

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗА И РАСЧЕТОВ ВЯЗКОСТИ МАГМ И ДИФФУЗИИ H₂O В НИХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СОСТАВОВ И ТР-ПАРАМЕТРОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Э.С. Персиков, П.Г. Бухтияров

Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Институтская, 4, Россия

Предлагаемая физико-химическая модель впервые позволяет рассчитывать и прогнозировать вязкость близкижидусных магматических расплавов и диффузионную подвижность воды в них как функции следующих параметров: температуры, литостатического и флюидного давлений, состава расплава, включая летучие компоненты (H₂O, OH⁻, CO₂, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻), соотношения катионов: Al³⁺/(Al³⁺ + Si⁴⁺), Fe²⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺), Al³⁺/(Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺ + Fe²⁺); объемного содержания кристаллов и пузырей (до 45 %) — применительно к вязкости магм.

Характерными особенностями новой модели являются: структурно-химический подход, максимально возможная простота, высокая точность прогноза (±30 отн. %), соизмеримая с экспериментальной погрешностью измерений вязкости таких расплавов и диффузии воды в них при высоких давлениях. Основные уравнения для расчетов и прогноза концентрационной, температурной и барической зависимостей вязкости магматических расплавов и диффузии воды в них предложены в следующем виде.

$$\text{Вязкость магм } \eta_T^P = \eta_0 \exp(E_X^P / RT),$$

где η_0 — предэкспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при $T \rightarrow \infty$ ($\eta_0 = 10^{-3.5 \pm 10^{0.1}}$ (0.1 Па·с)); T — абсолютная температура (К); E_X^P — энергия активации вязкого течения (кал/моль), которая является функцией давления и состава расплава, включая летучие компоненты; $R = 1.987$ (кал/моль·К) — универсальная газовая постоянная; и η_T^P — вязкость расплава при данной температуре и давлении (0.1 Па·с).

$$\text{Диффузия воды } \lg D_{\text{H}_2\text{O}} = -(0.69 \lg \eta + 3.74),$$

(деполимеризованные расплавы:
андезит, базальт)

$$\lg D_{\text{H}_2\text{O}} = -(0.29 \lg \eta + 5.35).$$

(полимеризованные расплавы:
риолит, обсидиан, альбит, дацит),

где $D_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент диффузии воды (см²/с), η — вязкость расплава (0.1 Па·с)

Разработана простая компьютерная программа, рекомендуемая для расчетов вязкости магм и диффузии воды в них при моделировании процессов эволюции магм и вулканических извержений, а также их динамики.

Вязкость, диффузия H₂O, магма, модель, температура, давление, состав расплава, прогноз, структура.

INTERRELATED STRUCTURAL CHEMICAL MODEL TO PREDICT AND CALCULATE VISCOSITY OF MAGMATIC MELTS AND WATER DIFFUSION IN A WIDE RANGE OF COMPOSITIONS AND T-P PARAMETERS OF THE EARTH'S CRUST AND UPPER MANTLE

E.S. Persikov and P.G. Bukhtiyarov

A new physicochemical model is proposed to predict and calculate the viscosity of magmatic melts and water diffusion as functions of the following parameters: P_{total} ; P_{fl} ; T ; melt composition, including volatiles (H₂O, OH⁻, CO₂, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻); cation ratios: Al³⁺/(Al³⁺ + Si⁴⁺), Fe²⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺), Al³⁺/(Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺ + Fe²⁺) and a volume content of crystals and bubbles (up to 0.45, as applied to magma viscosity). The new model is specified by: (1) structural chemical approach; (2) ultimate simplicity of analytical dependences; (3) high accuracy of the prediction (±30 rel. %), which is consistent with the uncertainties of the experimental data on viscosity and water diffusion, especially at high pressures. The generalized equations suggested for calculating and predicting concentration, temperature, and pressure dependences of the viscosity of magmas and water diffusion are as follows:

$$\text{Viscosity: } \eta_T^P = \eta_0 \exp(E_X^P / RT),$$

where η_0 is a pre-exponent constant characterising the viscosity of liquids at $T \rightarrow \infty$ ($\eta_0 = 10^{-3.5 \pm 10^{0.1}}$ (dPa·s), or poises); T is the temperature in K; E_X^P is the activation energy of viscous flow (cal/mole), which is a function of melt composition, including volatile components, and pressure; $R = 1.987$ (cal/(mole·K)) is universal gas constant; and η_T^P is melt viscosity at the given temperature and pressure, in dPa·s.

Water diffusion:

$$\log D(\text{H}_2\text{O}) = -(0.69 \log \eta + 3.74) \text{ (depolymerized melts: andesite, basalt),}$$

$$\log D(\text{H}_2\text{O}) = -(0.29 \log \eta + 5.35) \text{ (polymerized melts: rhyolite, obsidian, albite, dacite),}$$

where $D(\text{H}_2\text{O})$ is the coefficient of water diffusion in cm²/s and η is melt viscosity in dPa·s.

A simple computer program developed for calculating the viscosity of magmatic melts and water diffusion is recommended for modeling magmatic and volcanic processes as well as their dynamics.

Viscosity, water diffusion, magma, model, temperature, pressure, composition, prediction, calculation, structure

Модель	Базовая основа	Диапазон составов магм	Интервал температур, °С	Влияние		Потенциал кислорода	Отношение щелочей и Al	Влияние кристаллов и пузырей в расплаве	Погрешность прогноза вязкости, отн. %
				летучих	давления				
[Shaw, 1972]	Эмпирическая	Риолит—Базальт	800—1200	H ₂ O, до 5 мас. %	Нет	Нет	Нет	Нет	50—100
[Bottinga, Weill, 1972]	»	»	1000—1600	Нет	»	»	»	»	50—100
[Giordano, Dingwell, 2003a; Giordano et al., 2008]	»	Риолит—пегридитит	700—1600	Нет*, H ₂ O, F**	»	»	»	»	300* 200**
[Hui, Zhang, 2007]	»	»	300—1600	H ₂ O, до 5 мас. %	»	»	»	»	250
[Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991]	Структурно-химическая	»	Близки к виду. (T = T _{пл} ± 0.2T _{пл})	ОН ⁻ , H ₂ O до любых реальных значений	До 5 кбар	Да	»	»	30
[Persikov, 2007; настоящая работа]	»	»	»	ОН ⁻ , H ₂ O, CO ₂ , CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ до любых реальных значений	До 120 кбар	»	Да	До 45 % объема расплава	30

Примечание. Экспериментальная погрешность измерений вязкости силикатных и магматических расплавов составляет 15—30 отн. % [Персиков, 1984; Persikov, 1991].

* По [Giordano, Dingwell, 2003a].

** По [Giordano et al., 2008].

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость магм и диффузия воды являются чрезвычайно важными транспортными и структурно-химическими свойствами, которые определяют многие особенности процессов эволюции и становления магм и их динамики в условиях существования в земной коре и мантии, а также при вулканических извержениях. Поэтому уже несколько десятилетий активно проводятся экспериментально-теоретические исследования вязкости модельных алюмосиликатных расплавов и расплавов горных пород разного состава [Bottinga, Weill, 1972; Shaw, 1972; Лебедев, Хитаров 1979; Mysen et al., 1979, 1980; Kushiro, 1980; Urbain et al., 1982; Richet, 1984; Brearley et al., 1986; Scarfe, 1986; Dunn, Scarfe, 1986; Scarfe et al., 1987; Neuville, Richet, 1991; Neuville et al., 1993; Dingwell et al., 1996, 2000, 2004; Richet et al., 1996; Whittington et al., 2000, 2001; Liebske et al., 2003; Romano et al., 2003; Giordano et al., 2004; Vetere et al., 2006; Allwardt et al., 2007], а также диффузии воды в них [Delaney, Karsten, 1981; Karsten et al., 1982; Lapham et al., 1984; Chekhmir, Epel'baum, 1991; Zhang, Stolper, 1991; Zhang et al., 1991; Watson, 1994; Chakraborty, 1995; Behrens, Nowak, 1997; Nowak, Behrens, 1997; Zhang, 1999; Doremus, 2000; Zhang, Behrens, 2000; Behrens et al., 2004; Acosta-Vigil, 2005] при высоких температурах и давлениях, включая многолетние исследования Э.С. Персикова с сотрудниками [Персиков, 1976, 1984, 1998; Персиков и др., 1987, 2005, 2007; Persikov et al., 1989, 1990, 2006, 2007; Persikov, 1991, 2007; Персиков, Бухтияров, 1999, 2004, 2007, 2008]. Последние были начаты в ИГиГ СО РАН (1969—1974 гг.) под руководством академика В.С. Соболева [Персиков, 1976] и продолжены в ИЭМ РАН при активной поддержке и творческом участии академика В.А. Жарикова [Persikov et al., 1990]. Однако, несмотря на многолетнее изучение вязкости магм и диффузии воды в них, очевидно, что нереально охватить экспериментальными исследованиями все огромное разнообразие гетерофазных магматических расплавов по составу петрогенных и летучих компонентов и диапазону *TP*-параметров. Наряду с этим, строгие теории вязкости магматических расплавов и диффузии компонентов в них еще не разработаны, а предложенные модели по прогнозу вязкости таких расплавов являются в основном эмпирическими и имеют точность, существенно меньшую по сравнению с экспериментом (таблица). Прогнозные модели по концентрационной, температурной и барической зависимостям диффузии воды в магмах в полном ряду их составов и диапазону *TP*-параметров не были предложены. Попытка прогноза концентрационной зависимости диффузии воды в распла-

вах в ряду риолит—базальт при фиксированных значениях температуры и давления не увенчалась успехом [Behrens et al., 2004; Персиков и др., 2005].

