

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ: РАВНОВЕСИЕ ОЛИВИН–РАСПЛАВ

© 2003 г. А. П. Максимов

*Институт вулканической геологии и геохимии ДВО РАН
683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9;
e-mail: a_max@pisem.net*

Поступила в редакцию после доработки 07.12.2001 г.

Рассмотрены особенности поведения кривых плавления безводных силикатов в присутствии воды в координатах $T-C_w$ и $P-T$. Показано, что для объяснения влияния воды на температуры плавления минералов можно использовать константы равновесия реакций плавления в сухих условиях, а в качестве компонентов расплава принимать окислы на однокатионной основе. При этом влияние воды учитывается через понижение долей компонентов расплава, согласно модели идеального раствора. Показано, что общая форма уравнения зависимости температуры плавления от концентрации воды в расплаве хорошо воспроизводит морфологические особенности ликвидусных кривых. На примере равновесия оливин-расплав демонстрируется, что идеальная модель в состоянии количественно объяснить масштаб снижения температуры плавления с добавлением воды. С целью адекватного описания экспериментальных данных предлагается использовать формальную величину – эффективную концентрацию воды, учитывающую одновременное присутствие в расплаве молекулярной и гидроксильной форм воды.

Хорошая растворимость воды в силикатных расплавах обуславливает кардинальное вл

ияние воды на стабильность магматических минералов. Для расчетов физико-химических условий, существующих в природных магмах даже с невысокими концентрациями воды, необходимы методы, позволяющие учитывать ее влияние на понижение температур кристаллизации. Строгое решение этой проблемы может основываться на знании структур расплавов, термодинамических констант структурных компонентов и параметров их взаимодействия. Так как информация такого рода крайне ограничена, практически в настоящее время доступны лишь эмпирические и полуэмпирические подходы, основанные на различных моделях силикатных расплавов.

С позиций термодинамики выделяются два основных подхода к решению проблемы расчетов магматических равновесий: 1) подбор термодинамических функций реакций растворения и коэффициентов активности компонентов расплава, обычно с позиции теории регулярных растворов [1]; 2) нахождение констант равновесия реакций минерал-расплав [2–5]. В последнем случае принимается, что активности компонентов расплава равны их мольным долям, хотя вид зависимости константы равновесия может учитывать влияние состава расплава [2]. При различии термодинамических формулировок обоих методов общим для них является статистическая обработка экспериментальных данных для поиска оптимальных зна-

чений параметров и констант, наилучшим образом соответствующих предложенной модели.

Особая значимость влияния воды на магматические равновесия отражается многообразием моделей ее взаимодействия с расплавами, методов расчета растворимости и подходов к учету снижения температур плавления [1, 6–16 и др.].

Простой метод учета влияния воды для теоретического моделирования кристаллизации магм был предложен Р.Р. Альмеевым и А.А. Арискиным [16]. Метод заключается в допущении пропорционального влияния процентного содержания воды на понижение температур ликвидуса данного минерала. Из экспериментальных данных авторы вычислили средние поправочные коэффициенты для оливина, орто-, клинопироксенов и плагиоклаза при определенных давлениях в интервале от 1 до 10 кбар. Влияние воды оценивалось по уравнению:

$$T_w^i = T_0^i - \lambda_{C_w}^i, \quad (1)$$

где T_w^i , T_0^i – температуры ликвидуса i -минерала в водных и сухих условиях соответственно, λ^i – поправочный коэффициент, а C_w – вес. % воды в расплаве.

В этой работе демонстрируются возможности простого и естественного подхода, позволяющего в первом приближении воспроизвести влияние воды на поведение ликвидусных кривых основных порообразующих минералов и его количе-

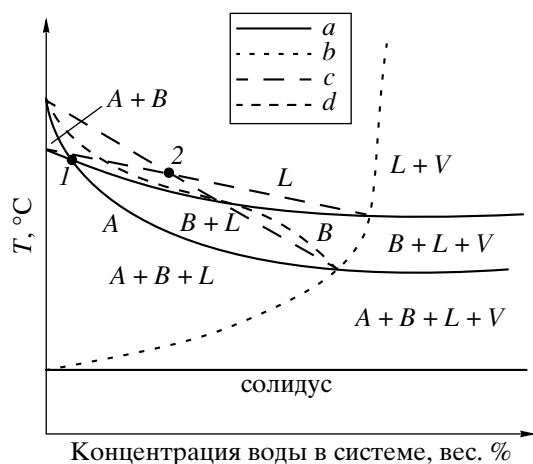


Рис. 1. Схематическое T - H_2O сечение диаграммы кристаллизации системы порода- H_2O при $P_{\text{общ}} = \text{const}$. а – кривые плавления безводных силикатных минералов (А, В), б – кривая насыщения системы водой, в – положение прямых плавления минералов в случае пропорционального влияния воды на температуру плавления в соответствии с моделью [16], г – более сложный вариант кривой плавления фазы А. L – расплав, V – флюид. 1 и 2 – точки пересечения кривых плавления для случаев а и с.

ственная характеристика на примере равновесия оливин-расплав.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ПОВЕДЕНИЕ КРИВЫХ ПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Рассмотрим основные особенности влияния воды на температуры плавления минералов и морфологию кривых плавления на диаграммах двух типов: 1) температура – концентрация воды в системе (T - C_w) при постоянном общем давлении (P) и 2) общее давление – температура (P - T) при заданной концентрации воды в системе. Схематическая диаграмма первого типа представлена на рис. 1. Конкретные графики применительно к системе андезит – H_2O приводятся в [17]. В качестве примеров диаграмм второго типа на рис. 2а и 2б приведены P - T -диаграммы кристаллизации андезита в условиях насыщения водой и обобщенные P - T -кривые ликвидуса для оливинового толеита при различных концентрациях воды в расплаве из работ [17, 18.]. Эти графики позволяют продемонстрировать основные закономерности изменения температур плавления безводных силикатных минералов при добавлении в систему воды.

Диаграмма T - C_w ($P = \text{const}$) (рис. 1):

1) Увеличение концентрации воды в системе непрерывно снижает температуру ликвидуса до достижения условий насыщения расплава водой; дальнейшее добавление воды не вызывает изме-

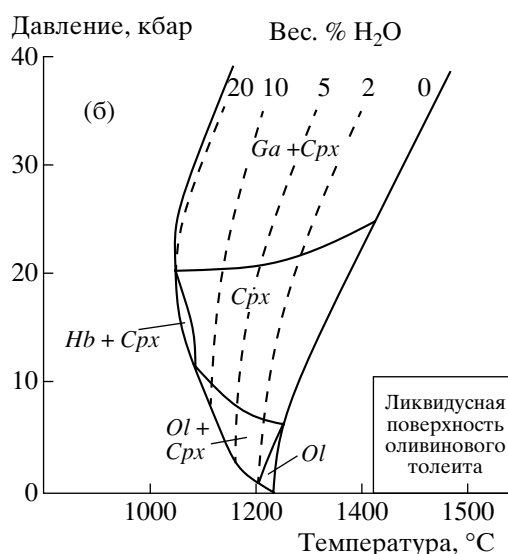
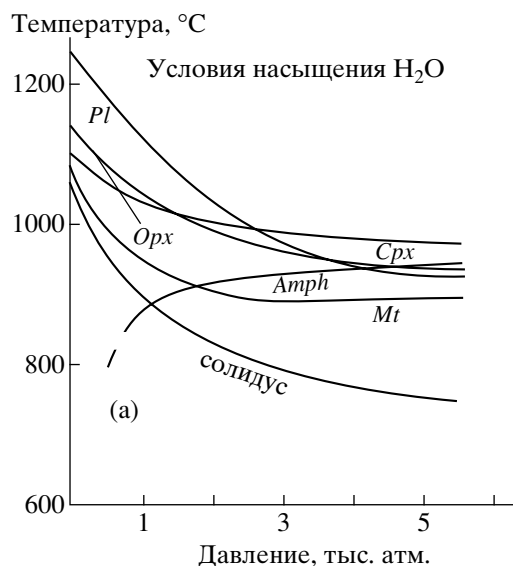


