO и Na_2O , нормированных на безводную силикатную матрицу (Moore et al., 1998):

$$2 \ln X_{H_2O}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c \ln f_{H_2O}^{fluid} + d, \quad (5)$$

где $X_{H_2O}^{melt}$ – насыщенная мольная доля воды в расплаве; T – температура в градусах кельвина; X_i – мольная доля оксида в расплаве; P – давление в барах; $f_{H_2O}^{fluid}$ – фугитивность воды во флюиде в барах, которое рассчитывалось по модифицированному уравнению Редлиха–Квонга; a , b_i , c – коэффициенты при соответствующих переменных; d – константа.

Поскольку для чисто водного флюида фугитивность воды близка к общему давлению, мы решили проверить, насколько отличаются результаты расчетов насыщенного содержания воды с использованием фугитивности от результатов с использованием общего давления. Оказалось, что при использовании одних и тех же коэффициентов максимальная разница между результатами

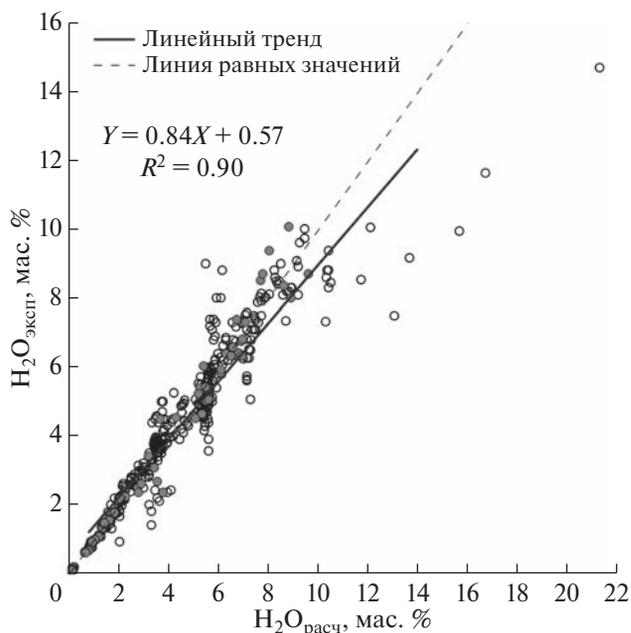


Рис. 3. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Zhang с соавторами (Zhang et al., 2007) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

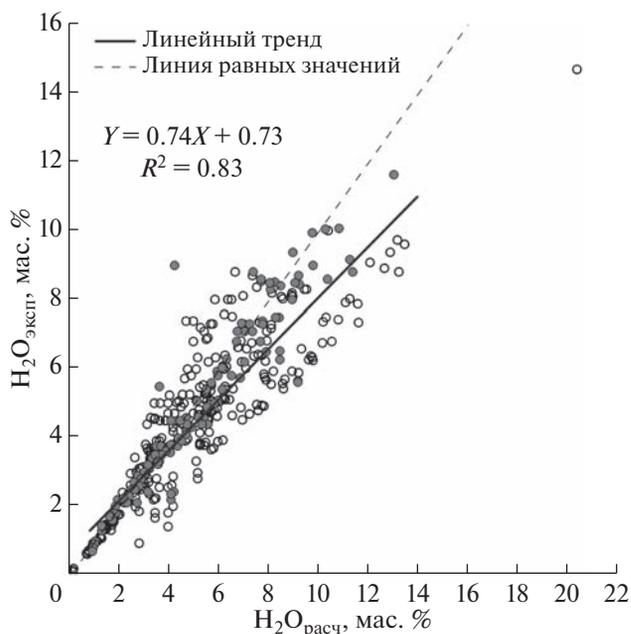


Рис. 4. Сравнение результатов расчета растворимости по модели Альмеева и Арискина (Альмеев, Арискин, 1996) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где залитые кружки – эксперименты, использованные авторами для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

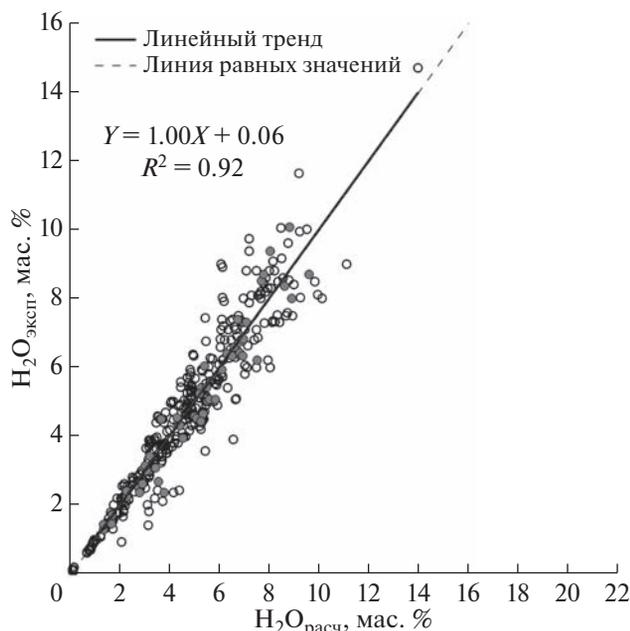


Рис. 5. Сравнение результатов расчета растворимости по уравнению (6) с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке), где заливные кружки – эксперименты, использованные Gordon Moore с соавторами (Moore et al., 1998) для калибровки уравнения, открытые – остальные эксперименты из нашей выборки.