Целью настоящей работы была разработка физико-химической модели, которая позволяет рассчитывать и прогнозировать с высокой точностью концентрационную, температурную и барическую зависимости вязкости близкидусных магматических расплавов и диффузии воды в них в широком диапазоне составов магм, *TP*-параметров, их структурно-химических особенностей и фазового состояния, исходя из определенной концепции о молекулярной структуре таких жидкостей. Основы этой модели ранее рассмотрены в кратком виде в работах [Персиков, 1998; Persikov, 2007; Персиков, Бухтияров, 2008].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость магматических расплавов. Вязкостью магм в значительной степени контролируются важные особенности магматических процессов: перемещение магматических расплавов в земной коре и мантии, зарождение, эволюция и становление магм в переменном поле температур, давлений и составов. Прежде чем перейти к существу предлагаемой модели, кратко рассмотрим современный уровень исследований температурной, концентрационной, барической и фазовой зависимостей вязкости силикатных и магматических расплавов.

Температурная зависимость вязкости алюмосиликатных и магматических расплавов. Температурная зависимость вязкости является важнейшей характеристикой жидкого состояния, так как она отражает взаимосвязь между молекулярной структурой жидкости и ее поведением при сдвиговом течении. Для магматических расплавов знание температурной зависимости вязкости позволяет количественно оценить их транспортные характеристики и процессы массотеплопереноса в них в различной геодинамической обстановке глубин земной коры и мантии. За прошедшие несколько десятилетий было предложено ряд уравнений температурной зависимости вязкости силикатных и магматических расплавов [Adam, Gibbs, 1965; Shaw, 1972; Richet, 1984; Whittington et al., 2000, 2001; Giordano, Dingwell, 2000, 2003a,b; Giordano et al., 2004, 2005, 2008; Hui, Zhang, 2007]. Нами было доказано, что температурная зависимость вязкости близкидусных силикатных и магматических расплавов, в широком диапазоне значений вязкости $0.1—10^7$ Па·с (для кислых безводных расплавов кварца, альбита, обсидиана, гранита, риолита и др. до 10^{13} Па·с), достаточно корректно описывается теоретическим уравнением Аррениуса—Френкеля—Эйринга [Френкель, 1975; Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991]

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT), \quad (1)$$

где η_0 — предэкспоненциальная константа, характеризующая вязкость расплава при $T \rightarrow \infty$, T — температура (К), E — энергия активации вязкого течения (кал/моль), $R = 1.987$ (кал/моль · К) — универсальная газовая постоянная, η — вязкость расплава при данной температуре (0.1 Па · с).

Сравнительно недавно нами было также доказано, что температурная зависимость вязкости близкидусных магматических расплавов при высоких и сверхвысоких давлениях достаточно хорошо описывается уравнением (1) в пределах экспериментальных погрешностей [Персиков, Бухтияров, 2004]. Для примера приведены температурные зависимости вязкости для некоторых расплавов системы альбит—диопсид—вода и жадеитовых расплавов при атмосферном и высоких давлениях (рис. 1).

Следует подчеркнуть, что предэкспоненциальная константа в уравнении (1) — величина, не зависящая от состава расплава, температуры и давления, ее теоретическое значение $\eta_0 \cong 10^{-3}$ (0.1 Па · с) [Френкель, 1975]. Ранее на основе анализа всей совокупности экспериментальных данных по температурной зависимости вязкости силикатных, алюмосиликатных и магматических расплавов было установлено, что для таких расплавов $\eta_0 = 10^{-3.5} \pm 10^{0.1}$ (0.1 Па·с) [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004], т.е. практически совпадает с теоретическим значением. Необходимо также отметить, что энергия активации вязкого течения является важнейшей энергетической и структурно-химической характеристикой жидкого состояния, имеющая ясный физический смысл как потенциальный барьер или изменение свободной энергии системы в процессе течения. Непосредственно отражая межмолекулярное взаимодействие, а следовательно, молекулярную структуру и состав жидкости, энергия активации близка по порядку величины к теплоте образования соединений [Adam, Gibbs, 1965; Френкель, 1975; Персиков, 1984; Richet, 1984; Persikov, 1991]. С учетом доказанного постоянства η_0 было предложено уравнение для расчетов энергии активации вязкого течения магматических расплавов [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991]

$$E = 4.576T(\lg \eta_T^P + 3.5), \quad (2)$$

где η_T^P — вязкость расплава (0.1 Па·с) при температуре T (К) и давлении P (кбар), E — энергия активации (кал/моль).

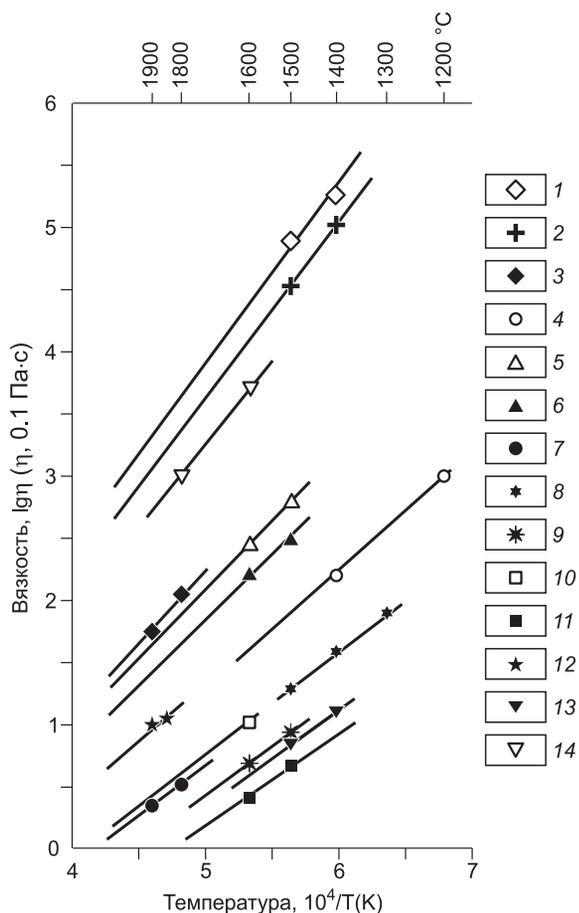


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости расплавов системы альбит—диоксид—H₂O и жадеита при атмосферном и высоких давлениях [Persikov et al., 1989; Персиков, Бухтияров, 2004].

1 — Ab₁₀₀, P = 1 атм; 2 — Ab₁₀₀, P_{лит.} = 0.4 ГПа; 3 — Ab₁₀₀, P_{лит.} = 4 ГПа; 4 — Ab₇₅(H₂O)₂₅, P_{H₂O} = 0.4 ГПа; 5 — Ab₈₀Di₂₀, P = 1 атм; 6 — Ab₈₀Di₂₀, P_{лит.} = 0.5 ГПа; 7 — Ab₈₀Di₂₀, P_{лит.} = 4 ГПа; 8 — Ab₃₀Di₇₀, P = 1 атм; 9 — Ab₃₀Di₇₀, P_{лит.} = 0.5 ГПа; 10 — Ab₃₀Di₇₀, P_{лит.} = 2.5 ГПа; 11 — Di₁₀₀, P = 1 атм и Jd₁₀₀, P_{лит.} = 9 ГПа; 12 — Di₁₀₀, P_{лит.} = 4 ГПа; 13 — Di₉₂(H₂O)₈, P_{H₂O} = 0.5 ГПа; 14 — Jd₁₀₀, P = 1 атм (состав расплавов — мол.%).

Концентрационная зависимость вязкости магматических расплавов. Из всех физико-химических свойств силикатных и магматических расплавов вязкость наиболее сложно зависит от состава жидкости и ее структуры, с чем в первую очередь связаны трудности создания методов расчета и прогнозирования. Степень чувствительности вязкости к изменению состава магматических расплавов наглядно характеризует, например, следующие данные: в ряду гранит—дунит вязкость близкижидусных расплавов уменьшается на огромную величину, приблизительно в 10⁸ раз. Начиная с пионерских работ [Bottinga, Weill, 1972; Shaw, 1972], в решении проблемы прогноза концентрационной зависимости вязкости таких расплавов по сей день преобладает эмпирический подход [Giordano, Dingwell, 2003a; Hui, Zhang, 2007; Giordano et al., 2008]. Исключением являются наши исследования, в которых эта

сложная проблема достаточно корректно была решена на основе структурно-химического подхода с использованием теоретического уравнения (1), что подробно изложено в ряде работ [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991, 2007; Персиков, Бухтияров, 2004]. В этой связи отметим только главные особенности.

Был использован критерий, который адекватно и с надлежащей чувствительностью отражает структуру и состав силикатных и магматических расплавов. В современном понимании это структурно-химический параметр расплава (K) — степень деполимеризации или коэффициент относительной основности (NBO/T) [Mysen et al., 1980; Персиков, 1984; Persikov, 1991]. Расчет этого параметра производится по химическому составу расплава, выраженному в мас.% оксидов, по простой методике [Персиков, 1984] с использованием уравнения

$$K = 100 \cdot (NBO/T) = 200 \cdot (O - 2T)/T, \quad (3)$$

где T — суммарное количество грамм-ионов сеткообразователей (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, P⁵⁺, B³⁺), O — суммарное количество грамм-ионов кислорода в расплаве.

Было также доказано, что ввиду существенно разных температур ликвидуса магматических пород изотермическое сопоставление вязкости магм разного состава нередко не имеет физико-химического смысла, например, гранит—дунитовые расплавы, и что правильнее сравнивать энергии активации вязкого течения как не зависящие от температуры структурно-химической и реологической характеристик расплавов [Персиков, 1984]. На основе доказанного постоянства η₀ в уравнении (1) были получены новые сопоставимые значения энергий активации вязкого течения для всего банка опубликованных экспериментальных данных по вязкости близкижидусных силикатных, алюмосиликатных и магматических расплавов, и получена обобщенная структурно-химическая зависимость энергий активации вязкого течения от состава (рис. 2) [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991].