Рис. 2. а – P - T -диаграмма кристаллизации андезита в водонасыщенных условиях [17]; б – обобщенные P - T ликвидусные кривые и поля устойчивости фаз на ликвидусе для оливин-толеитового состава при различных концентрациях воды [19]. Pl – плагиоклаз, Ol – оливин, Cрх – клинопироксен, OPх – пироксен, Ga – гранат, Hb – роговая обманка, Amph – амфибол, Mt – магнетит.

нений температуры плавления, что отражает постоянство концентрации воды в расплаве.

2) Наиболее резкое снижение температуры ликвидуса (максимум абсолютных значений dT_L/dC_w) наблюдается в области низких концентраций воды (при добавлении первых процентов воды в систему). С приближением к водонасыщенным условиям обычно происходит постепенное выполаживание ликвидусных кривых. В случае же пропорционального влияния воды на T_L , как следует из модели работы [16], кривые плав-

ления имели бы вид прямых линий, соединяющих температуры сухого и водонасыщенного ликвидусов (линии c на рис. 1).

В ряде случаев наблюдается и более сложное поведение ликвидусных $T-C_w$ кривых, когда происходит перегиб кривой в недосыщенной области. Один из возможных случаев представлен кривой d на рис. 1.

3) Степень понижения температур ликвидуса с добавлением воды для разных минеральных фаз, как правило закономерно увеличивается в ряду $Ol \rightarrow OPx \rightarrow CPx \rightarrow Pl$. Данная закономерность наглядно видна из табл. 1, полученной в работе [16] на основании статистической обработки результатов экспериментов в водонасыщенных условиях. Следствием этого является смена ликвидусных фаз и изменение порядка кристаллизации минералов при разных содержаниях воды в системе, что имеет важное значение при анализе условий кристаллизации природных магм [17], интерпретации генетических взаимоотношений магм и направления эволюции расплавов. Из рис. 1 видно, что положение точек пересечения кривых стабильности минералов в расплаве могут существенно отличаться от таковых при прямолинейной интерполяции температур плавления в соответствии с моделью работы [16] (т. 1–т. 2).

Диаграммы $P-T$ ($C_w = \text{const}$) (рис. 2):

4) Наибольший эффект на кривые плавления давление воды (P_w) оказывает в области низких давлений (аналогично области низких концентраций на $T-C_w$ -диаграмме), что опять хорошо подтверждается данными табл. 1.

5) На $P-T$ -кривых плавления наблюдаются температурные минимумы, даже в условиях насыщения водой, причем с увеличением доли воды в системе положение минимума сдвигается в область более высоких давлений. Существование минимумов на $P-T$ -кривых обычно объясняется уменьшением мольного объема воды при высоких давлениях [6, 19].

6) С ростом давления на $P-T$ -диаграммах также наблюдается пересечение кривых стабильности фаз, что приводит к смене порядка их кристаллизации.

7) Наклон $P-T$ -кривых при определенных концентрациях воды $(dT_L/dP)C_w$ в недосыщенной области имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации H_2O (кривые от 0 до 10% H_2O на рис. 2б).

Указанные эффекты в целом имеют универсальный характер и присущи обычным типам силикатных систем. Таким образом, модель, описывающая влияние воды на плавление силикатов, должна быть в состоянии объяснить характер и величину этих эффектов.

Таблица 1. Значения коэффициентов λ^i ($^{\circ}C/1\% H_2O$) в уравнении (1) для главных породообразующих минералов в зависимости от давления (из [16])

P , кбар	λ^{Ol}	λ^{OPx}	λ^{Aug}	λ^{Pl}
1	17.9 ± 6.0	22.4 ± 3.4	34.3 ± 7.1	59.6 ± 7.8
2	18.7 ± 2.9	22.3 ± 1.2	24.8 ± 2.2	49.9 ± 4.2
2.5			23.7 ± 3.9	47.6 ± 1.0
3		18.3		43.1 ± 1.5
4				38.3 ± 1.6
5	10.2 ± 5.5		15.5 ± 3.3	38.1 ± 3.1
6.9				37.8 ± 0.6
7.5	5.1 ± 3.7	12.5 ± 2.2	14.5 ± 1.6	
10	1.3 ± 0.7	9.3 ± 1.0	10.5 ± 1.1	

ЭФФЕКТ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСПЛАВА ВОДОЙ: ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Механизмы взаимодействия воды с расплавами, ее влияние на их структуру и термодинамические свойства до конца не ясны. Как отмечено выше, предложен целый ряд подходов к расчету температур плавления минералов в зависимости от концентрации воды в расплавах. Здесь будет продемонстрирована возможность воспроизвести влияние воды на характер поведения ликвидусных кривых безводных минералов и величину снижения температуры плавления наиболее простым способом: через разбавляющий эффект частиц воды на компоненты расплава, согласно модели идеального раствора. Ранее, К. Бернэм отметил, что влияние воды на понижение температур плавления настолько значительно, что оно не может объясняться эффектом разбавления компонентов “сухого” расплава [10]. Однако при этом оценка эффекта вероятно основывалась на растворении воды в молекулярной форме, тогда как ее растворение в форме ОН-групп резко увеличивает степень разбавления.

Для расчета влияния воды на температуры равновесия силикатных минералов и расплавов предлагается использовать константы равновесия реакций плавления в сухих условиях: при этом влияние воды учитывается через понижение мольных долей компонентов расплава. В качестве компонентов принимаются окислы на однокационной основе.

Общий вид уравнения кристаллизации минерала M , входящего в состав твердой фазы S , можно представить в виде:

$$aA^L + bB^L + \dots + kK^L = M^S, \quad (2)$$

где A^L, B^L, \dots, K^L – окислы в расплаве (L) на однокационной основе, a, b, \dots, k – стехиометрические коэффициенты. Для i -го компонента в идеальном растворе (расплаве) активность равна мольной

доле: $a_i = X_i$. Тогда константа равновесия реакции (2) выразится как

$$\ln K = \ln \frac{X_M^S}{(X_A^L)^a (X_B^L)^b \dots (X_K^L)^k}, \quad (3)$$

Согласно общепринятому подходу, зависимость константы равновесия реакции от температуры ($^{\circ}\text{K}$) и давления (бар) можно представить в виде

$$\ln K = \frac{A}{T} + BC \frac{P-1}{T}, \quad (4)$$

где A , B и C – константы¹. Эту зависимость можно принять справедливой для констант равновесия как в водном (K_w), так и в сухом (K_0) расплавах, поскольку в том и другом случаях она описывает одно и то же равновесие (2).