расчетов с использованием этих подходов не превышает 0.08 мас. % H_2O (для 41 эксперимента из работы Moore с соавторами). Поэтому с целью упрощения мы привели уравнение Moore к следующему виду, оставив те же значения коэффициентов:

$$2\ln X_{H_2O}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum b_i X_i \left(\frac{P}{T} \right) + c \ln P + d. \quad (6)$$

Диапазон интенсивных параметров выборки, использованной Moore с соавторами (Moore et al., 1998), характеризуется температурой 800–1200°C, давлением от 190 бар до 6 кбар, содержанием растворенной воды от 1.5 до 10 мас. %. Объем выборки – 41 эксперимент (с чисто водным флюидом), использовались образцы фonoлитового, андезитового, риолитового составов.

Сравнение результатов расчета по этой модели с экспериментальными данными из нашей выборки приведено на рис. 5.

Анализ рис. 1–5 показывает, что каждое из этих уравнений неплохо воспроизводит те эксперименты, которые использовались авторами для вывода коэффициентов соответствующих уравнений. Однако наилучшим образом экспериментальные значения из нашей большей выборки воспроизводятся уравнением Gordon Moore с соавторами, о чем свидетельствует максимальное значение коэффициента детерминации, близость

углового коэффициента в уравнении регрессии к единице, а свободного члена – к нулю.

Вместе с тем это уравнение было получено на небольшой экспериментальной выборке (41 эксперимент), поэтому спустя 25 лет мы решили перекалибровать это уравнение на большем количестве экспериментов из нашей выборки.

Кроме рассмотренных, в литературе приводится большое количество более сложных моделей (см., например, Newman, Lowenstern, 2002; Papale et al., 2006 и литературный обзор в этой работе), однако мы решили остановить свой выбор на уравнении Moore с соавторами, и рассмотреть более сложные уравнения в том случае, если результат перекалибровки уравнения Moore с соавторами нас не удовлетворит.

ПЕРЕКАЛИБРОВКА УРАВНЕНИЯ MOORE С СОАВТОРАМИ (1998)

Перекалибровка заключалась в подборе таких значений констант, которые при подстановке в уравнение вида (6) оптимальным образом воспроизводили бы экспериментальные данные. Уравнение вида (6) является линейным относительно переменных при коэффициентах и логарифме мольной доли воды. Это обстоятельство делает, на первый взгляд, предпочтительным использование многомерной линейной регрессии для нахождения коэффициентов и константы. Привлекательность этого метода определяется его хорошей теоретической обоснованностью и возможностью нахождения однозначно оптимальных значений коэффициентов и константы с оценкой их достоверности (Воробьев, 2016).

Вместе с тем, в методе наименьших квадратов наибольший относительный вес получают значения с наибольшими абсолютными величинами. В случае использования уравнения (6) мы оптимизируем логарифмы концентраций воды, выраженных в виде мольных долей. Мольные доли, по определению, меньше единицы, и поэтому чем меньше содержание, тем больше абсолютная величина логарифма этой концентрации. Следовательно, если минимизировать отклонения логарифмов, преувеличенно большой вес приобретают низкие содержания. Аналитическая практика показывает, что низкие концентрации неизбежно измеряются с большей относительной ошибкой. Следовательно, велик риск того, что выведенная зависимость будет предсказывать искаженные содержания. Действительно, на рис. 5 отчетливо видно, что разброс точек возрастает по мере увеличения концентрации воды в расплаве. С таким обстоятельством мы ранее столкнулись в работе, посвященной выводу уравнения для вычисления содержания серы в сульфидонасыщенных базитовых расплавах (Коптев-Дворников и др., 2012).

Решение этой проблемы было найдено преобразованием линейного относительно логарифма концентрации уравнения к показательному относительно собственно концентрации и прямой оптимизацией разницы между экспериментальной и расчетной концентрациями, а не их логарифмов. Такое преобразование делает невозможным использование аппарата многомерной линейной регрессии, поэтому для оптимизации мы применили надстройку “Поиск решения” в MS Excel, выбрав в качестве метода решения опцию “Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ”.

Оптимизация показательных уравнений

Из уравнения (5) следует выражение для мольной доли насыщенного содержания воды в расплаве:

$$X_{H_2O}^{melt} = \exp\left(\frac{a}{T} + \sum b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c \ln P + d\right), \quad (7)$$

где X_i – выражены в виде мольных долей выбранных оксидов в однокатионной форме, пересчитанных на безводную основу. Следует заметить, что при преобразовании уравнения (6) был исключен множитель 2.

Наш опыт оптимизации экспериментальных данных уравнениями вида (7) демонстрирует, что в большинстве случаев распределение остатков (разности между расчетными и экспериментальными значениями оптимизируемой величины) близко к нормальному (Коптев-Дворников и др., 2012; Коптев-Дворников, Бычков, 2019; и др.). Это подтверждается как формой гистограмм, так и критерием согласия. Нормальность распределения остатков позволяет использовать для оценки качества термобарометров хорошо разработанный для этого случая аппарат статистики.