На рис. 2 вертикальными линиями ограничено широкое поле природных магм, которое определено следующим образом. При средней концентрации воды в гранитоидных магмах (0.67 мас.% в гранитах, 1.1 мас.% — в риолитах) степень деполимеризации таких магм K < 5, тогда как деполимеризованные ультраосновные магмы характеризуются значениями K = 200—400, например, для дунитовых расплавов K = 380 (см. ниже).

Рис. 2. Обобщенная структурно-химическая зависимость энергий активации вязкого течения модельных и магматических расплавов [Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004].

1 — Q₁₀₀; 2 — Ab₁₀₀ (гранит); 3 — Jd₁₀₀; 4 — Nef₁₀₀; 5 — Ab₉₃(H₂O)₇; 6 — Ab₈₅(H₂O)₁₅; 7 — Ab₇₅(H₂O)₂₅; 8 — Ab₈₀Di₂₀; 9 — Ab₅₇Di₄₃; 10 — Ab₃₀Di₇₀; 11 — Di₉₂(H₂O)₈; 12 — Di₉₆(H₂O)₄; 13 — Di₁₀₀ (см. пояснения в тексте, состав расплавов — мол.%). В квадратных скобках приведены основные структурные анионы расплавов.

Зависимость вязкости магматических расплавов от давления. Давление является важнейшим термодинамическим параметром магматических систем, и, исключая эффузивную фацию глубинности, высокие давления являются характерной особенностью существования магматических расплавов в недрах Земли. Поэтому влияние высоких давлений на вязкость магматических и модельных силикатных расплавов изучалось многими авторами [Waff, 1975; Mysen et al., 1979; Kushiro, 1980; Персиков, 1984, 1998; Brearley et al., 1986; Scarfe, 1986; Scarfe et al., 1987; Persikov et al., 1989; Persikov, 1991; Wolf, McMillan, 1995; Персиков, Бухтияров, 2004; Allwardt et al., 2007]. Во всех теориях вязкости жидкости, несмотря на различные исходные концепции, получен качественно единый вывод об увеличении вязкости с ростом давления по экспоненциальному закону, который записывается следующим образом [Brush, 1962; Персиков, 1984, 1998; Scarfe, 1986]:

$$\eta^P = \eta_0 \exp \frac{E + P \cdot \Delta V}{RT}, \quad (4)$$

где η^P — вязкость жидкости при давлении P , ΔV — объем активации (положительная величина), остальные обозначения см. уравнение (1). В ряде работ установлена аномальная зависимость вязкости алюмосиликатных и магматических расплавов от давления — с ростом давления вязкость таких расплавов уменьшается [Mysen et al., 1979; Kushiro, 1980; Scarfe, 1986; Brearley et al., 1986; Persikov et al., 1989; Wolf, McMillan, 1995]. Нами было доказано экспериментально, что зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения магматических расплавов от водного и литостатического давлений имеют экстремальный характер [Persikov, 1989; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 1999, 2004]. На рис. 3 представлена диаграмма зависимости энергий активации вязкого течения от литостатического давления для расплавов системы альбит—диопсид и для жадеитового расплава.

Из приведенных данных следует, что энергии активации этих расплавов значительно снижаются с ростом литостатического давления во всем диапазоне составов, исключая расплав диопсида, для которого барические зависимости энергии активации имеют обратный характер, т.е. с ростом литостатического давления значения E диопсидового расплава, напротив, увеличиваются. Характерно, что величина давления в точках минимумов энергии активации очень сильно зависит от состава расплава, уменьшаясь с ростом его основности. Тогда как значения энергий

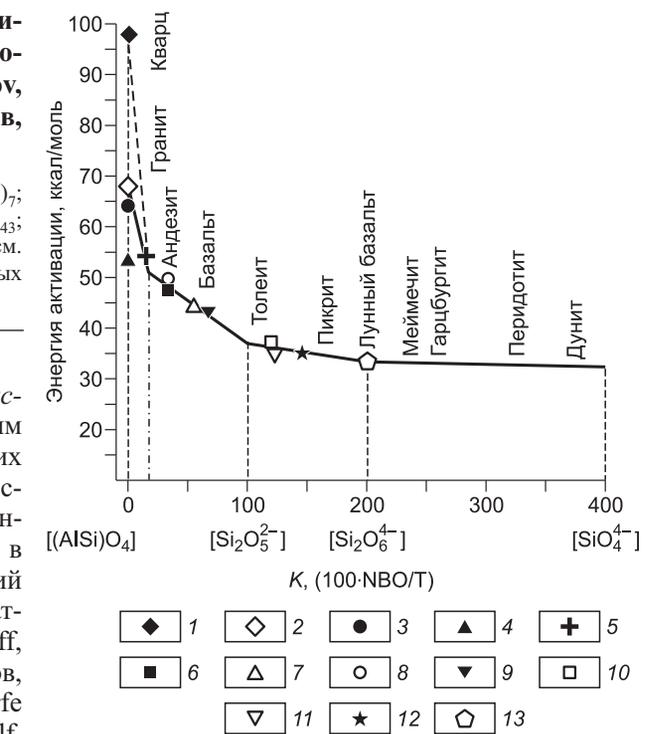
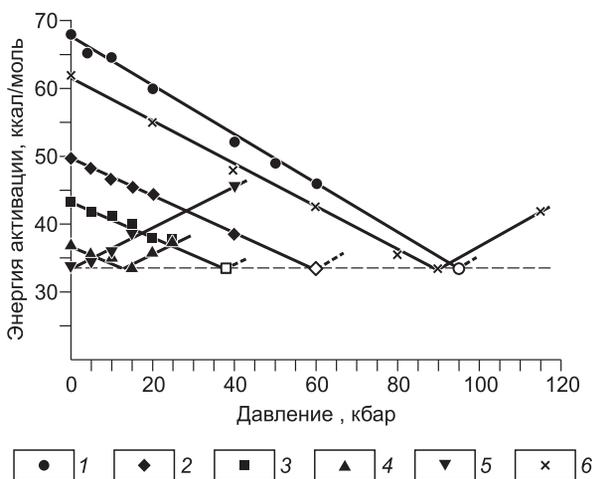


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения расплавов системы Ab—Di и Jd от давления [Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004].

1 — Ab₁₀₀; 2 — Ab₈₀Di₂₀; 3 — Ab₅₇Di₄₃; 4 — Ab₃₀Di₇₀; 5 — Di₁₀₀; 6 — Jd₁₀₀ (заполненные значки и крестики — экспериментальные данные, открытые значки — экстраполяционные значения, состав расплавов — мол.%).

активации в точках минимумов не зависят от состава расплава и в первом приближении численно равны энергии активации вязкого течения для метасиликатных расплавов при атмосферном давлении. Увеличение η и E пироксенитовых и ультраосновных расплавов с ростом давления, а также более полимеризованных расплавов после минимумов, полностью соответствует теоретическим предпосылкам (см. уравнение 4). Тогда как значительное уменьшение η и E алюмосиликатных и магматических расплавов с ростом давления на первом этапе является аномальным. Природа этой аномалии остается дискуссионной. Наиболее вероятным механизмом, способным объяснить эту аномалию, являются структурные переходы в расплавах в изохимических условиях четырехкоординированного алюминия (Al^{IV}) и кремния (Si^{IV}) в шестерную координацию по кислороду с ростом давления, т.е. переходы Al и Si из позиции катиона-сеткообразователя в позицию катиона-модификатора, что естественно сопровождается увеличением степени деполимеризации расплавов. Эта идея, впервые предложенная в статье [Waff, 1975], подтверждается все большим числом экспериментальных и спектроскопических данных, проанализированных ранее в ряде работ [Kushiro, 1980; Persikov et al., 1990; Wolf, McMillan, 1995; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004; Allwardt et al., 2007]. Отметим, что предположение о структурных переходах Al и Si (при сверхвысоких давлениях) в расплавах с ростом давления полностью согласуется с принципом фазового соответствия. Увеличение температуры расширяет поля устойчивости полимеризованных фаз (альбит, кварц и др.), и, напротив, повышение давления — поля устойчивости деполимеризованных фаз (жадеит, стишовит и др.).

Влияние объемной концентрации кристаллов и пузырей на вязкость модельных и магматических расплавов. Экспериментальное изучение вязкости субликвидусных гетерогенных (жидкость + кристалл + пузыри флюидной фазы) магм — наиболее актуальная проблема магматической реологии, так как такое состояние является естественным для них в земной коре и, вероятно, в мантии. За исключением пионерской работы [Shaw et al., 1968], практически во всех последующих исследованиях эффективная вязкость и реологические особенности субликвидусных магм экспериментально определены путем отдельного рассмотрения влияния кристаллической фазы и пузырей флюида (с учетом морфологии и объемного распределения кристаллов и пузырей) [Персиков и др., 1987; Stein, Spera, 2002; Pal, 2003; Ishibashi, Sato, 2007; Champallier et al., 2008]. В качестве примера на рис. 4 приведены наши результаты измерений вязкости системы: модельная (силиконовая) жидкость + кристаллы корунда [Персиков и др., 1987]. Анализ этих данных показал, что эффективная вязкость жидкости значительно повышается с увеличением объемной доли ($V_{кр.}$) кристаллической фазы.

При $V_{кр.} \leq 0.2$ характер зависимости эффективной вязкости жидкости от $V_{кр.}$ хорошо аппроксимируется теоретическим уравнением Энштейна, а в интервале $0.2 \leq V_{кр.} \leq 0.35$ эмпирическим уравнением Энштейна—Роско. Однако при $V_{кр.} > 0.35$ влияние кристаллической фазы на эффективную вязкость смеси значительно больше (см. рис. 4) и аппроксимируется эмпирическим уравнением

$$\eta_{эф} = \eta_0(1 - V_{кр.})^{-3.35}, \quad 0 \leq V_{кр.} \leq 0.45, \quad (5)$$

где η_0 — вязкость жидкой фазы. При этом ньютоновский режим течения, т. е. независимость вязкости жидкости от приложенных напряжений и градиентов скоростей сдвига, наблюдался при $V_{кр.} \leq 0.45$. При дальнейшем росте кристаллической фазы ньютоновский режим течения сменялся на бингамовский с пределом текучести, равным 2900 дин/см^2 .