Мольные доли i -го компонента в сухом $(X_i^L)_0$ и водном $(X_i^L)_w$ EMBED расплавах выражаются как

$$(X_i^L)_0 = n_i^L/n_0 \quad \text{и} \quad (X_i^L)_w = n_i^L/(n_0 + n_w), \quad (5)$$

где n_i^L – число молей (катионов) i -го компонента в расплаве, n_0 – общее число катионов в 100 г сухого расплава, n_w – число частиц воды, образованных при ее растворении в расплаве. Отсюда

$$K_w/K_0 = (1 + n_w/n_0)^m, \quad (6)$$

где $m = a + b + \dots + k$ – число частиц, образовавшихся при плавлении минерала по реакции (2).

Температура равновесия (2) в водном расплаве из ур. (4) составит

$$T = \frac{A + C(P-1)}{\ln K_w - B}. \quad (7)$$

Тогда из (6) и (7) следует

$$T = \frac{A + C(P-1)}{\ln K_0 - B + m \ln(1 + n_w/n_0)}. \quad (8)$$

Число частиц воды на 100 г сухого расплава связано с ее концентрацией (C_w) как:

$$n_w = \frac{100C_w}{(100 - C_w)W}, \quad (9)$$

где W – грамм-формульный вес частиц воды (9.01 – для гидроксильной и 18.02 – для молекулярной воды)².

Температура равновесия в водных расплавах

тогда может быть определена из уравнения:

$$T = \frac{A + C(P-1)}{\ln K_0 - B + m \ln[1 + 100C_w/(100 - C_w)Wn_0]} \quad (10)$$

где A , B и C – константы, P – давление (бар), K_0 – константа равновесия реакции кристаллизации при $P = 1$ бар, m – число частиц, образующихся при плавлении минерала, C_w – концентрация воды в расплаве (вес. %), W – молекулярный вес частиц воды и n_0 – общее число катионов в 100 г сухого расплава.

Математический анализ ур. (8) и (10) позволяет объяснить отмеченные выше закономерности поведения кривых плавления.

T - C_w -диаграммы.

1) Исследование зависимости, выраженной уравнением (8), показывает, что первая производная $(\partial T/\partial n_w)_P$ всегда меньше 0. Производная $(\partial T/\partial C_w)_P$ ведет себя аналогично, так как n_w и C_w возрастают одновременно. Отсюда следует, что температура ликвидуса на изобарических сечениях непрерывно падает с ростом n_w и C_w до достижения предельно возможной при данном давлении концентрации воды в расплаве.

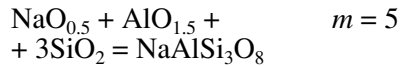
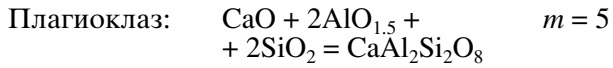
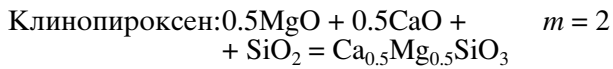
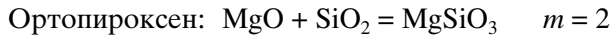
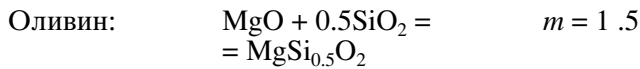
2) Вторая производная $(\partial^2 T/\partial n_w^2)_P > 0$, следовательно ликвидусная кривая на графике T - n_w выпукла вниз. Данное обстоятельство отражает максимальное влияние воды в области низких ее концентраций. Поскольку эта же производная при постоянном давлении не меняет знак, то в данном случае минимум на кривой плавления отсутствует, и она выполаживается по мере приближения к кривой насыщения, аналогично кривым a на рис. 1. Однако в связи со сложной зависимостью распределения форм растворенной воды от ее концентрации [11, 12], производная $(\partial^2 T/\partial C_w^2)_P$ будет иметь более сложный вид, и поведение T - C_w – ликвидусных кривых в общем случае может быть иным. В частности, они могут иметь точки перегиба, подобно кривой d на рис. 1.

3) Из ур. (8) также видно, что влияние воды усиливается с ростом коэффициента m , т.е. с увеличением числа частиц, образующихся при плавлении минерала. При выбранной схеме реакции плавления, когда в качестве компонентов расплава приняты окислы на однокатионной основе, степень понижения температуры плавления с добавлением воды будет выше для минералов более сложного состава. Так кристаллизацию обычных

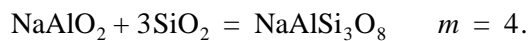
¹ Данная зависимость подразумевает, что (1) теплосмкость реакции $\Delta C_p = 0$, так что энтальпия (ΔH_0) и энтропия (ΔS_0) реакции не зависят от температуры и (2) объемный эффект реакции ΔV_0 не зависит от температуры и давления, т.е. $A = -\Delta H_0/R$, $B = \Delta S_0/R$, $C = -\Delta V_0/R$.

² Для простоты в соотношении (9) предположено, что в расплаве присутствуют частицы воды только одного типа. Влияние разных форм растворенной воды на ликвидусные кривые обсуждается ниже.

магматических минералов можно представить следующими реакциями:

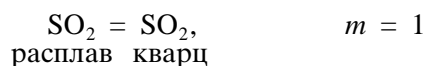


Такой упрощенный подход в первом приближении позволяет объяснить увеличение влияния воды при плавлении в ряду оливины → пироксены → плагиоклазы. Однако реальная ситуация, несомненно, значительно сложнее. Это видно, например, из более существенного понижения температуры плавления анортита по сравнению с альбитом в присутствии воды. Для объяснения последнего факта можно предположить альтернативную реакцию плавления альбита:



Тогда разбавляющий эффект воды на константу реакции плавления для альбита скажется слабее, чем для анортита.

В целом, вероятно, с возрастанием степени полимеризации расплавов происходит усложнение его структурных единиц и соответственно усложняется интерпретация схемы плавления минералов. Так, вода вызывает значительное понижение температуры плавления кварца, тогда как из простой реакции



можно было бы ожидать обратного. Однако здесь следует обратить внимание на константу A в ур. (10), а именно на следующее свойство этого уравнения.

4) Влияние воды на кривые плавления минералов должно быть тем более значительным, чем ниже величина константы A , т.е. чем меньше по абсолютной величине энтальпия плавления минерала (ΔH_0). Энтальпия плавления кварца значительно меньше, чем у обычных породообразующих минералов. Например, для диоксида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) и альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) она составляет 18.5 и 13.6 ккал/моль соответственно [20], тогда как для кварца – 2.04 к кал/моль [21]. Поэтому одна и та же концентрация воды в расплаве вызовет более значительное снижение температуры плавления кварца по сравнению с другими породообразующими.

P–T-диаграммы. Давление имеет двойной эффект на температуру плавления. Во-первых, в H_2O – насыщенности области оно вызывает снижение T_L через повышение растворимости воды (рост члена $\ln(1 + n_w/n_0)$ в ур. (8)). Во-вторых, рост общего давления, увеличивая член $C(P-1)$, повышает T_L , подобно ситуации в сухих системах. Таким образом, общее влияние давления будет зависеть от соотношения этих двух эффектов.

