

Моделирование равновесия кварц-расплав в простых и многокомпонентных системах

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

Modelling of Quartz-Melt equilibrium in simple and complex silicate systems

Shchekleina M.D., Plechov P.Yu., Dymshits A.M.

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский;
e-mail: mary.shec@yandex.ru

² Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва;
e-mail: pplechov@gmail.com

³ Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск;
e-mail: adymshits@crust.irk.ru

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.

Введение

Первое численное описание равновесия кварц-расплав в многокомпонентной системе (1) было сделано в классической работе [10]. 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 [9] может быть описана

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1598 - 1204(\text{Al}) - 97(\text{Ti}) - 914(\text{Fe}^{3+}) - 857(\text{Fe}^{2+}) - 224(\text{Mg}) - 825(\text{Ca}) - 2252(\text{Na}) - 2996(\text{K}) - 575\sqrt{\text{Al} * (\text{Na} + \text{K})} \quad (1)$$

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 [10], и сделать ее применимой для оценки температур кристаллизации кварца в реальных геологических объектах.

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 [4] и MELT [3], которые дополнены данными из свежих статей [1, 2, 5-9, 12-17]. Эксперименты отражают широкие диапазоны составов расплава и условий: содержание SiO₂ в расплаве лежит в диапазоне 42.5-100 масс. %, но для калибровки использован диапазон 63.1-100 масс. %. Давление варьирует от 1 атм до 3.5 ГПа, температура – от 640 до 1713 °С (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 псевдоликвидусной поверхности уравнение в форме многочлена, в котором каждый отдельный член отвечает за свой независимый

параметр. В качестве независимых использованы 7 параметров состава расплава (атомные доли Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na и K), дополнительный параметр структурного состояния расплава ($\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})}$) по [10], параметр водонасыщенности системы по [11] и параметр литостатического давления.

Калибровка модели проводилась в четыре последовательных этапа. На первом этапе подбирались коэффициенты для 4 параметров модели (Al, Na, K, $\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})}$). 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 недонасыщенных 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.

Заключение

Используя представительную выборку из 235 экспериментов, было откалибровано уравнение (2), описывающее равновесие кварца и расплава с учетом таких параметров системы как химический состав, водонасыщенность и литостатическое давление. Полученное уравнение имеет вид:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1863.34 - 3589.3(\text{Al}) - 3444.7(\text{Ti}) - 1320.2(\text{Fe}_{\text{tot}}) - 1177.9(\text{Mg}) - 132.8(\text{Ca}) - 2589.1(\text{Na}) - 3249.4(\text{K}) - 15.722\sqrt{\text{Al} \cdot (\text{Na} + \text{K})} - 342.7(X_{\text{H}_2\text{O}}) + 197.5(\text{P}) \quad (2),$$

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.

Оценки среднеквадратичного 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.

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-17-00074, <https://rscf.ru/en/project/22-17-00074>.

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Girnis A.V. Olivine-orthopyroxene-melt equilibrium as a thermobarometer for mantle-derived magmas // *Petrology*. 2003. V. 11. № 2. P. 101-113.

4. *Hirschmann M.M., Ghiorso M.S., Davis F.A. et al.* 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.
5. *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.
6. *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.
7. *Longhi J.* Liquidus equilibria and solid solution in the system CaAl₂Si₂O₈-Mg₂SiO₄-CaSiO₃-SiO₂ at low pressure // *American Journal of Science*. 1987. V. 287. № 4. P. 265-331.
8. *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.
9. *Martel C., Pichavant M., Di Carlo I. et al.* Experimental constraints on the crystallization of silica phases in silicic magmas // *Journal of Petrology*. 2021. V. 62. № 1. P. 1-18.
10. *Nathan H.D., Vankirk C.K.* A model of magmatic crystallization // *Journal of Petrology*. 1978. V. 19. № 1. P. 66-94.
11. *Pletchov P.Yu., Gerya T.V.* Effect of H₂O on plagioclase-melt equilibrium // *Experiment in GeoSciences*. 1998. V. 7(2). P. 7-9.
12. *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.
13. *Riker J.M., Blundy J.D., Rust A.C. et al.* 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.
14. *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.
15. *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.
16. *Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A. et al.* Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma // *Journal of Petrology*. 2007. V. 48. № 11. P. 2187-2210.
17. *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.