Что же касается отдельного влияния пузырей флюидной фазы на эффективную вязкость смеси, то полученные нами данные хорошо согласуются с ре-

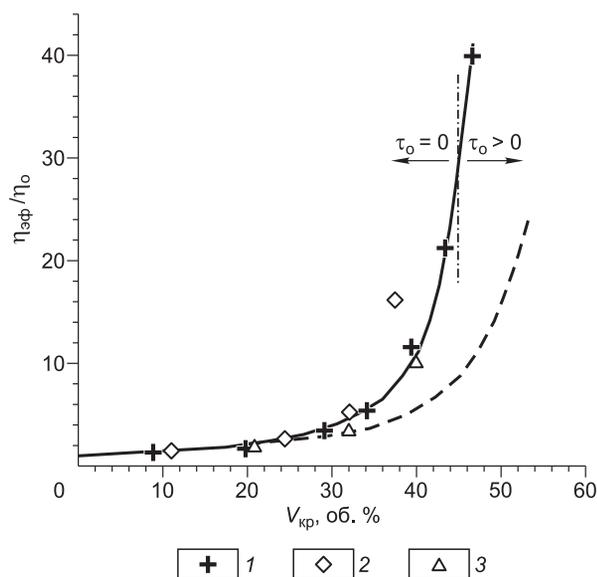


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости модельной системы жидкость + кристалл от объемной доли кристаллической фазы.

1 — $\eta_0 = 3.8 \text{ Па} \cdot \text{с}$, 2 — $\eta_0 = 0.68 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (размер кристаллов 0.2—0.4 мм); 3 — $\eta_0 = 0.68 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (размер кристаллов 0.16—0.2 мм). Штриховая линия соответствует уравнению Энштейна—Роско [Персиков, 1984]. τ_0 — предел текучести.

зультатами работы [Uhira, 1980] и при $V_{\text{фл.}} \leq 0.45$ удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением

$$\eta_{\text{эф}} = \eta_0(1 - 1.5V_{\text{фл.}})^{-0.55}, 0 \leq V_{\text{фл.}} \leq 0.45, \quad (6)$$

где $V_{\text{фл.}}$ — объемная доля пузырей флюидной фазы в жидкости, остальные обозначения, см. уравнение (1).

Новая структурно-химическая модель расчета и прогнозирования вязкости магматических расплавов при высоких и сверхвысоких давлениях. Начиная с работ [Bottinga, Weill, 1972; Shaw, 1972], опубликовано еще несколько моделей прогноза и расчетов температурной и концентрационной зависимостей вязкости магматических расплавов при атмосферном давлении (см. таблицу) [Giordano, Dingwell, 2003a; Hui, Zhang, 2007; Giordano et al., 2008]. Положительной особенностью этих моделей является возможность использования широкого диапазона температур для прогноза вязкости магм, например, 700—1600 °С в моделях Д. Гиордано с соавторами [Giordano, Dingwell, 2003b; Giordano et al., 2008]. Однако существенные недостатки, характерные практически для всех указанных моделей, снижают их возможности для реального прогноза вязкости магм. Отметим главные недостатки: 1) эмпирический подход с большим количеством подгоночных параметров: 285 — [Bottinga, Weill, 1972], 10 — [Giordano, Dingwell, 2003a; Giordano et al., 2008], 37 — [Hui, Zhang, 2007]; 2) значительная погрешность прогноза; 3) не учитывается влияние давления и концентрации кристаллов и пузырей на вязкость магм; 4) не учитывается влияние степени окисленности магм; 5) не учитывается влияние соотношения катионов кремния и алюминия в расплавах на их вязкость; 6) в некоторых из указанных моделей не рассматривается влияние летучих [Bottinga, Weill, 1972; Giordano, Dingwell, 2003a], а в других учитывается только влияние растворенной в расплавах воды на их вязкость [Shaw, 1972; Hui, Zhang, 2007; Giordano et al., 2008] без всякого рассмотрения различного влияния двух форм растворения воды в магмах (химическое и физическое растворение, см. ниже); 7) не учитывается также проявление амфотерной природы воды при ее растворении в пироксенитовых и ультраосновных расплавах, когда растворение воды приводит к их полимеризации, и соответственно, к росту энергий активации и вязкости таких магм [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004].

Предлагаемая модель, которая является естественным развитием ранее опубликованных моделей Э.С. Персикова [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991], лишена указанных недостатков (см. таблицу). Основным уравнением для расчетов и прогноза концентрационной, температурной и барической зависимостей вязкости магматических расплавов является видоизмененное теоретическое уравнение (1):

$$\eta_T^P = \eta_0 \exp(E_X^P / RT), \quad (7)$$

где E_X^P — энергия активации вязкого течения (кал/моль), которая является функцией давления и состава расплава, включая летучие компоненты; η_T^P — вязкость расплава при данной температуре и давлении (0.1 Па · с).

Обобщенная диаграмма концентрационной зависимости энергий активации вязкого течения для силикатных, алюмосиликатных и магматических расплавов в полном ряду их основности от кислых (кварцевый, альбитовый, гранитный расплавы) до ультраосновных (ортосиликатные, перидотитовые, дунитовые расплавы) представлена на рис. 2. По сравнению с опубликованной зависимостью [Persikov, 1991; Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004] она откорректирована, так как при этом учтены экспериментальные данные, полученные за последнее время [Hess et al., 1995, 2001; Whittington et al., 2000, 2001; Dingwell et al., 2000, 2004; Giordano et al., 2000, 2004, 2008; Giordano, Dingwell, 2003a,b; Goto et al., 2005; Vetere et al., 2006]. Для характеристики химического состава и структурных особенностей расплавов по-прежнему используется упомянутый структурно-химический параметр $K = 100 \cdot \text{NBO}/T$. Так как подобная диаграмма подробно проанализирована ранее [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004], отметим только необходимые особенности. Точки перелома зависимости $E = f(K)$ характеризуют качественные изменения структуры расплава: при $K = 17$ завершается распад трехмерной каркасной структуры, а при $K = 100$; 200 и 400 завершается формирование соответственно ди-, мета- и ортосиликатных структур в расплавах. Первый диапазон (кислые расплавы) характеризуется наличием веера функциональных зависимостей $E = f(K)$, обусловленных различным соотношением катионов-сеткообразователей Al^{IV} и Si^{IV} , находящихся в четверной координации по кислороду, т.е. отношением $\varepsilon = \text{Al}^{\text{IV}}/(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Si}^{\text{IV}})$. На рис. 2 для примера приведены кварцевая ($\varepsilon = 0$), альбитовая или гранитная ($\varepsilon = 0.25$), жадеитовая ($\varepsilon = 0.33$) и нефелиновая ($\varepsilon = 0.5$) ветви. Столь большое уменьшение энергии активации вязкого течения, а соответственно и вязкости, при переходе от силикатных ($\varepsilon = 0$) к алюмосиликатным расплавам обусловлено существенным различием в энергиях связи $\text{Si}-\text{O}$ (≈ 109 ккал/моль) и $\text{Al}-\text{O}$ (≈ 80 ккал/моль) [Персиков, 1984; 1998; Persikov, 1991]. Представленные зависимости энергий активации

от соотношения катионов-сеткообразователей Al^{IV} и Si^{IV} в первом диапазоне составов (см. рис. 2) достаточно корректно аппроксимируются уравнением [Персиков, 1984; 1998; Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004]

$$E_{\varepsilon} = 98 - 158\varepsilon + 152\varepsilon^2 \text{ (ккал/моль)}, R^2 = 0.97. \quad (8)$$

Естественно, что в этом диапазоне основности расплавов существенную роль играет также энергетическая неэквивалентность связей катионов-модификаторов K, Na, Ca, Mg с кислородом. Однако в случае поликомпонентных магматических расплавов нормального ряда ($\varepsilon \approx 0.25$) влияние отдельного катиона-модификатора нивелируется (все они присутствуют в таких расплавах), и при разрушении каркасной структуры ($K > 17$), т.е. в трех последующих диапазонах составов, структуры силикатных и алюмосиликатных расплавов становятся энергетически неразличимы, так как при равных значениях параметра K их энергии активации становятся равными.

Предыдущими исследованиями [Bottinga, Weill, 1972; Персиков, 1984; Persikov, 1991] установлено, что в недосыщенных и в насыщенных алюминием магматических расплавах мольное отношение катионов алюминия и суммы оснований $A = Al^{3+}/(Na^{+} + K^{+} + Ca^{2+}Mg^{2+} + Fe^{2+}) \leq 1$; весь Al в них находится в тетраэдрической координации по кислороду (Al^{IV}), т.е. является катионом-сеткообразователем. Тогда как в пересыщенных алюминием магматических расплавах это отношение $A = Al^{3+}/(Na^{+} + K^{+} + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Fe^{2+}) > 1$, и избыточное количество амфотерного Al переходит в шестерную координацию по кислороду (Al^{VI}), т.е. этот Al становится катионом-модификатором, тем самым повышая основность расплава, и соответственно, увеличивая значение его степени деполимеризации (NBO/T).

Для учета влияния потенциала кислорода на реологические параметры (η , E) железосодержащих силикатных и магматических расплавов в модели используется следующий способ: все количество окисленного железа (Fe_2O_3) учитывается в виде катионов-сеткообразователей (Fe^{3+}), и естественно, что степень деполимеризации (NBO/T) уменьшается с ростом потенциала кислорода. Напротив, все количество восстановленного железа (FeO) в расплаве учитывается в виде катионов-модификаторов (Fe^{2+}), и степень деполимеризации (NBO/T) увеличивается с уменьшением потенциала кислорода.

Линейная аппроксимация зависимостей $E = f(K)$ (см. рис. 2) позволила получить следующие простые уравнения для расчета E (ккал/моль) в каждом из четырех диапазонов составов магматических расплавов.