5) При невысоких общих давлениях в водонасыщенной области наблюдается наиболее заметный эффект на снижение температуры ликвидуса, так как здесь происходит растворение первых порций воды, и член $\ln(1 + n_w/n_0)$ в ур. (8) увеличивается наиболее резко (его первая производная >0 , а вторая <0).

б) В то же время с увеличением содержания воды в расплаве (n_w) изменение этого члена все менее существенно. Соответственно, возрастает относительное значение члена $C(P-1)$, т.е. объемного эффекта реакции. При достаточно высоком давлении увеличение концентрации воды в расплаве будет компенсировано влиянием объемного эффекта реакции “сухого” плавления. Тогда при этом давлении будет находиться минимум температуры плавления, и дальнейший рост давления вызовет повышение температуры ликвидуса. В случае ограниченного содержания воды в системе такое повышение будет происходить после растворения всей воды, и минимум будет расположен на $P–T$ -кривой насыщения системы данным количеством воды. Такое объяснение существования минимума на $P–T$ -кривой водонасыщенного ликвидуса не требует изменения мольных объемов участвующих в реакции веществ и, в частности, мольного объема растворенной воды (которая в явном виде не участвует в рассматриваемой реакции). Однако, требуются количественные оценки роли двух предложенных механизмов возникновения минимума на $P–T$ -кривых ликвидусов.

7) Относительное поведение на $P–T$ -диаграммах кривых плавления различных безводных фаз при прочих равных условиях (в частности, при постоянстве состава расплава) будет определяться также двумя параметрами в уравнениях (8) или (10): m и C (или ΔV_0). Фаза, реакция плавления которой будет сопровождаться образованием большего числа частиц, должна испытывать относительно других фаз более выраженное понижение температур ликвидуса. С другой стороны, величина C оказывает противоположное влияние. Относительная роль этих величин при разных давлениях различна для разных фаз. Так для форстерита и диоксида значения m составят: 1.5 и 2, а ΔV_0 плавления 0.019 и 0.046 г/см³ соответственно. В соответствии с этим при низких и умеренных давлениях в водонасыщенных условиях с ростом

давления понижение температуры плавления оливина относительно таковой для клинопироксена выражено слабее, тогда как при высоких давлениях клинопироксен сменяет оливин в качестве ликвидусной фазы в обычных типах базальтов (рис. 2б). Здесь следует отметить, что при высоких давлениях следует учитывать также изменение величины объемного эффекта реакции плавления и, соответственно, коэффициента C .

8) Снижение наклона ликвидусных P - T -кривых, точнее величины $(dT_L/dP)C_w$, с увеличением концентраций воды объясняется уменьшением значения

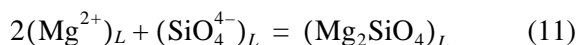
$$\frac{C}{\ln K_0 - B + m[\ln 100c_w/(100 - c_w)Wn_0]}$$

с ростом C_w .

Таким образом, общая форма уравнений (8) и (10) позволяет качественно объяснить отмеченные выше особенности морфологии кривых плавления безводных силикатов в присутствии воды. Рассмотрим теперь величину температурного эффекта разбавления компонентов расплава водой.

ЭФФЕКТ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСПЛАВА ВОДОЙ: КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЛЯ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИН-РАСПЛАВ

Как отмечено выше, полимеризация расплава вероятно приводит к усложнению предложенной простой схемы плавления. В работе [22] на основании анализа экспериментальных данных для равновесия оливина с жидкостями основного и ультраосновного состава с позиций ионной модели в соответствии с реакцией



было установлено, что с увеличением содержания SiO_2 в расплаве наблюдается тенденция к снижению активности групп $(\text{SiO}_4^{4-})_L$. Однако полимеризация расплава не является постепенным процессом и начинается при достижении порогового значения отношения $\text{Si}/\text{O} = \sim 0.29$. При меньших значениях этой величины расплав полностью деполимеризован. Исходя из этого для количественной оценки эффекта разбавления в качестве примера рассмотрим кристаллизацию магнезиального оливина в ультраосновных и основных по составу жидкостях, как наименее полимеризованных.

Равновесие оливин-расплав в безводных условиях изучалось целым рядом исследователей [2–5, 22–25]. Предложенные подходы можно разбить на две группы. Одну группу составляют эмпирические полиномиальные зависимости коэффици-

ентов распределения компонентов между оливином и расплавом от температуры, давления и мольных долей других компонентов [24, 25]. Согласно другому, более широко применяемому методу, кристаллизация оливина из расплава обычно описывается константами реакции между окисными компонентами расплава с образованием магнезиального или железистого миналов подобно реакции (2) [2–5, 22, 23]. В выражениях констант равновесия соответствующих реакций активности компонентов принимаются равными их мольным долям. Влияние температуры и давления на константы равновесия при этом выражается обычной зависимостью, типа ур. (4). Для расчета мольных долей компонентов расплава в работах [3, 4, 22–25] использовалась обычная схема без разделения компонентов на группы в зависимости от предполагаемой структурной позиции. Р. Нильсен и М. Дунган [5] предложили вычислять катионные доли компонентов исходя из двухпозиционной модели структуры расплава, когда отдельно рассчитываются доли компонентов-полимеризаторов (SiO_2 , NaAlO_2 , KAlO_2) и компонентов-модификаторов (TiO_2 , $\text{AlO}_{1.5}$, MgO , FeO , $\text{FeO}_{1.5}$, CaO , MnO). Использование данного подхода позволило существенно сгладить зависимость констант равновесия от состава. С этой же целью для улучшения корреляционных зависимостей констант равновесия от температуры подход Нильсена и Дунгана был дополнен использованием катионного отношения Al/Si в качестве параметра, учитывающего влияние состава [2].

Приложение полученных температурных зависимостей состава оливина от состава расплава к природным магмам сдерживалось неизвестным влиянием воды на это равновесие. Несмотря на крайнюю важность оценок физико-химических условий формирования широкого спектра оливинсодержащих вулканических пород, использование таких зависимостей практически лишено смысла, поскольку абсолютно сухих природных магм не существует, а даже небольшие добавки воды вызывают существенное снижение температур ликвидуса. С другой стороны, связь температуры равновесия оливин-расплав с концентрацией или давлением H_2O дает потенциальную возможность оценки режима воды в магмах, если температура определена каким-либо независимым способом.

В последние годы было предложено несколько подходов, учитывающих влияние воды на температуру кристаллизации оливина. Выше уже говорилось о методе, предложенном в работе [16]. Л. Данюшевский и др. [13] на основе статистической обработки экспериментальных данных получили уравнение, связывающее разницу между расчетными температурами кристаллизации оливина для безводных условий и температурами его

кристаллизации в водных экспериментах с концентрацией воды в расплавах. Недавно в работе [26], используя такой же метод, для оценки влияния воды на понижение температуры ликвидуса оливина предложено уравнение:

$$\Delta T_L^{Ol} = 74.403(\text{H}_2\text{O, вес\%})^{0.352}.$$

Влияние состава расплава и оливина на снижение температуры ликвидуса в присутствии воды в перечисленных исследованиях не учитывается.