Как правило, для оценки качества оптимизации используется стандартное отклонение (Herzberg, O'Hara, 2002 и многие другие). Однако этот подход не корректен, поскольку стандартное отклонение характеризует среднее отклонение экспериментальной величины от рассчитанной по модели и ничего не говорит об отклонении рассчитанной по модели величины от неизвестного истинного значения.

Более верным подходом к оценке качества аппроксимации экспериментальных данных является использование доверительных интервалов. **Преимущество** доверительных интервалов – их нацеленность, в отличие от стандартного отклонения, не на оценку качества единичного измерения, а на определение (при заданной вероятности) границ отклонения расчетной величины от истинного значения. Полезные свойства доверительных интервалов заключаются в возможности их определения для зависимостей (в случае нормального распределения остатков) и возможно-

сти их сужения путем увеличения числа измерений. За счет большого размера выборки ширина доверительного коридора существенно уже $\pm\sigma$ во всем диапазоне экспериментальных значений.

Таким образом, опираясь на имеющийся опыт оптимизации уравнений, основанных на экспериментальных данных, мы решили оценивать качество предсказания этой концентрации шириной доверительного коридора на 95% уровне доверия.

Приступая к перекалибровке уравнения вида (7) мы проверили оптимальность набора оксидов, предложенных Мооге с соавторами. Наилучших результатов удалось достичь при использовании в качестве аргументов мольные содержания FeO, CaO, NaO_{0.5}. По некоторым литературным данным (Papale et al., 2006) заметное влияние на растворимость воды оказывает содержание KO_{0.5} в расплаве, однако проверка наборов, включающих концентрации KO_{0.5} или суммы (KO_{0.5} + NaO_{0.5}) привели к ничтожному уменьшению суммы квадратов остатков на 0.07%, несмотря на широкий диапазон содержаний в нашей выборке K₂O от 0 до 12.5 мас. %, а суммы (K₂O + Na₂O) от 1.7 до 17.5 мас. %.

При оптимизации уравнения вида (7) были удалены опыты, для которых остатки превышали 3σ, при этом выборка сократилась до 394 экспериментов. Характеристики окончательной выборки приведены в таблице 1 и на рисунке 6.

Многогранник 394 экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (мас. %): SiO₂ от 45.8 до 77.5, TiO₂ от 0 до 2.92, Al₂O₃ от 8 до 20.4, FeO* от 0.1 до 13.74 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0 до 9.59, CaO от 0 до 12.6, Na₂O от 1.2 до 9.72, K₂O от 0 до 12.25, P₂O₅ от 0 до 2.14. Таким образом, в выборке представлены составы расплавов от базальтов до риолитов.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется температурой 550–1300°C, давлением от 1 бара до 14.9 кбар, фугитивностью кислорода lg f_{O₂} от –14.2 до –6.8.

Выборка может быть предоставлена по запросу (gnuchevyakov@mail.ru; dmibychkov@gmail.com).

Полученные в результате оптимизации коэффициенты констант уравнения вида (7) приведены в табл. 2.

Результаты оптимизации уравнения с аргументами в виде мольных концентраций FeO, CaO, NaO_{0.5} показаны на рис. 7а. Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 2.

Уравнение вида (7) предпочтительно использовать для численного моделирования процессов магматической эволюции. Вместе с тем, для многих

Таблица 1. Характеристика выборки, использованной для калибровки параметров модели растворимости воды (394 эксперимента)