Первый диапазон (кислые расплавы) $0 \leq K \leq 17$,

$$E_1^x = \frac{K}{17}(51.6 - E_{\varepsilon}) + E_{\varepsilon}, \quad (9)$$

где E_{ε} рассчитывается по уравнению (8).

Для магматических расплавов нормального ряда ($\varepsilon \approx 0.25$) уравнение для расчета E в первом диапазоне имеет следующий вид:

$$E_1^x = 68 - 0.965K. \quad (10)$$

Второй диапазон (средние, основные расплавы) $17 \leq K \leq 100$,

$$E_2^x = 54.4 - 0.165K. \quad (11)$$

Третий диапазон (основные и пироксенитовые расплавы) $100 \leq K \leq 200$,

$$E_3^x = 42.4 - 0.045K. \quad (12)$$

Четвертый диапазон (ультраосновные расплавы) $200 \leq K \leq 400$,

$$E_4^x = 34.4 - 0.005K. \quad (13)$$

Коэффициенты корреляции предложенных зависимостей (9) — (13), полученные методом линейной регрессии, составили соответственно 0.96; 0.97; 0.98; 0.98 и 0.95.

Необходимо подчеркнуть, что диаграмма (см. рис. 2), равно как и уравнения (9)—(13), отражают влияние только химического взаимодействия компонентов расплава на вязкое течение, включая влияние летучих компонентов, таких как OH^{-} , CO_3^{2-} , F^{-} , Cl^{-} и др. Это означает, что на диаграмме представлены данные для расплавов при атмосферном давлении или в условиях, когда $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}}$. Если же флюидный компонент растворяется по двухстадийному механизму: химическое и физическое растворение (например, растворение молекул воды или CO_2 в расплаве без химической реакции), то вклад физически растворенного компонента учитывается отдельно, например, для воды по уравнению [Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991]

$$E = E^x - (E^x - E_{\text{H}_2\text{O}})X_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (14)$$

где $X_{\text{H}_2\text{O}}$ — весовая доля физически растворенных молекул H_2O , $E_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ ккал/моль — энергия активации вязкого течения чистой воды [Персиков, 1984; Persikov, 1991], E^x (энергия активации) учитывает только химически растворенную в расплаве воду, E (энергия активации) — обе формы растворения H_2O в расплаве.

Принимая во внимание влияние литостатического давления на реологические параметры (η , E) магматических расплавов, предложена диаграмма зависимости $P_{\text{min}} = f(K)$ (рис. 5), при построении которой сохранены все структурно-химические критерии, использованные для получения диаграммы $E = f(K)$ (см. рис. 2).

Анализ диаграммы $P_{\text{min}} = f(K)$ (см. рис. 5) показал, что линейное приближение достаточно хорошо описывает экспериментальные данные при $100 \leq K \leq 200$, т.е. в третьем диапазоне составов расплавов (основные и пироксенитовые). Поэтому линейное приближение было использовано для выявления аналитических зависимостей $P_{\text{min}} = f(K)$ также для первого и для второго диапазонов составов, где отсутствуют экспериментальные определения точек инверсии барических зависимостей реологических свойств (η , E) магматических расплавов, и получены только экстраполяционные значения (см. рис. 3). Эти зависимости, полученные методом линейной регрессии, имеют следующий вид.

Первый диапазон $0 \leq K \leq 17$,

$$P_{\text{min}} = 95 - 1.394K \text{ (кбар)}. \quad (15)$$

В этом диапазоне составов расплавов величина минимального давления должна зависеть от соотношения (ε) катионов-сеткообразователей Al^{IV} и Si^{IV} . Этот вопрос требует дальнейших экспериментальных исследований, и в первом приближении в модели учитываются магмы нормального ряда ($\varepsilon = 0.25$ — 0.33). Кроме того, отметим, что мантийные магматические расплавы, для которых влияние давления на их подвижность наиболее актуально, по своей основности не относятся к первому диапазону составов.

Второй диапазон $17 \leq K \leq 100$,

$$P_{\text{min}} = 82.6 - 0.666K. \quad (16)$$

Третий диапазон $100 \leq K < 200$,

$$P_{\text{min}} = 32 - 0.16K. \quad (17)$$

Коэффициенты корреляции предложенных зависимостей (15)—(17) составили соответственно 0.96, 0.98 и 0.99.

Для отрицательных ветвей зависимости $\eta = f(P)$ уравнение для расчета E^P можно представить как

$$E^P = E^X - B \cdot P, \quad (18)$$

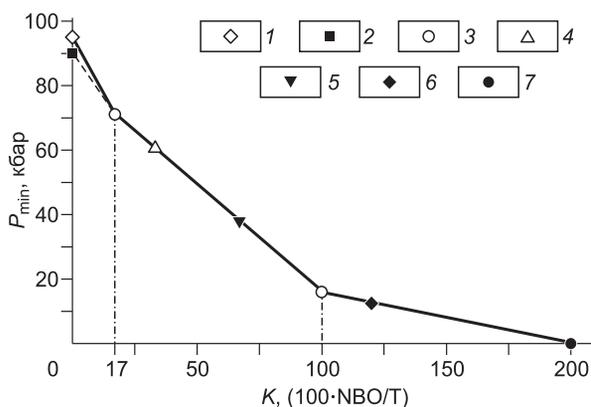
где $E^X = f(K)$ — энергия активации вязкого течения расплавов при атмосферном давлении или при $P = P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{фл}}$, отражающая химическое взаимодействие компонентов расплава и определяемая по уравнениям (9) — (13), P — давление (кбар);

$$B = \frac{E^X - E_{\text{min}}}{P_{\text{min}}}, \quad (19)$$

т.е. тангенс угла наклона прямых на рис. 5 (до величины E_{min}); $E_{\text{min}} = 33.4$ (ккал/моль) — минимальное значение энергии активации; $P_{\text{min}} = f(K)$ (кбар), определяется по уравнениям (15)—(17).

Рис. 5. Структурно-химическая зависимость минимальных давлений (P_{min}), соответствующих минимальным значениям вязкости и энергии активации вязкого течения модельных и магматических расплавов [Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004].

1 — Ab_{100} ; 2 — Jd_{100} ; 3 — значения P_{min} , соответствующие качественным изменениям структуры расплавов при $K = 17$ и $K = 100$; 4 — $\text{Ab}_{80}\text{Di}_{20}$; 5 — $\text{Ab}_{57}\text{Di}_{43}$; 6 — $\text{Ab}_{30}\text{Di}_{70}$; 7 — Di_{100} (см. пояснения в тексте, состав расплавов — мол.%).



Положительные ветви зависимостей $E^P = f(P)$ и $\eta^P = f(P)$, где значения производных dE/dP и $(d\eta/dP)_T$ не зависят от состава расплавов, описываются достаточно хорошо с помощью теоретического уравнения (4).

В этом случае

$$E^P = E_{\min} + C \cdot P, \quad (20)$$

где $C = 0.33$ — тангенс наклона прямых $E = f(P)$ (см. рис. 3), который в первом приближении не зависит от состава расплава.

Согласно полученным данным, обобщенные зависимости вязкости и энергий активации вязкого течения алюмосиликатных и магматических расплавов от давления должны иметь два минимума и один максимум при TP -параметрах земной коры и мантии. При этом минимумы будут соответствовать завершению переходов Al и Si из четверной координации по кислороду (Al^{IV} и Si^{IV}) в шестерную (Al^{IV} и Si^{VI}). Тогда как максимумы η^P и E^P должны соответствовать началу перехода Si из четверной координации по кислороду (Si^{IV}) в шестерную (Si^{VI}) [Персиков, 1998; Персиков, Бухтияров, 2004].

Таким образом, используя предложенную структурно-химическую модель, последовательность расчета вязкости магм будет такова.

1. Из химического состава расплава рассчитывается значение структурно-химического параметра K .
2. В зависимости от полученного значения K находим значения E^x по одному из уравнений (9) — (14) и значения P_{\min} по одному из уравнений (15) — (17).
3. Если $0 \leq K < 200$, то с помощью уравнений (18), (19) определяется значение энергии активации вязкого течения при данном давлении (E^P) и далее по уравнению (7) — значение вязкости расплава при необходимых значениях температуры.
4. Если $200 \leq K \leq 400$, то по уравнению (20) определяется значение E^P при давлении P , а затем по уравнению (7) — значения вязкости расплавов при необходимых значениях температур.
5. Влияние кристаллов и пузырей на вязкость таких расплавов оценивается соответственно по уравнениям (5) и (6).

Отметим, что сравнение всего банка экспериментальных данных и прогнозных значений вязкости магм на период до 1991 г. было выполнено ранее [Персиков, 1984; Persikov, 1991] с использованием предыдущей модели (см. таблицу), а на рис. 6 приведено сравнение экспериментальных данных по вязкости модельных и природных близиквидусных магматических расплавов, опубликованных в последнее время, с расчетными (прогнозными) значениями, полученными по предлагаемой модели. Штриховыми линиями на диаграмме ограничено поле погрешности прогноза вязкости магм по новой модели ($2\sigma = 0.228$ в логарифмической шкале или ± 30 отн.%).