В работе [15] на основании обработки экспериментальных данных была получена зависимость константы равновесия магнезиального минала оливина как в сухих, так и в водных базальтовых расплавах от температуры (K) и давления (бар):

$$K = (X_{\text{Mg}}^{Ol}) / (X_{\text{Mg}}^L)(X_{\text{Si}}^L)^{0.5} \quad (12)$$

$$\lg K = 4129/T - 2.082 + 0.0146(P - 1)/T, \quad (13)$$

где X_{Mg}^{Ol} – мольная доля MgO в оливине, а X_{Mg}^L , X_{Si}^L – доли окислов на однокатионной основе (при этом Al связывался в формы NaAlO_2 , KAlO_2 и CaAl_2O_4). При расчете вода учитывалась в форме $\text{HO}_{0.5}$.

Вывод уравнения кристаллизации оливина.

Для количественной характеристики эффекта разбавления расплава водой и принципиальной оценки применимости предложенного подхода мы ограничились рассмотрением равновесия с участием только магнезиального оливинового компонента, что позволяет отвлечься от учета окислительного состояния расплавов. С этой целью было использовано равновесие оливин–расплав согласно реакции:



Для расчета параметров A , B и C в ур. (4) для константы равновесия этой реакции (выражение (12)) использовалось уравнение ликвидуса чистого форстерита в сухих условиях [27]:

$$T(K) = 216303 + 0.00477(P - 1), \quad (P - \text{бар}) \quad (15)$$

и оценка энтальпии его кристаллизации $\Delta H_{\text{кри}(12)} = -208.2$ кал/г [20, с. 173]. Так как для чистого форстерита и его безводного расплава $X_{\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2}^{Ol} = 1$, $X_{\text{MgO}}^L = 2/3$ и $X_{\text{SiO}_2}^L = 1/3$, то $\ln K_0 = 0.9548$. Уравнение (4) можно преобразовать к виду, аналогичному ур. (15):

$$T = \frac{A}{0.9548 - B} + \frac{C}{0.9548 - B}(P - 1). \quad (16)$$

Тогда из равенства соответствующих коэффициентов ур-ий (15) и (16) и соотношения $A = -\Delta H_{\text{кри}(14)}/R$, где R – газовая постоянная, имеем: $A = 7$

371(град), $B = -2.453$ и $C = 0.0162$ (град/бар). Подставляя полученные значения в ур. (10) в итоге получаем уравнение для равновесия (14):

$$T = \frac{7371 + 0.0162(P - 1)}{\ln K_0 + 2.543 + 1.5[\ln 1 + 100C_w/(100 - C_w)Wn_0]} \quad (17)$$

которое может быть использовано для оценок температур кристаллизации оливина в сухих и водных расплавах.

Оценка величины эффекта разбавления. Для количественной оценки влияния воды на понижение температур ликвидуса по уравнению (17) были использованы экспериментальные данные разного рода. Наиболее просто использовать ур. (17) для расчета положения ликвидуса породы, так как при этом обходится проблема надежного определения равновесного состава расплава (если не принимать во внимание некоторое изменение состава в ходе опытов). Для оливина ситуация упрощается тем, что его состав определяется только составом расплава (породы) и практически постоянен вдоль ликвидуса, так как коэффициенты распределения Mg и Fe между оливином и расплавом слабо зависят от температуры и давления [3]. Фактически достаточно знать температуру ликвидуса при 1 атм, чтобы рассчитать T_L при известных давлении и концентрации воды в расплаве.

В первую очередь такая оценка была проделана для температуры плавления чистого форстерита в водонасыщенных условиях (рис.3). Положение водонасыщенного ликвидуса форстерита в интервале 10–30 кбар было экспериментально изучено в работе [28], а в работах [19, 29] определены растворимость воды и температуры ликви-

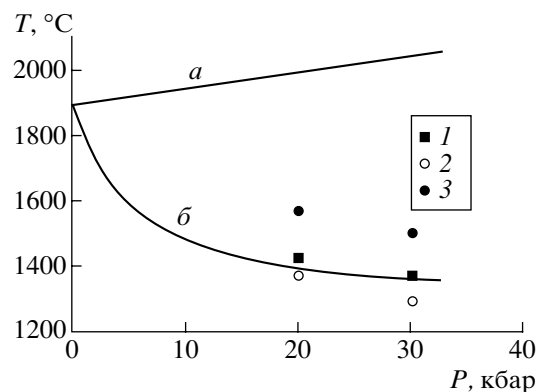


Рис. 3. Кривые плавления форстерита по экспериментальным данным: а – в сухих условиях [27], б – в условиях насыщения H_2O [28]. Значками показано положение ликвидуса форстерита при 20 и 30 кбар: 1 – по экспериментальным данным [19, 29]; 2 и 3 – рассчитанное по ур. (17) из данных по растворимости воды [19, 29], предполагая, что вода в расплаве находится в гидроксильной и молекулярной формах соответственно.

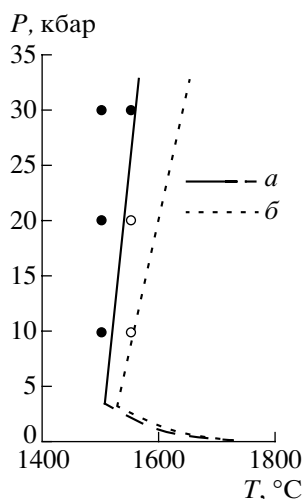


Рис. 4. Ликвидус перидотита с 5.73% H_2O по экспериментальным [30] (кривая а) и расчетным (б) данным. Расчет сделан для гидроксильной формы воды в расплаве. Кружками показаны условия и фазовый состав во время опытов: пустые соответствуют расплаву, заштрихованные – расплаву с кристаллами оливина.

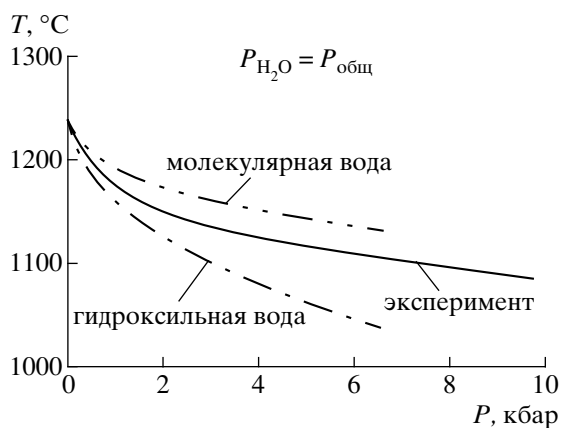


Рис. 5. Ликвидус оливинового толеита в водонасыщенных условиях по экспериментальным данным [31] и рассчитанный по ур. (17) для разных форм воды в расплаве.

дуса при давлениях 20 и 30 кбар. Расчеты проводились по ур. (17) в предположении: 1) полностью гидроксильной ($W = 9.01$) и 2) полностью молекулярной ($W = 18.02$) форм нахождения воды в расплаве. Как видно из рисунка, экспериментальные температуры ликвидуса находятся между расчетными для разных форм воды, причем температура ликвидуса при 20 кбар, рассчитанная, исходя из гидроксильной формы нахождения воды в расплаве, достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. В данном случае разбавляющий эффект растворенной в расплаве воды на снижение температуры плавления составляет $600^\circ C$.