| Количество экспериментов, <i>N</i> | <i>T</i> , °C | <i>P</i> , кбар | Состав | Метод определения воды | Литературный источник |
|------------------------------------|---------------|-----------------|--|------------------------|---------------------------|
| 9 | 1250 | 0.5–5 | Толейт | FTIR, KFT | Shishkina et al., 2010 |
| 13 | 1000–1200 | 1–9 | Базальт | Весовые методы | Хитаров и др., 1968 |
| 1 | 1000 | 2 | Базальт | Авторадиография трития | Миронов и др., 1993 |
| 6 | 1200 | 0.2–0.7 | Базальт | FTIR | Dixon et al., 1995 |
| 10 | 1045–1135 | 0.3–0.8 | Базальт | FTIR | Metrich, Rutherford, 1998 |
| 21 | 1011–1090 | 1–2 | Базальт | SIMS | Parman et al., 2011 |
| 1 | 901 | 14.9 | Базальт | EPMA | Winther, Newton, 1991 |
| 28 | 910–1030 | 1–2 | Базальт | EPMA | Erdman et al., 2015 |
| 3 | 980–1020 | 2 | Базальт | EPMA | Feig et al., 2010 |
| 6 | 1200 | 0.5–5 | Базальт | KFT | Berndt et al., 2002 |
| 6 | 1020–1100 | 1 | Высоко Al–базальт, базальт, андезит | FTIR | Sisson, Grove, 1993 |
| 3 | 1200 | 2 | Fe–базальт | FTIR | Botcharnikov et al., 2004 |
| 7 | 900–1000 | 1–2 | Сиенит | EPMA | Parat et al., 2010 |
| 1 | 1150 | 1.2 | Андезибазальт | EPMA | Muntener et al., 2001 |
| 11 | 1100 | 1–6.1 | Базальт, андезит | Весовые методы | Hamilton et al., 1964 |
| 10 | 1000–1200 | 1–5 | Андезит | Весовые методы | Кадик и др., 1986 |
| 8 | 1200–1250 | 0.5–3 | Андезит, базальт | Манометрия | Pineau et al., 1998 |
| 3 | 876–951 | 2–2.1 | Андезит | EPMA, KFT | Martel et al., 1999 |
| 6 | 945–1025 | 3.9–4.3 | Андезит, базальт | KFT | Pichavant et al., 2002 |
| 2 | 875–900 | 0.4–0.6 | Фонолит | FTIR | Carrol, Blank., 1997 |
| 69 | 845–1200 | 0.5–3.95 | Фонолит | Весовые методы, KFT | Schmidt, Behrens, 2008 |
| 1 | 810 | 1 | Риолит | SIMS | Mutch et al., 2016 |
| 3 | 650–800 | 1.5–1.6 | Трахит | EPMA | Scaillet, Macdonald, 2006 |
| 8 | 1000–1180 | 0.66–1.93 | Риолит | EPMA | Moore et al., 1995 |
| 55 | 700–1300 | 0.1–3.5 | Гранит | Весовые методы | Кадик и др., 1971 |
| 1 | 866 | 2.1 | Дацит | EPMA | Scaillet, Evans, 1999 |
| 58 | 552–1200 | 0.001–0.3 | Риолит, гаплогранит | FTIR | Liu et al., 2005 |
| 2 | 800–900 | 1–2 | Риолит | Весовые методы | Shaw et al., 1963 |
| 6 | 850–1133 | 2 | Риолит | EPMA | Baker, Rutherford, 1996 |
| 5 | 850 | 0.2–1.5 | Риолит | FTIR | Silver et al., 1990 |
| 15 | 850–1200 | 0.22–1 | Риолит | FTIR | Shigeru Yamashita, 1999 |
| 16 | 900–1100 | 1.8–3.1 | Андезит, андезибазальт, фонолит, трахит, риолит, базальт | EPMA | Moore et al., 1998 |

Примечания. FTIR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье;

KFT – титрование методом Карла Фишера;

Весовые методы включают: появление флюидной фазы при равновесии, потеря веса при прокаливании, поглощение воды ангидридом в трубках Прегля при прокаливании образца, термогравиметрия;

SIMS – масс-спектрометрия вторичных ионов;

EPMA – электронно-зондовый микроанализ;

Манометрия – измерение давление пара после прокаливании в вакууме (при 1300°C).

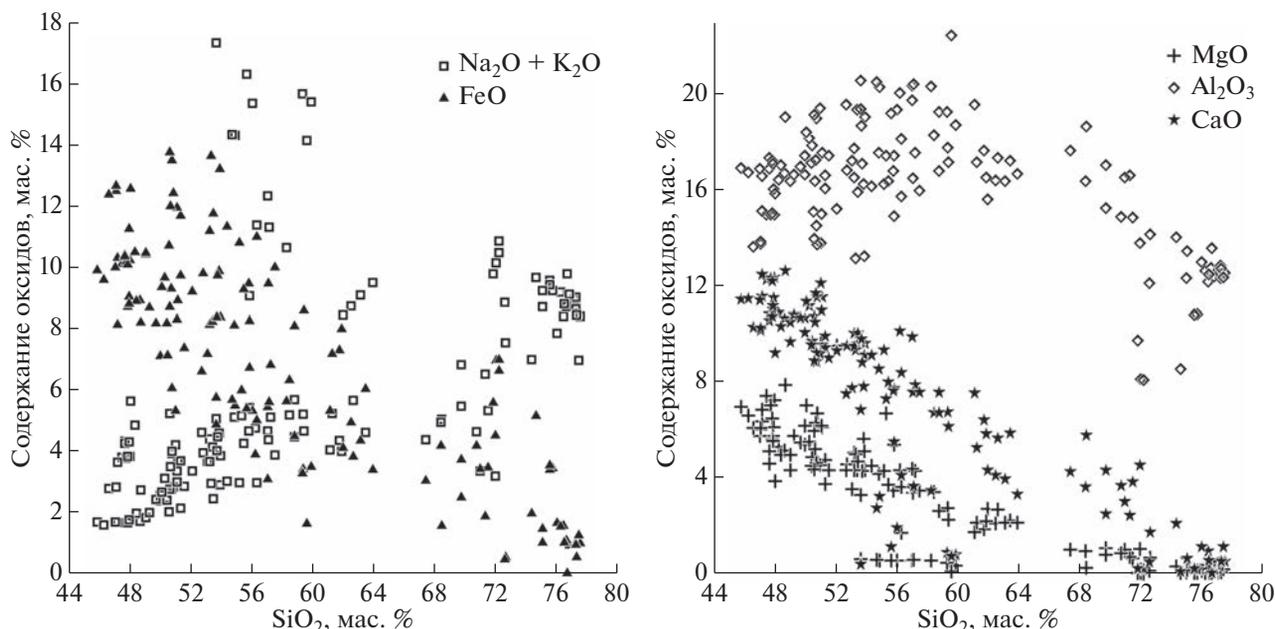


Рис. 6. Диапазон вариации экспериментальных составов расплавов (394 эксперимента).