Необходимо подчеркнуть высокую, соизмеримую с экспериментом, точность прогнозов вязкости близиквидусных силикатных и магматических расплавов по предлагаемой модели по сравнению с опубликованными (см. таблицу). Более того, в пределах погрешностей прогноза вязкости ($\Delta\eta_T^P = \pm 30$ отн.%, или $\pm 0.114 \lg \eta$) и энергий активации ($\Delta E_X^P = \pm 1$ отн.%) предлагаемая физико-химическая модель впер-

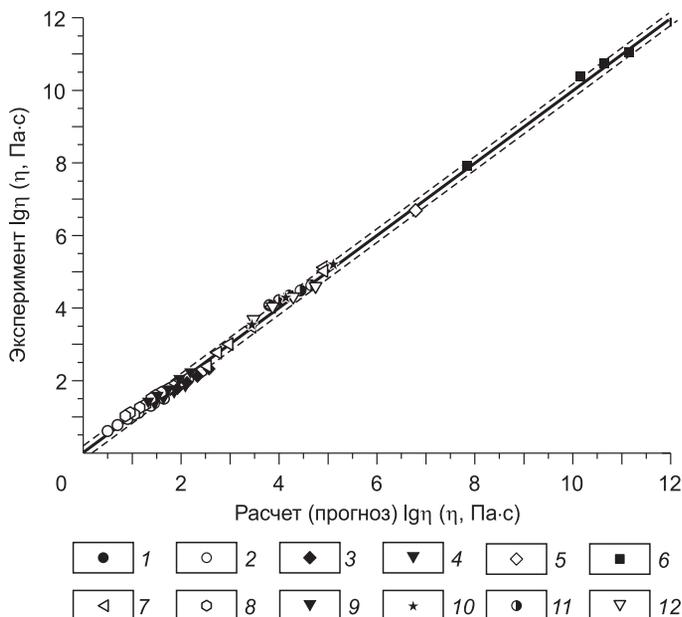


Рис. 6. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по новой модели (прогнозных) значений вязкости магматических расплавов.

1 — базанит (NIQ), $T = 1573$ [Whittington et al., 2000];
 2 — тефрит, $T = 1720$ — 1464 [Whittington et al., 2000];
 3 — фонолит, $T = 816$ — 1618 [Whittington et al., 2001];
 4 — трахит, $T = 1929$ — 1777 [Whittington et al., 2001];
 5 — модельный риолит (HPG8), $T = 1453$ [Dingwell et al., 1996];
 6 — модельный риолит (HPG8Na, HPG8K), $T = 1073$ — 927 [Hess et al., 1995];
 7 — модельный риолит (AOQ), $T = 1673$ — 1423 , $C_{H_2O} = 0.03$ — 0.05 мас.% [Schulze et al., 1996];
 8 — андезит, $T = 1978$ — 1650 [Richet et al., 1996];
 9 — андезит, $T = 1867$ — 1670 [Neuville et al., 1993];
 10 — риолит, $T = 1173$ — 973 , $C_{H_2O} = 8.8$ мас.% [Burnham, 1964];
 11 — дацит, $T = 1473$ — 1375 [Giordano et al., 2005];
 12 — фонолит, $T = 1473$ — 1326 [Romano et al., 2003] (температура приведена в градусах шкалы Кельвина).

вые позволяет прогнозировать и рассчитывать вязкость магм как функцию следующих параметров: температуры; литостатического и флюидного давлений; состава расплава, включая летучие компоненты (H_2O , OH^- , CO_2 , CO_3^{2-} , F^- , Cl^-); соотношения катионов: $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+})$, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, $\text{Al}^{3+}/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$; объемного содержания кристаллов и пузырей (до 45 %).

Диффузия воды в силикатных и магматических расплавах. Диффузия воды оказывает значительное влияние на многие особенности магматических процессов, в том числе на динамику пузырения магм, дегазацию и кристаллизацию расплавов, а также на интенсивность вулканических извержений [Sparks et al., 1994]. Кроме того, растворение воды в магматических расплавах значительно снижает их вязкость [Shaw, 1972; Персиков, 1984, 1998; Persikov, 1991; Персиков, Бухтияров, 2004], тем самым повышает скорость диффузии малоподвижных петрогенных компонентов магм, особенно кремния и алюминия [Persikov et al., 1990, 2006; Chekhir, Epel'baum, 1991; Watson, 1994; Chakraborty, 1995]. Соответственно, увеличивается скорость смешения магм разного состава и массообменные процессы в них. За прошедшие тридцать лет опубликовано достаточно много экспериментальных и теоретических работ по диффузии воды в силикатных и магматических расплавах, в основном применительно к кислым полимеризованным расплавам [Delaney, Karsten, 1981; Karsten et al., 1982; Lapham et al., 1984; Persikov et al., 1990; Chekhir, Epel'baum, 1991; Zhang et al., 1991; Watson, 1994; Nowak, Behrens, 1997; Behrens, Nowak, 1997; Zhang, Behrens, 2000; Doremus, 2000; Acosta-Vigil et al., 2005]. Однако недостаточно была изучена диффузия воды в относительно деполимеризованных расплавах. До начала наших недавних работ [Persikov et al., 2006, 2007; Персиков, Бухтияров, 2007] опубликованы две статьи по диффузии H_2O в расплавах основного (толеитовый базальт) [Zhang, Stolper, 1991] и среднего (андезит) [Behrens et al., 2004] составов. Необходимо также подчеркнуть, что на настоящий момент осталось достаточно много нерешенных фундаментальных проблем, которые касаются практически всех аспектов процесса диффузии воды в этих расплавах. Кратко изложим эти проблемы.

1. Зависимость диффузии воды в силикатных расплавах от химического состава в диапазоне составов магматических расплавов от риолита до базальта не определена.

2. Зависимость диффузии воды от $C_{\text{H}_2\text{O}}$ в относительно деполимеризованных андезитовых и базальтовых расплавах не была известна.

3. Установлено, что температурная зависимость диффузии воды является экспоненциальной для всех изученных расплавов, однако полученные значения энергий активации диффузии не сопоставимы в строгом физико-химическом смысле.

4. Остается нерешенной проблема зависимости диффузии воды от давления в диапазоне составов магматических расплавов от риолитовых до базальтовых.

5. Не разработаны какие-либо модели для расчетов и прогноза зависимостей $D_{\text{H}_2\text{O}}$ от состава расплава, температуры и давления.

В результате начатых нами совместных с американскими учеными Е.М. Столпером и С. Ньюманом систематических исследований диффузии воды в магмах одна из перечисленных выше проблем была практически решена. Впервые установлены достоверные изотермические зависимости диффузии воды от ее концентрации в андезитовых и базальтовых расплавах при высоких давлениях, с использованием принципиально новой, малоградиентной методологии изучения диффузии воды в силикатных и магматических расплавах (эти результаты доложены на международных и российских конференциях и подготовлена к печати статья [Persikov et al., 2006, 2007; Персиков, Бухтияров, 2007; Персиков и др., 2007; Newman et al., 2008]). Такая зависимость для андезитовых расплавов представлена на рис. 7. Анализ полученных результатов показал, что изотермическая зависимость диффузии воды от ее концентрации является экспоненциальной для андезитовых и базальтовых расплавов в широком диапазоне концентрации воды 0—6 мас. %.

Установлено, что коэффициент диффузии воды в таких расплавах увеличивается более чем на порядок величины в указанном диапазоне содержания воды.

Но для решения всех проблем по диффузии воды в магмах в полном диапазоне их составов и TP -параметров потребуется не одно десятилетие. Поэтому на настоящем этапе исследований представляется целесообразным следующий способ

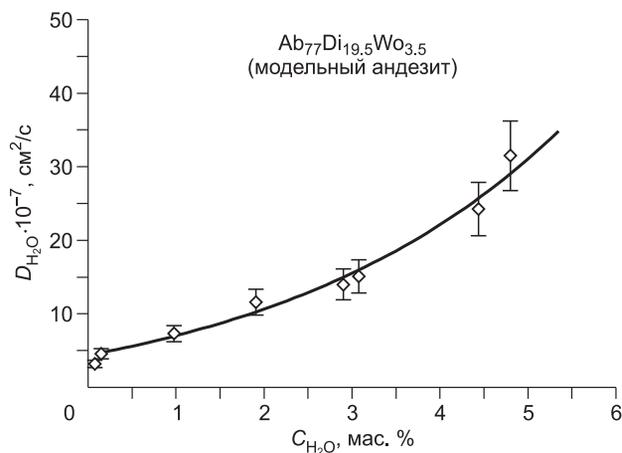


Рис. 7. Изотермическая (1300 °С) зависимость диффузии воды от ее концентрации в андезитовых расплавах при давлении воды до 200 МПа [Persikov et al., 2006, 2007].

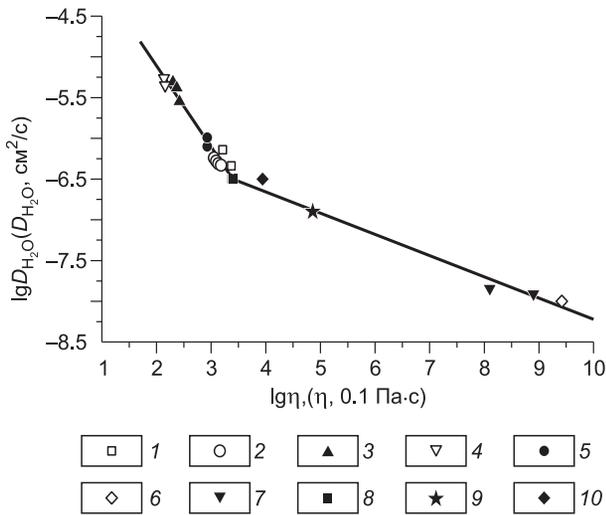


Рис. 8. Обобщенная взаимосвязь вязкости магматических расплавов и диффузии воды в них.

1 — андезит, 1300 °С, 100 МПа, C_{H_2O} до 3 мас.% [Персиков, Бухтияров, 2007]; 2 — высокоглиноземистый базальт, 1250 °С, 50 МПа, C_{H_2O} до 2.5 мас.% [Персиков и др., 2007]; 3 — базальт, 1300 °С, 100 МПа, C_{H_2O} до 3 мас.% [Персиков, Бухтияров, 2007; Персиков и др., 2007]; 4 — MORB, 1300 °С, 1 ГПа, C_{H_2O} до 0.4 мас.% [Zhang, Stolper, 1991]; 5 — андезит, 1300 °С, 1 ГПа, C_{H_2O} = 1 мас.% [Behrens et al., 2004]; 6 — обсидиан, 850 °С, до 200 МПа, C_{H_2O} до 1 мас.% [Shaw, 1974]; 7 — обсидиан, 850 °С, до 500 МПа, C_{H_2O} до 3 мас.% [Lapham et al., 1984]; 8 — андезит, 1300 °С, 100 МПа, C_{H_2O} = 0, точка перелома [Persikov et al., 2006, 2007]; 9 — риолит, 1300 °С, 1 ГПа, C_{H_2O} = 1 мас.% [Zhang, Behrens, 2000]; 10 — дацит, 1300 °С, 1 ГПа, C_{H_2O} = 1 мас.% [Behrens et al., 2004].