В работе [30] описано экспериментальное исследование природного перидотита при давлениях 10–30 кбар и постоянном содержании воды 5.73%, что отвечает водоненасыщенным условиям. На рис. 4 представлены результаты близкиликвидусных опытов и кривая устойчивости оливина, являющегося ликвидусной фазой перидотита в этих условиях. Здесь же показано положение расчетной кривой устойчивости оливина. Так как данные о составе оливина в продуктах опытов отсутствуют, он рассчитывался по составу породы и коэффициенту распределения [3]. Расчетные температуры несколько превышают экспериментальные, что может быть связано с погрешностями эксперимента, в частности контаминацией термопар, как отмечено в [30]. В то же время, снижение температуры плавления, рассчитанное для гидроксильной формы воды в расплаве, хорошо описывает экспериментальные данные. Заметное отклонение наблюдается при давлениях более 20 кбар.

В качестве другого природного состава, на ликвидусе которого устойчив оливин, был выбран оливиновый толеит Қилауза-1921, экспериментально изученный Х. Йодером и К. Тилли в водонасыщенных условиях [31]. Критическое значение для количественной оценки влияния воды на температуры плавления минералов имеет надежная информация по растворимости воды в расплаве. В качестве таких данных использовались результаты экспериментов с базальтом при $1100^\circ C$ в интервале давлений 1–6 кбар [32]. На рис. 5 представлены экспериментальный и расчетные ликвидусы оливинового толеита в водонасыщенных условиях. Экспериментальные температуры попадают между теоретическими температурами, рассчитанными в предположении полностью молекулярной формы воды в расплаве и полностью гидроксильной.

Таким образом, идеальная модель поведения частиц растворенной воды в расплаве в состоянии количественно объяснить масштаб снижения температуры плавления оливина с добавлением воды. При этом при расчете на молекулярную форму частиц растворенной воды требуемый эффект не достигается, тогда как при расчете на гидроксильную воду эффект, как правило, несколько завышен по сравнению с экспериментальными данными. Полученные результаты согласуются с данными экспериментальных исследований об одновременном наличии двух форм вхождения воды в силикатные расплавы [11, 12, 33]. При этом ур. (17) хорошо воспроизводит форму P – T кривой.

С целью адекватного описания экспериментальных данных в ур. (17) вместо C_w предлагается использовать формальную величину – эффективную концентрацию воды ($C_{эф}$, вес. %). Под $C_{эф}$

понимается та концентрация воды, которая при заданном выборе величины W (9.01 или 18.02) в ур. (18) обеспечит то число частиц воды в расплаве ($n_w = C_w/W$), которое реально присутствует при данной концентрации воды (C_w) с учетом гидроксильной ($C_{\text{гидр}}$) и молекулярной ($C_{\text{мол}}$) форм. При $W = 9.01$ можно написать:

$$C_w = C_{\text{гидр}} + C_{\text{мол}} \quad (18)$$

$$C_{\text{эф}} = C_{\text{гидр}} + 0.5C_{\text{мол}} \quad (19)$$

Для ликвидуса оливинового толеита Килауэ-1921 (рис. 5) из ур. (17–19), принимая $T_{\text{расч}} = T_{\text{эксп}}$, были рассчитаны $C_{\text{гидр}}$ и $C_{\text{мол}}$ (табл. 2). Полученные значения представлены на графике $C_w - C_{\text{гидр}}$, $C_{\text{мол}}$. С интерполяцией к нулевому значению (рис. 6а). Для сравнения на рис. 6б приведен аналогичный график взятый из работы [12], построенный на основе экспериментальных исследований форм нахождения воды в закаленных стеклах базальтового и альбитового составов. Несмотря на схематичность подобных расчетов, нельзя не отметить адекватность обоих графиков.

Приведенные выше ликвидусные кривые (рис. 3–5) строились в предположении существования в расплаве какой-либо одной формы воды. Так как расчетные температуры зависят от принятой при расчете формы частиц воды, то изменение соотношения этих форм в расплаве должно отражаться на форме расчетной кривой плавления. Как видно из рис. 5 и 6, расчет и эксперимент довольно хорошо согласуются. Однако в области низких концентраций воды, где происходит смена преобладающей формы воды с гидроксильной на молекулярную, экспериментальная кривая интерполирована. Оценка эффекта смены преобладающей формы воды на поведение кривой плавления толеита (рис. 5) была проведена на основе экспериментальных данных по распределению форм воды при низких ее концентрациях в расплаве (рис. 6б). Этот эффект выразился в появлении небольшого перегиба кривизны ($d^2T_L/dP^2 = 0$) на ликвидусе толеита в области очень низких давлений (<0.3 кбар). Однако растворимость воды в этой области может достигать существенных с петрологической точки зрения значений: 1.5–2%, что может иметь значение при выводе эмпирических уравнений растворимости.

Таким образом, изменение характера кривизны на экспериментальных $T-P$ и $T-H_2O$ графиках (подобно кривой d на рис. 1) для различных систем предполагает здесь смену преобладающей формы растворения воды в расплаве.

Равновесие оливин–водный расплав в качестве геотермометра. Полученные выше константы реакции плавления форстерита позволяют использовать уравнение (17) в качестве геотермометра. Отметим, что они получены без статистической калибровки уравнений по эксперимен-

Таблица 2. Рассчитанные концентрации гидроксильной и молекулярной форм воды в расплаве для оливинового толеита

Конц. воды в расплаве, мас. %	P , кбар					
	1.034	2.0	3.0	4.0	5.34	6.07
Общая	3.09	4.59	5.93	7.30	8.51	9.37
Гидроксильная	1.77	2.18	2.32	2.29	2.67	2.55
Молекулярная	1.32	2.41	3.61	5.01	5.84	6.82

Примечание. Валовая концентрация воды по данным [32].

тальным данным. Для оценки принципиальной приемлемости предлагаемого метода были использованы экспериментальные данные по плав-