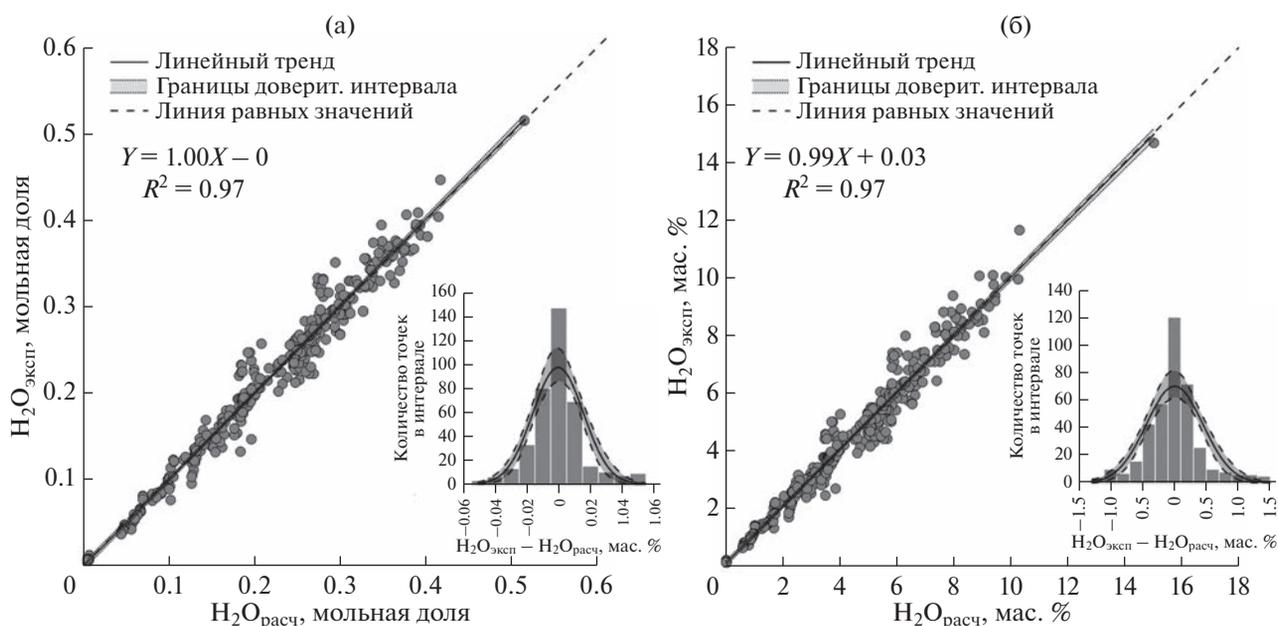


Рис. 7. а – Результат оптимизации показательного уравнения вида (7), б – результат оптимизации показательного уравнения вида (8); пунктирная линия – доверительная область на 95% уровне доверия, 394 эксперимента в выборке.

исследователей, которые работают непосредственно с экспериментальным или природным материалом, удобнее рассчитывать растворимость воды в

массовых процентах, используя в качестве аргументов уравнения массовые содержания оксидов в расплаве, пересчитанные на безводную основу:

$$C_{H_2O}^{melt} = \exp\left(\frac{a}{T} + \sum b_i C_i \left(\frac{P}{T}\right) + c \ln P + d\right), \quad (8)$$

где C_i – массовое содержание оксидов в расплаве, выраженное в весовых процентах; $C_{H_2O}^{melt}$ – насыщенное содержание воды в массовых процентах; остальные обозначения смотри уравнение (7).

Таблица 2. Параметры уравнения (7), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

| a | b_{CaO} | b_{FeO} | $b_{NaO_{0.5}}$ | c | d |
|-----|-----------|-----------|-----------------|-------|-------|
| 440 | -0.730 | 0.149 | 0.045 | 0.517 | -5.55 |

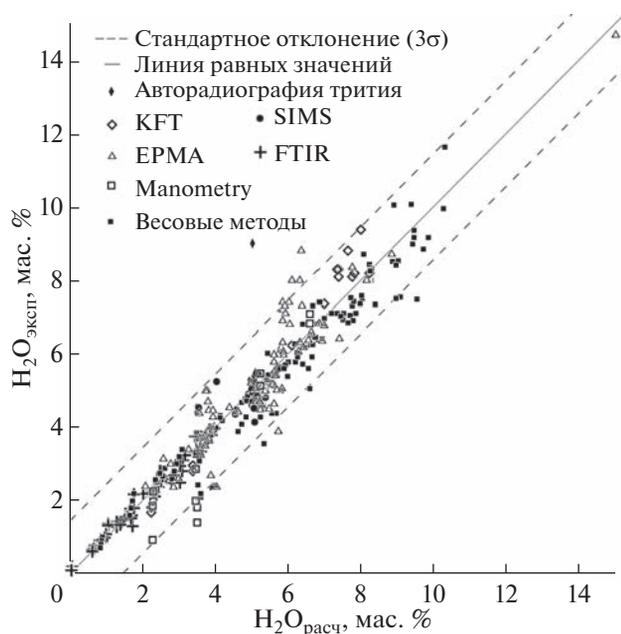


Рис. 8. Сравнение результатов расчета растворимости показательного уравнения (8) с коэффициентами из табл. 3 с экспериментальными данными (412 экспериментов в выборке).