решения проблем по диффузии воды в магмах. Согласно известному закону Стокса—Энштейна и соотношению Эйринга, в простых молекулярных жидкостях должна соблюдаться обратно пропорциональная зависимость между вязкостью таких жидкостей и диффузией компонентов в них.

На рис. 8 представлена диаграмма обобщенной взаимосвязи диффузии воды в магматических расплавах и их вязкости, полученная на основе использования всего банка экспериментальных данных по диффузии воды в расплавах в ряду риолит (гранит, обсидиан) — дацит — андезит — толеитовый базальт и расчетов вязкости таких расплавов по модели, описанной выше. При этом погрешности экспериментальных данных по диффузии воды в магматических расплавах и расчетные значения их вязкости составили одну и ту же величину ± 30 отн.%. Анализ полученных результатов показал следующее.

1. Расчетные значения вязкости в полном диапазоне составов силикатных и магматических расплавов от риолитов до базальтов и в чрезвычайно широком диапазоне параметров (C_{H_2O} до 3 мас.%; SiO_2 от 54 до 78 мас.%; T = 850—1400 °С; P от 1 атм до 1 ГПа) достаточно хорошо коррелируют с D_{H_2O} . Установленная взаимосвязь диффузии воды в магматических расплавах и их вязкости качественно соответствует закону Стокса—Энштейна и соотношению Эйринга, т. е. соблюдается с хорошей степенью приближения обратно пропорциональная зависимость между ними.

2. Диффузионная подвижность воды закономерно растет при переходе от риолитовых расплавов к базальтовым в соответствии с ростом их степени деполимеризации ($K = 100NBO/T$) или с уменьшением вязкости. В полном диапазоне составов сухих и водосодержащих (до 3 мас.% H_2O) магматических расплавов и чрезвычайно широком диапазоне изменений значений вязкости и коэффициентов диффузии воды эта зависимость совершенно определенно разделяется на два диапазона с разными количественными соотношениями: полимеризованные расплавы — обсидиан, риолит, дацит, сухой андезит (см. рис. 8, справа) и деполимеризованные расплавы — водный андезит, базальт (см. рис. 8, слева на диаграмме). Точка перелома полученной зависимости $D_{H_2O} = f(\eta)$ при $lg \eta \approx 3.4$ имеет строгий структурно-химический смысл и отвечает завершению распада каркасной структуры расплава при значении степени деполимеризации $K = 17$, т. е. соответствует сухому андезитовому расплаву (см. выше).

3. В пределах указанных выше погрешностей полученные зависимости с достаточно высокими значениями коэффициентов корреляции описываются простыми уравнениями

$$lg D_{H_2O} = -(0.69 lg \eta + 3.74), \quad R^2 = 0.95, \quad (21)$$

(деполимеризованные расплавы: андезит, базальт)

$$lg D_{H_2O} = -(0.29 lg \eta + 5.35), \quad R^2 = 0.95, \quad (22)$$

(полимеризованные расплавы: риолит, обсидиан, альбит, дацит)

где η — вязкость расплава (0.1 Па·с), D_{H_2O} — коэффициент диффузии воды (см²/с).

Эти уравнения рекомендуется использовать для расчетов и прогноза диффузионной подвижности воды в магматических расплавах в полном диапазоне их составов, TP -параметров земной коры и концентрациях воды в них до 3 мас.%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработана физико-химическая модель расчетов и прогноза двух важнейших транспортных свойств магм — диффузионной подвижности воды (P до 1 ГПа) и их вязкости (P до 12 ГПа) как

функции параметров: температуры; литостатического и флюидного давлений; состава расплава, включая летучие компоненты (H_2O , OH^- , CO_2 , CO_3^{2-} , F^- , Cl^-); соотношения катионов: $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+})$, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, $\text{Al}^{3+}/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$; объемного содержания кристаллов и пузырей (до 45 %, только для расчетов вязкости).

2. Характерными особенностями новой модели являются: структурно-химический подход; максимально возможная простота; высокая точность прогноза (± 30 отн.%), соизмеримая с экспериментальной погрешностью измерений вязкости таких расплавов и диффузии воды в них при высоких давлениях.

3. Разработана простая и чрезвычайно эффективная компьютерная программа (совместно с А.П. Бухтияровым), которая рекомендуется для прогноза и расчетов вязкости магм и диффузии воды в них по новой модели, с целью анализа многих особенностей магматических и вулканических процессов, а также их кинетики и динамики.

Авторы признательны американским коллегам Е.М. Столперу и С. Ньюман (Калифорнийский технологический институт, США) за совместные исследования диффузии воды и за ценные дискуссии, а также рецензенту П.Ю. Плечеву за полезные замечания, способствовавшие улучшению статьи.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 06-05-64631).

ЛИТЕРАТУРА

Лебедев Е. Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М., Наука, 1979, 200 с.

Персиков Э.С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях // Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск, Наука, 1976, с. 96—123.

Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. М., Наука, 1984, 160 с.

Персиков Э.С. Вязкость модельных и магматических расплавов при TP -параметрах земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1793—1804.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Влияние температуры и давления на вязкость модельных и магматических расплавов в ряду кислые — ультраосновные // Геохимия, 1999, № 12, с. 1256—1267.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Экспериментальное исследование влияния литостатического и водного давлений на вязкость силикатных и магматических расплавов. Новая структурно-химическая модель расчета и прогноза их вязкости // Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий / Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина. М., Наука, 2004, т. 1, с. 103—122.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Исследование зависимости диффузии H_2O в мафитовых расплавах от ее концентрации // Труды VIII Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М., ГЕОХИ РАН, 2007, с. 102—105.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. Исследование взаимосвязи динамических свойств магматических систем: вязкости магм и диффузии воды в них при T , P -параметрах земной коры // Труды IX Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М., ГЕОХИ РАН, 2008, с. 240—245.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Калинин Т.В. Влияние состава, температуры и давления на текучесть магматических расплавов // Геохимия, 1987, № 4, с. 483—498.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н. Экспериментальное исследование диффузии петрогенных компонентов в расплавах системы альбит—диопсид— H_2O при высоких давлениях // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, Геопринт, 2005, с. 93—95.

Персиков Э.С., Столпер Е.М., Бухтияров П.Г., Ньюман С. Новая методология исследования зависимости диффузии воды от ее концентрации в силикатных и магматических расплавах при высоких давлениях // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М., ГЕОХИ РАН, 2007, с. 64—65.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1975, 592 с.

Acosta-Vigil A., London D., Morgan G.B. Contrasting interactions of sodium and potassium with H_2O in haplogranitic liquids and glasses at 200 MPa from hydration-diffusion experiments // Contr. Miner. Petrol., 2005, v. 149, p. 276—287.

Adam G., Gibbs J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids // J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 139—146.

Allwardt J.R., Stebbins J.F., Terasaki H., Du L.S., Frost D.J., Withers A.C., Hirschmann M.M., Suzuki A., Ohtani E. Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: Al-27 NMR, glass densities, and melts viscosities // Amer. Miner., 2007, v. 92, p. 1093—1104.