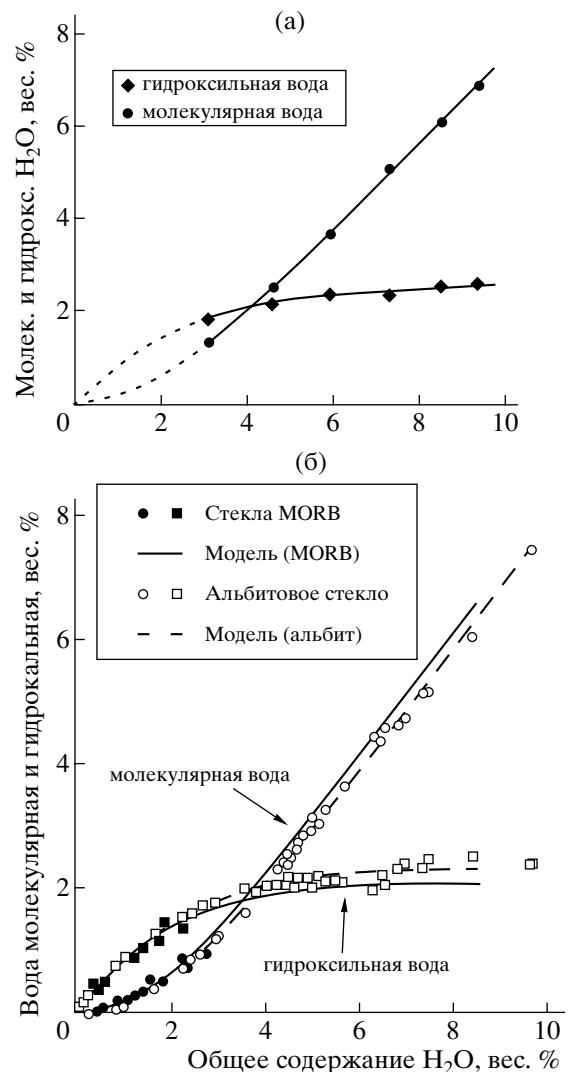


Рис. 6. а – распределение форм воды, рассчитанное для ликвидуса оливинового толеита (см. текст); б – экспериментально определенные концентрации молекулярной и гидроксильной воды и соответствующие кривые, рассчитанные по модели Э. Столлера для альбита и базальтов MORB [12].

Таблица 3. Средние отклонения расчетных температур равновесия оливин-расплав от экспериментальных для опытов [14, 15]

Метод расчета формы воды в расплаве	1	2	3	4	5	6
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$					
I	25	16	20	15	22	16*
II	43	32	39	31	41	21*

* Без одного опыта с высоким дефицитом суммы анализа закалочного стекла (13.3 мас. %), явно превышающим растворимость воды при $P = 2$ кбар.

Примечание. $\Delta T = |T_{\text{расч}} - T_{\text{эксп}}|$, среднее по 29 опытам; 1–6 – варианты расчета растворимости воды (см. текст); I – расчет на полностью гидроксильную форму воды, II – расчет по эффективной концентрации воды (см. текст).

лению базальтовых составов в водонасыщенных условиях [14, 15], положенные авторами этих работ, наряду с результатами других опытов по плавлению в сухих и водных условиях, в основу калибровки оливинового геотермометра [15].

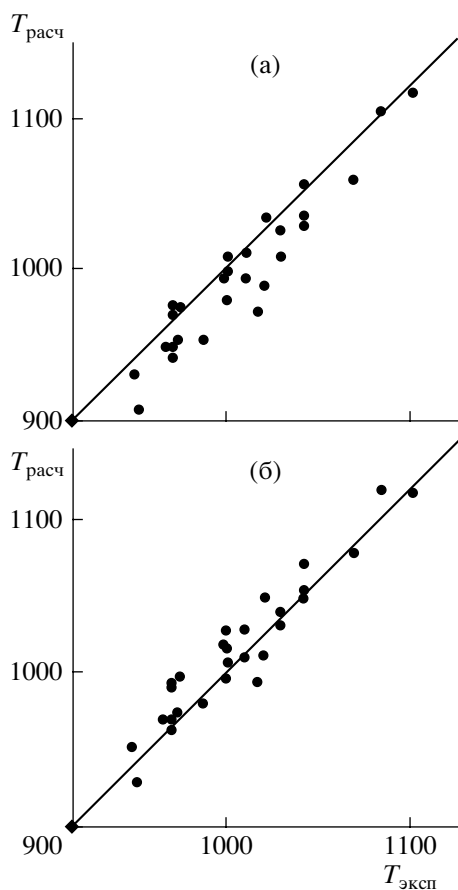


Рис. 7. Соотношение экспериментальных [14, 15] и рассчитанных по ур. (17) ($W = 9.01$) температур равновесия оливин-расплав. Концентрация воды в расплаве определялась по дефициту сумм микрозондового анализа. а – расчет мольных долей компонентов расплава целиком на однокатионной основе, б – то же, но с учетом связывания Al в форме NaAlO_2 и KAlO_2 .

Для расчетов температур равновесия пар оливин-расплав использовались различные методы оценок концентраций воды в равновесных с оливином расплавах:

- 1) модель Л. Сильвера и Э. Столлера, используя программу расчета, приведенную в [12]³;
- 2) модель К. Бернэма [9];
- 3) модифицированная модель К. Бернэма [10];
- 4) модель Р. Альмеева и А. Арискина [16];
- 5) модель Г. Моора и др. [34];
- 6) дефицит сумм микрозондовых анализов.

Для вычислений была разработана компьютерная программа. Так как для расчета концентраций воды по методам 2)–4) требуется знание температуры, в программу была заложена итерационная процедура, позволяющая находить расчетные температуры с точностью 0.5°C . Были проделаны два варианта расчетов. Согласно первому принималось, что вся вода в расплаве находится в гидроксильной форме. При втором варианте, с целью приблизительного учета вероятного присутствия разных форм воды в расплаве, вначале по модели Л. Сильвера и Э. Столлера вычислялись их концентрации. Полученное отсюда соотношение концентраций молекулярной и гидроксильной воды принималось таковым и для других моделей растворимости воды. Отсюда с учетом соотношений (17–19) вычислялась эффективная концентрация воды и затем температура равновесия оливин-расплав. Средние отклонения рассчитанных температур от экспериментальных при использовании различных вариантов расчета приведены в табл. 3.

В целом, можно отметить достаточно удовлетворительное соответствие расчетных данных экспериментальным при расчете на гидроксильную форму воды для вариантов 2, 4, 6 ($\Delta T_{\text{ср}} = 15\text{--}16^\circ\text{C}$). Это предполагает возможность использования уравнения (17) для геотермометрии оливиновых равновесий в водных расплавах или для оценки концентраций воды, если один из этих параметров оценен независимым методом. В отношении оценок содержания воды следует отметить, что, вероятно, они более надежны при низких ее концентрациях и будут сопряжены с большой ошибкой при приближении к пределу растворимости ввиду снижения зависимости температуры плавления от концентрации воды ($|dT_L/dC_w| \rightarrow 0$). Расчетные температуры также существенно зависят от надежности оценок концентрации воды в расплаве по различным моделям. Отметим достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных температур в случае определения воды из сумм микрозондовых анализов. При этом расчетные модели (варианты

³ Программа, переложенная на ФОРТРАН, была любезно предоставлена Р.Р. Альмеевым.

1–5) в основном дают отклонения расчетных температур в сторону завышения, а расчет по дефициту сумм – в сторону занижения (рис.7а). Соответственно можно предположить, что расчетные модели недооценивают реальные концентрации воды, а последняя – несколько завышает. В то же время анализ показал, что с увеличением щелочности расплавов отклонение расчетных температур от экспериментальных закономерно отклоняются в сторону занижения. Это может означать наличие в расплаве щелочных комплексов, как предполагалось в [15], т.е. NaAlO_2 , KAlO_2 и CaAl_2O_4 . При этом предполагаемое число частиц в расплаве уменьшается, что, в соответствии с выражениями (5, 12 и 17), приводит к росту расчетных температур.