Результаты оптимизации уравнения (8) с аргументами в виде массовых процентов FeO, CaO, Na₂O показаны на рис. 7б. Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 3.

Из рис. 7 следует, что оптимизация показательного уравнения привела к хорошим результатам в обоих случаях.

Приведенное на рис. 7а и 7б сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает их хорошее соответствие, о чем свидетельствует близость угловых коэффициентов в уравнениях регрессии к единице, свободных членов — к нулю, близкие к единице значения коэффициентов детерминации и весьма малая ширина доверительных коридоров. На рис. 7а максимальная ширина доверительного коридора в области высоких содержаний воды не превышает ± 0.01 мольной доли (в остальном диапазоне концентраций существенно ниже). На рис. 7б максимальная ширина доверительного коридора составляет ± 0.2 мас. %. Характер гистограмм остатков на рис. 7 демонстрирует близость распределений к нормальному и несмещенность оценок растворимости воды. Рассчи-

Таблица 3. Параметры уравнения (8), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

| a | b_{CaO} | b_{FeO} | $b_{\text{Na}_2\text{O}}$ | c | d |
|-----|------------------|------------------|---------------------------|-------|-------|
| 447 | -0.0094 | 0.0021 | 0.0050 | 0.628 | -3.37 |

танные средние отклонения расчетных концентраций от экспериментальных в мольных долях составляют -0.000081 , в массовых процентах -0.0042 . Стандартные отклонения равны соответственно 0.017 и 0.45, диапазон отклонений расчетных значений от экспериментальных в мольных долях составляет от -0.051 до 0.059, в массовых процентах от -1.29 до 1.66%.

Таким образом, оптимизации уравнений для расчета насыщенных содержаний воды как в виде мольных долей, так и в виде массовых процентов показали близкие и весьма удовлетворительные результаты, несмотря на то, что содержания воды в экспериментах определялись различными методами: инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS), авторадиография трития, электронно-зондовый микроанализ (EPMA), титрование методом Карла Фишера (KFT) и рядом других методов (табл. 1). Сопоставление этих методов, выполненное в ряде работ (Devine et al., 1995; Shishkina et al., 2010; Schmidt, Behrens, 2008; Silver et al., 1990 и многие др.), установило, что все они дают согласованные результаты, но наибольшей дисперсией характеризуется метод EPMA, поскольку его результаты сильно зависят от качества микрозондового анализа, поэтому авторы обзоров рекомендуют выборочно контролировать этот метод другими более точными, но и более трудоемкими методами. В методе EPMA содержание воды оценивается по разности между 100% и суммой содержания оксидов, определенных методом локального микроанализа. Хорошая согласованность различных методов определения содержания воды на примере нашей исходной выборки (412 экспериментов) показана на рис. 8.

На рис. 8 отчетливо видно, что определения методом EPMA отличаются повышенной дисперсией, тем не менее, большая их часть не нарушает генеральной совокупности нашей выборки.

ПРИМЕР ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННОЙ МОДЕЛИ

Недавно опубликованная работа (Crisp, Berry, 2022) дала нам повод продемонстрировать полезность полученной модели растворимости воды в силикатном расплаве. В этом экспериментальном исследовании в широком диапазоне температур (800–1500°C), давлений (1 бар–40 кбар) и составов водосодержащих расплавов содержания воды определялись методом EPMA. Используя уравнение вида (8), мы рассчитали насыщенную концентрацию воды в расплавах для тех экспериментов, давление в которых не превышало 15 кбар (ограничения диапазона давлений нашей выборки), с тем, чтобы убедиться, что экспериментально определенные содержания воды не превышали расчетных предельных значений (в выборке

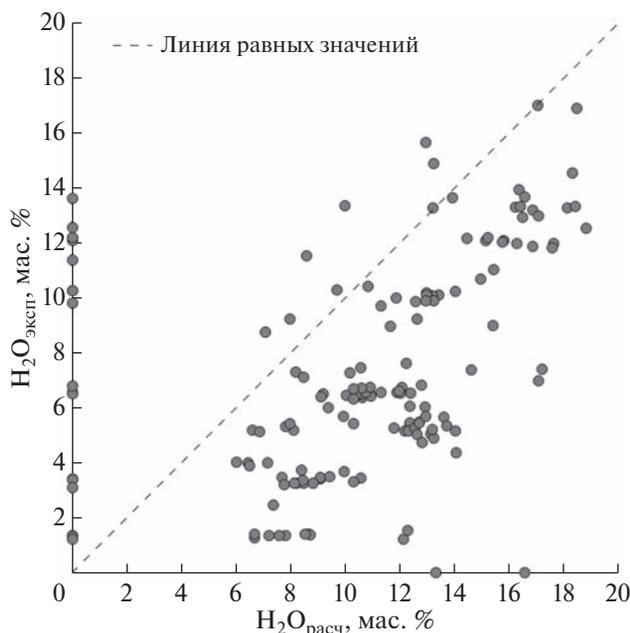


Рис. 9. Сопоставление рассчитанных по уравнению (8) насыщенных концентраций воды с экспериментальными данными из работы (Crisp, Berry, 2022); 151 эксперимент в выборке.