- Behrens H., Nowak M.** The mechanisms of water diffusion in polymerized silicate melts // *Contr. Miner. Petrol.*, 1997, v. 126, p. 377—385.
- Behrens H., Zhang Y., Xu Z.** H₂O diffusion in dacitic and andesitic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 5139—5150.
- Brearley M., Dickinson J. E. Jr, Scarfe M.** Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 2563—2570.
- Bottinga Y., Weill D.F.** The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation // *Amer. J. Sci.*, 1972, v. 272, p. 438—475.
- Brush S.G.** Theories of liquid viscosity // *Chem. Rev.*, 1962, v. 62, p. 513—548.
- Burnham C.W.** Viscosity of a H₂O rich pegmatite melt at high pressure (abstract) // *Geol. Soc. Amer. Special Paper*, 1964, v. 76, p. 26.
- Chakraborty S.** Diffusion in silicate melts, structure, dynamics and properties of silicate melts // *Rev. Miner.* / Eds. J.F. Stebbins, P.F. Millan, D.B. Dingwell. Washington, MSA, 1995, v. 32, p. 411—503.
- Champallier R., Bystricky M., Arbaret L.** Experimental investigation of magma rheology at 300 MPa: from pure hydrous melt to 75 vol.% of crystals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 267, p. 571—583.
- Chekhmir A.S., Epelbaum M.B.** Diffusion in magmatic melts // *Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem.* / Eds. L.L. Perchuk, I. Kushiro. New York, Springer-Verlag, 1991, v. 9, p. 99—119.
- Crank J.** The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1975, 414 p.
- Delaney D.B., Karsten J.L.** Ion microprobe studies of water in silicate melts; concentration-dependent diffusion in obsidian // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1981, v. 52, p. 191—202.
- Dingwell D.B., Romano C., Hess K.U.** The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under *P-T-X* conditions relevant volcanism // *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 124, p. 19—28.
- Dingwell D.B., Hess K.U., Romano C.** Viscosity of granitic (sensu lato) melts: influence of the anorthite component // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 1342—1348.
- Dingwell D.B., Copurtial P., Giordano D., Nichols A.R.L.** Viscosity of peridotite liquid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 226, p. 127—138.
- Doremus R.H.** Diffusion of water in rhyolite glass: diffusion-reaction model // *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, v. 261, p. 101—107.
- Dunn T., Scarfe C.M.** Variation of the chemical diffusivity of oxygen and viscosity of an andesitic melt with pressure at constant temperature // *Chem. Geol.*, 1986, v. 54, p. 203—215.
- Giordano D., Dingwell D.B.** Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003a, v. 208, p. 337—349.
- Giordano D., Dingwell D.B.** Viscosity of hydrous Etna basalt: implication for Plinian-style eruption // *Bull. Volcanol.*, 2003b, v. 65, p. 8—14.
- Giordano D., Dingwell D.B., Romano C.** Viscosity of a Teide phonolite in the welding interval // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2000, v. 103, p. 239—245.
- Giordano D., Romano C., Papale P., Dingwell D.B.** The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites // *Chem. Geol.*, 2004, v. 213, p. 49—61.
- Giordano D., Nichols A.R.L., Dingwell D.B.** Glass transition temperatures of natural hydrous melts: a relationship with shear viscosity and implications for the welding process // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2005, v. 142, p. 105—118.
- Giordano D., Russel J.K., Dingwell D.B.** Viscosity of magmatic liquids: a model // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 271, p. 123—134.
- Goto A., Taniguchi H., Kitakaze A.** Viscosity measurements of hydrous rhyolitic melts using the fiber elongation method // *Bull. Volcanol.*, 2005, v. 67, p. 590—596.
- Hess K.U., Dingwell D.B., Webb S.L.** The influence of excess alkalis on the viscosity of a haplogranitic melt // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 297—304.
- Hess K.U., Dingwell D.B., Gennaro C., Mincione V.** Viscosity-temperature behavior of dry melts in the Qz—Ab—Or system // *Chem. Geol.*, 2001, v. 174, p. 133—142.
- Hui H., Zhang Y.** Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 403—406.
- Ishibashi H., Sato H.** Viscosity measurements of subliquidus magmas: alkali olivine basalt from the Higashi-Matsuura district, Southwest Japan // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2007, v. 160, p. 223—238.
- Karsten J.L., Holloway J.R., Delaney D.B.** Ion microprobe studies of water in silicate melts; temperature-dependent diffusion in obsidian // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1982, v. 59, p. 420—428.
- Kushiro I.** Viscosity, density and structure of silicate melts at high pressures, and their petrological applications // *Physics of magmatic processes* / Ed. R.B. Hargraves. New Jersey, Princeton University Press, 1980, p. 93—120.

- Lapham K.E., Holloway J.R., Delaney D.B.** Diffusion of H₂O in obsidian at elevated temperatures and pressures // *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, v. 67, p. 179—191.
- Liebske C., Behrens H., Holtz F., Lange R.A.** The influence of pressure and composition on the viscosity of andesitic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 473—485.
- Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C. M.** Viscosity of silicate melts as a function of pressure: structural interpretation // *Carnegie Inst. Washington Yearbook*, 1979, v. 78, p. 551—556.
- Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C. M.** Relation between the anionic structure and viscosity of silicate melts. A Raman spectroscopic study // *Amer. Miner.*, 1980, v. 65, p. 680—710.
- Neuvill D.R., Richet P.** Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 1011—1019.
- Neuvill D.R., Courtial P., Dingwell D.B., Richet P.** Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts // *Contr. Miner. Petrol.*, 1993, v. 113, p. 572—581.
- Newman S., Persikov E., Bukhtiyarov P., Stolper E.** Experimental study of the dependence of water diffusion on water content in haploandesitic melts. EMPG-XII Conference. Conference Series / Eds. J. Konzett, R. Tessadri, P. Teropfer. Innsbruck University Press, 2008, p. 71.
- Nowak M., Behrens H.** An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts // *Contr. Miner. Petrol.*, 1997, v. 126, p. 365—376.
- Pal R.** Rheological behavior of bubble-bearing magmas // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 207, p. 165—179.
- Persikov E.S.** The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns; a model for calculation and prediction; application // *Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem.* / Eds. L.L. Perchuk, I. Kushiro. New York, Springer-Verlag, 1991, v. 9, p. 1—40.
- Persikov E.S.** Structural chemical model to calculate and predict the viscosity of magmatic melts in full range of compositions and conditions. General Assembly EGU-2007. Vienna // *Geophys. Res. Abstracts*, 2007, v. 9, A-02262. SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2007-A-02262C European Geosciences Union 2007.
- Persikov E.S., Kushiro I., Fujii T., Bukhtiyarov P.G., Kurita K.** Anomalous pressure effect on viscosity of magmatic melts // *Phase transformation at high pressures and high temperatures: applications to geophysical and petrological problems. International symposium. Misasa, Tottori-ken, Japan, 1989*, p. 28—30.
- Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F.** The effect of volatiles on the properties of magmatic melts // *Eur. J. Miner.*, 1990, v. 2, p. 621—642.
- Persikov E.S., Stolper E.M., Newman S., Bukhtiyarov P.G., Zhang Y., Nekrasov A.N.** Water diffusion in silicate melts. Unsolved problems and possible ways to solve some of them // *11th International conference on experimental mineralogy, petrology and geochemistry. EMPG-XI. Bristol, UK, 2006*, p. 58.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Stolper E.M., Newman S., Nekrasov A.N., Potapov Yu. A.** Water diffusion in model andesite melts // *VIIIth International conference NEW IDEAS IN EARTH SCIENCES. Moscow, 2007*, v. 3, p. 237—240.
- Richet P.** Viscosity and configurational entropy of silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 471—483.
- Richet P., Lejeune A. M., Holtz F., Roux J.** Water and the viscosity of andesite melts // *Chem. Geol.*, 1996, v. 128, p. 185—197.
- Romano C., Giordano D., Papale P., Mincione V., Dingwell D. B., Rosi M.** The dry and hydrous viscosities of alkaline melts from Vesuvius and Phlegrean Field // *Chem. Geol.*, 2003, v. 202, p. 23—38.
- Scarfe G.M.** Viscosity and density of silicate melts // *Silicate melts* / Ed. G.M. Scarfe. Miner. Assoc. Canad. Short Course Handbook, 1986, v. 12, p. 36—56.
- Scarfe C.M., Mysen B.O., Virgo D.** Pressure dependence of the viscosity of silicate melts // *Magmatic processes: physicochemical principles* / Ed. B.O. Mysen. *Geochem. Soc. Spec. Publ.*, 1987, v. 1, p. 59—68.
- Schulze F., Behrens H., Holtz F., Roux J., Johannes W.** The influence of H₂O on the viscosity of a haplogranitic melt // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 1155—1165.
- Shaw H.R.** Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction // *Amer. J. Sci.*, 1972, v. 272, p. 870—893.
- Shaw H.R.** Diffusion of H₂O in granitic liquids; Part I. Experimental data; Part II. Mass transfer in magma chambers // *Geochemical Transport and Kinetics* / Eds. A.W. Hofmann, D.S. Ciletti, N.S. Yodey, R.A. Yund. Washington, Carnegie Institute Washington Publ., 1974, v. 634, p. 139—170.
- Shaw H.R., Wright T.L., Peck D.L., Okamura R.** The viscosity of basaltic magma: an analysis of field measurements in Makaopuhi lava lake, Hawaii // *Amer. J. Sci.*, 1968, v. 266, p. 225—264.
- Sparks R.S.J., Barclay J., Jaupart C., Mader H.M., Phillips J.C.** Physical aspects of magmatic degassing. I. Experimental and theoretical constraints on vesiculation // *Reviews in mineralogy. Volatiles in magmas* / Eds. M.R. Carrol, J.R. Holloway. Washington, MSA, 1994, v. 30, p. 413—446.

- Stein D.J., Spera F.J.** Shear viscosity of rhyolite-vapor emulsion at magmatic temperatures by concentric cylinder rheometry // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2002, v. 113, p. 243—258.
- Uhira K.** Experimental study on the effect of bubble concentration on the effective viscosity of liquids // *Bull. Earth Res. Inst.*, 1980, v. 56, p. 857—871.
- Urbain G., Bottinga Y., Richet P.** Viscosity of liquid silica, silicate and alumino-silicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, v. 46, p. 1061—1072.
- Vetere F., Behrens H., Holtz F., Neuville D.R.** Viscosity of andesitic melts—new experimental data and revised calculation model // *Chem. Geol.*, 2006, v. 228, p. 233—245.
- Waff H.S.** Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids // *Geophys. Res. Lett.*, 1975, v. 2, p. 193—196.
- Watson E.B.** Diffusion in volatile-bearing magmas // *Reviews in Mineralogy. Volatiles in magmas* / Eds. M.R. Carrol, J.R. Holloway. Washington, MSA, 1994, v. 30, p. 371—411.
- Whittington A., Richet P., Holtz F.** Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 3725—3736.
- Whittington A., Richet P., Holtz F.** The viscosity of hydrous phonolites and trachytes // *Chem. Geol.*, 2001, v. 174, p. 209—223.
- Wolf G.H., McMillan P.F.** Pressure effects on silicate melt structure and properties // *Reviews in mineralogy. Structure, dynamics and properties of silicate melts* / Eds. J.F. Stebbins, P.F. McMillan, D.B. Dingwell. Washington, MSA, 1995, v. 32, p. 505—561.
- Zhang Y.** H₂O in rhyolitic glasses and melts: measurement, speciation, solubility, and diffusion // *Rev. Geophys.*, 1999, v. 37, p. 493—516.
- Zhang Y., Stolper E. M.** Water diffusion in a basaltic melt // *Nature*, 1991, v. 351, p. 306—309.
- Zhang Y., Behrens H.** H₂O diffusion in rhyolitic melts and glasses // *Chem. Geol.*, 2000, v. 169, p. 243—262.
- Zhang Y., Stolper E. M., Wassenburg G.J.** Diffusion of water in rhyolitic glasses // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 441—456.

*Поступила в редакцию
25 августа 2008 г.*