Оценки температур по ур. (17) с расчетом катионных долей в расплаве по схеме, принятой в [15], привело к значительному завышению расчетных температур относительно экспериментальных и резкому ухудшению результатов. Наилучшее соответствие расчетных температур экспериментальным ($\Delta T_{\text{средн}} = 12^\circ\text{C}$) получается при связывании Al только в NaAlO_2 и KAlO_2 и использовании концентрации воды (в форме OH-групп), рассчитанной по дефициту сумм (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленного выше видно, что рассмотрение равновесий в силикатных расплавах с точки зрения идеальной модели в принципе в состоянии объяснить как морфологические особенности влияния воды на кривые плавления безводных силикатов, так и требуемый количественный эффект понижения температур плавления в присутствии воды. Это позволяет использовать такой подход для петрологических оценок при отсутствии необходимой экспериментальной информации, а также при термодинамическом анализе расплавных равновесий. В частности, метод позволяет проводить более естественную интерполяцию между температурами сухого и водонасыщенного плавления минералов при теоретическом моделировании процессов дифференциации водных магм в отличие от прямолинейной зависимости, принятой в [2, 16].

Объективная сложность такого анализа связана с зависимостью структуры расплавов от состава и соответствующим усложнением спектра присутствующих в расплаве частиц и комплексов, а также перераспределением форм растворенной воды в зависимости от состава и P – T -условий. Отражением этого обстоятельства является необходимость подбора констант равновесия реакций применительно к заданному по кислотности и щелочности спектру составов природных расплавов [4, 22] и представление силикатных расплавов в виде двух независимых подрешеток [5].

Направлением дальнейших исследований в развитие изложенного подхода может быть подбор и анализ вероятных реакций плавления других минералов. Возможно, что комбинации различных реакций позволят учесть влияние состава и структурных изменений в расплавах при постоянстве коэффициентов термобарических зависимостей констант реакций. С точки зрения полученных выводов, представляется перспективным проведение сопряженных экспериментальных исследований температур кристаллизации и структур водных расплавов, в частности, распределения форм воды вдоль ликвидуса в P – T - и T – H_2O -координатах.

Автор выражает признательность А.А. Арискину, Р.Р. Альмееву и О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) за помощь в работе и обсуждение результатов. Данное исследование проведено при поддержке грантов РФФИ № 960-56-5992 2 и № 990-56-5495.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ghiorso M.S., Sack R.O.* Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 1995. V. 119. P. 197–212.
2. *Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2000. 363 с.
3. *Roeder P.L., Emslie R.F.* Olivine-liquid equilibrium // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 1970. V. 29. № 4. P. 275–289.
4. *Longhi J., Walker D., Hays J.F.* The distribution of Fe and Mg between olivine and lunar basaltic liquid // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42. № 10. P. 1545–1558.
5. *Nielsen R.L., Dungan M.A.* Low-pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1983. V. 84. № 4. P. 310–326.
6. *Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах // М.: Наука, 1971. 267 с.
7. *Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б.* Термодинамический анализ растворения воды в силикатных расплавах // *Геохимия.* 1985. № 9. С. 1277–1285.
8. *Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С.* О модели взаимодействия кислых силикатных расплавов с водой // *Очерки физико-химической петрологии.* 1991. № 16. С. 15–27.
9. *Бернэм К.У.* Значение летучих компонентов // *Эволюция изверженных пород.* М.: Мир, 1983. С. 425–467.
10. *Burnham C.W.* Development of the Burnham model for prediction of the H_2O solubility in magmas // *Volatiles in Magmas. Reviews in Mineralogy.* 1994. V. 30. P. 187–230.

11. *Stolper E.* The speciation of water in silicate melts // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. № 12. P. 2609–2620.
12. *Holloway J.R., Blank J.G.* Application of experimental results to C–O–H species in natural melts // *Volatiles in Magmas. Reviews in Mineralogy.* 1994. V. 30. P. 187–230.
13. *Данюшевский Л.В., Соболев А.В., Кононкова Н.Н.* Возможности методов изучения магматических включений в минералах при исследовании водосодержащих примитивных мантийных расплавов (на примере бонинитов желоба Тонга) // *Геохимия.* 1991. № 12. С. 1711–1724.
14. *Sisson T.W., Grove T.L.* Experimental investigations of the role of H₂O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1993. V. 113. № 2. P. 143–166.
15. *Sisson T.W., Grove T.L.* Temperatures and H₂O contents of low-MgO high-alumina basalts // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1993. V. 113. № 2. P. 167–184.
16. *Альмеев Р.Р., Арускин А.А.* ЭВМ-моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе // *Геохимия.* 1996. № 7. С. 624–636.
17. *Кадик А.А., Максимов А.П., Иванов Б.В.* Физико-химические условия кристаллизации и генезис андезитов (на примере Ключевской группы вулканов). М.: Наука, 1986. 158 с.
18. *Stern C.R., Huang W.-L., Wylie P.J.* Basalt-andesite-rhyolite–H₂O: crystallization intervals with excess H₂O and H₂O–undersaturated liquidus surfaces to 35 kilobars, with implications for magma genesis // *Earth Planet. Sci. Letts.* 1975. V. 28. № 2. P. 189–196.
19. *Hodges F.N.* The solubility of H₂O in silicate melts // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* 1974. V. 73. P. 251–255.
20. *Йодер Х.* Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979. 238 с.
21. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочные термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
22. *Herzberg C.T.* The solubility of olivine in basaltic liquids: an ionic model // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. № 8. P. 1241–1251.
23. *Leeman W.P.* Distribution of Mg²⁺ between olivine and silicate melt, and us implications regarding melt structure // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42. № 6A. P. 789–800.
24. *Ford C.E., Russel D.G., Craven J.A., Fisk M.R.* Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of crystal/liquid cation partion coefficients for Mg, Fe²⁺ Ca, Mn // *J. Petrol.* 1983. V. 24. Pt 3. P. 256–265.
25. *Glazner A.F.* Activities of olivine and plagioclase components in silicate melts and their application to geothermometry // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1984. V. 88. № 3. P. 260–268.
26. *Falloon T.J., Danyushevsky L.V.* Melting of refractory mantle at 1.5 and 2 GPa under H₂O–undersaturated conditions: implications for the petrogenesis of high-Ca boninites // *J. Petrol.* 2000. V. 41. Pt. 2. P. 257–283.
27. *Davis B.T.C., England J.L.* The melting of forsterite up to 50 kilobars // *J. Geophys. Res.* 1964. V. 69. № 6. P. 1113–1116.
28. *Kushiro I., Yoder H.S., Jr.* Melting of forsterite and enstatite at high pressures under hydrous conditions // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* 1968. V. 67. P. 153–158.
29. *Hodges F.N.* Solubility of H₂O in forsterite melt at 20 kbar // *Carnegie Inst. Wash. Year Book.* 1973. V. 72. P. 495–497.
30. *Millhollen G.L., Irving A.J., Wyllie P.J.* Melting interval of peridotite with 5.7 percent water to 30 kilobars // *J. Geology.* 1974. V. 82. № 5. P. 575–587.
31. *Yoder H.S., Jr., Tilley C.E.* Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems // *J. Petrol.* 1962. V. 3. P. 342–532.
32. *Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas // *J. Petrol.* 1964. V. 5. P. 21–39.
33. *Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E.* The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1990. V. 104. № 2. P. 142–162.
34. *Moore G., Vennemann T., Carmichael I.S.E.* An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars // *Amer. Miner.* 1998. V. 83. P. 36–42.