151 эксперимент). Результаты расчетов приведены на рис. 9.

На рис. 9 отчетливо видно, что подавляющее количество точек лежит в области ненасыщенных водой расплавов или близки к линии насыщения. Поскольку в работе насыщение водой расплавов не обсуждается, содержание воды в этих экспериментах не противоречит оценкам по уравнению (8). Вместе с тем вызывают недоумение нереалистично высокие содержания воды в продуктах 18 экспериментов, выполненных при 1 баре. Решение уравнения (8) относительно давления позволяет сделать вывод, что такие содержания растворенной воды могут быть достигнуты только при давлениях от 3 до 7 кбар.

Поскольку в этой работе содержание воды оценивалось методом ЕРМА, и из текста статьи следует, что эти оценки, вопреки методическим рекомендациям, не заверялись другими методами, такой подход к анализу состава заставляет усомниться в правдоподобности приведенных в статье результатов, относящихся к водосодержащим образцам.

ВЫВОДЫ

На основании литературных источников сформирована выборка экспериментальных данных, содержащая результаты 394 закалочных опытов, характеризующих насыщенное содержание воды в

широком диапазоне интенсивных параметров силикатных систем.

Анализ основных опубликованных типов моделей растворимости воды в силикатном расплаве показал, что уравнение Gordon Moore с соавторами (Moore et al., 1998) наилучшим образом описывает экспериментальные результаты.

Перекалиброванное уравнение Moore с использованием расширенной экспериментальной выборки позволяет с максимальной неопределенностью, не превышающей ± 0.01 мольной доли, либо ± 0.2 мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазоне: составов расплавов от базальтов до риолитов; давления от атмосферного до 15 кбар; температур от 550 до 1300°C.

Авторы статьи приносят искреннюю благодарность А.А. Борисову и Н.С. Горбачеву за полезные замечания, которые позволили улучшить качество публикации. Отдельно авторы благодарят научного редактора О.А. Луканина за строгое, но конструктивное отношение к отдельным, допущенным авторами, неточностям. Особую благодарность мы выражаем коллективу под руководством А.А. Арискина за предоставленную базу данных ИНФОРЕКС, что значительно упростило поиск и оценку необходимых работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альмеев Р.Р., Арискин А.А. (1996) ЭВМ–моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе. *Геохимия*. (7), 624-636.

Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. (1997) Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по колебанию состава изверженных пород. *Петрология*. 5(1), 32-41.

Арискин А.А., Бармина Г.С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука/Интерпериодика, 363.

Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2016) Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. (4), 30-39.

Воробьев С. А. (2016) Информатика. Математическая обработка геолого-геохимических данных. Учебное пособие. Барнаул: Новый формат, 266.

Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. (1971) Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 268.

Кадик А.А., Максимов А.П., Иванов Б.В. (1986) *Физико-химические условия кристаллизации и генезис андезитов (на примере Ключевской группы вулканов)*. М.: Наука, 158 с.

Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. *Петрология*. 20(5), 495-495.

- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2019) Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин-расплав. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. (5), 62-74.
- Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А. (2020) Ортопироксеновый термобарометр-компози-тометр для диапазона составов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, 74-77.
- Мионов А.Г., Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С. (1993) Экспериментальное определение относительной растворимости воды в гранитных и базальтовых расплавах при 900–1100°C и 2 кбар тритиевым автордиографическим методом. *Геохимия*. (4), 487-498.
- Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2020) Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, 90-93.
- Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.Б. (1986) Растворимость воды в расплавах базальта. *Геохимия*. (7), 763.
- Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. (1996) INFOREX-3.0: A database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications. *Comput. Geosci.* **22**(10), 1073-1082.
- Baker L.L., Rutherford M.J. (1996) The effect of dissolved water on the oxidation state of silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(12), 2179-2187.
- Behrens H., Jantos N. (2001) The effect of anhydrous composition on water solubility in granitic melts. *Am. Mineral.* **86**(1-2), 14-20.
- Berndt J., Liebske C., Holtz F., Freise M., Nowak M., Ziegenbein, Hurkuck W., Koepeke J. (2002) A combined rapid-quench and H₂-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. *Am. Mineral.* **87**(11-12), 1717-1726.
- Botcharnikov R.E., Koepeke J., Holtz F., McCammon C., Wilke M. (2005) The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(21), 5071-5085.
- Carroll M.R., Blank J.G. (1997) The solubility of H₂O in phonolitic melts. *Am. Mineral.* **82**(5-6), 549-556.
- Clemens J.D., Holloway J.R., White A.J.R. (1986) Origin of an A-type granite: Experimental constraints. *Am. Mineral.* **71**(3/4), 317-324.
- Crisp L.J., Berry A.J. (2022) A new model for zircon saturation in silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **177**(7), 71.
- Devine J.D., Gardner J.E., Brack H.P., Layne G.D., Rutherford M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.* **80**(3-4), 319-328.
- Devine J.D., Gardner J.E., Brack H.P., Layne G.D., Rutherford M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.* **80**(3-4), 319-328.
- Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part 1: Calibration and solubility models. *J. Petrol.* **36**(6), 1607-1631.
- Erdmann M., Fischer L.A., France L., Zhang C., Godard M., Koepeke J. (2015) Anatexis at the roof of an oceanic magma chamber at IODP Site 1256 (equatorial Pacific): an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(4), 1-28.
- Feig S.T., Koepeke J., Snow J.E. (2010) Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**(4), 551-568.
- Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. (1964) The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. *J. Petrol.* **5**(1), 21-39.
- Herzberg C., O'Hara M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age. *J. Petrol.* **43**(10), 1857-1883.
- Herzberg C., O'Hara M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age. *J. Petrol.* **43**(10), 1857-1883.
- Liu Y., Zhang Y., Behrens H. (2005) Solubility of H₂O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H₂O-CO₂ solubility in rhyolitic melts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **143**(1-3), 219-235.
- Martel C., Pichavant M., Holtz F., Scaillet B., Bourdier J.L., Traineau H. (1999) Effects of fO₂ and H₂O on andesite phase relations between 2 and 4 kbar. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **104**(B12), 29453-29470.
- Métrich N., Rutherford M.J. (1998) Low-pressure crystallization paths of H₂O-saturated basaltic-hawaiitic melts from Mt Etna: Implications for open-system degassing of basaltic volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(7), 1195-1205.
- Moore G., Righter K., Carmichael I.S.E. (1995) The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **120**(2), 170-179.
- Moore G., Vennemann T., Carmichael I.S.E. (1998) An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *Am. Mineral.* **83**(1-2), 36-42.
- Müntener O., Kelemen P.B., Grove T.L. (2001) The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**(6), 643-658.
- Mutch E.J.F., Blundy J.D., Tattitch B.C., Cooper F.J., Brooker R.A. (2016) An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Al-in-hornblende geobarometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**(10), 1-27.
- Newman S., Lowenstern J.B. (2002) VolatileCalc: a silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Comput. Geosci.* **28**(5), 597-604.
- Papale P., Moretti R., Barbato D. (2006) The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts. *Chem. Geol.* **229**(1-3), 78-95.
- Parat, F., Holtz, F., René, M., Almeev, R. (2010) Experimental constraints on ultrapotassic magmatism from the Bohemian Massif (durbachite series, Czech Republic). *Contrib. Mineral. Petrol.* **159**(3), 331-347.
- Parman S.W., Grove T.L., Kelley K.A., Plank T. (2011) Along-arc variations in the pre-eruptive H₂O contents of Mariana arc magmas inferred from fractionation paths. *J. Petrol.* **52**(2), 257-278.
- Pichavant M., Martel C., Bourdier J.L., Scaillet B. (2002) Physical conditions, structure, and dynamics of a zoned

- magma chamber: Mount Pelée (Martinique, Lesser Antilles Arc). *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. **107**(B5), ECV-1.
- Pineau F., Shilobreeva S., Kadik A., Javoy M. (1998) Water solubility and D/H fractionation in the system basaltic andesite–H₂O at 1250 C and between 0.5 and 3 kbars. *Chem. Geol.* **147**(1–2), 173–184.
- Scaillet B., Evans B.W. (1999) The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P–T–fO₂–fH₂O conditions of the dacite magma. *J. Petrol.* **40**(3), 381–411.
- Scaillet B., Macdonald R. (2006) Experimental constraints on pre-eruption conditions of pantelleritic magmas: evidence from the Eburru complex, Kenya Rift. *Lithos*. **91**(1–4), 95–108.
- Schmidt B.C., Behrens H. (2008) Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. *Chem. Geol.* **256**(3–4), 259–268.
- Shaw H.R. (1963) Obsidian–H₂O viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700° to 900°C. *J. Geophys. Res.* **68**(23), 6337–6343.
- Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V. (2010) Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chem. Geol.* **277**(1–2), 115–125.
- Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **104**(2), 142–162.
- Sisson T.W., Grove T.L. (1993) Temperatures and H₂O contents of low-MgO high-alumina basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**(2), 167–184.
- Winther K.T., Newton R.C. (1991) Experimental melting of hydrous low-K tholeiite: evidence on the origin of Archaean cratons. *Bull. Geol. Soc. Den.* **39**, 213–228.
- Yamashita S. (1999) Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. *J. Petrol.* **40**(10), 1497–1507.
- Zhang Y., Xu Z., Zhu M., Wang H. (2007) Silicate melt properties and volcanic eruptions. *Rev. Geophys.* **45**(4).