

文章编号: 10000-4734(2013)01-0075-08

高温高压下水流体中石英溶解度研究进展

赵晓莉^{1,2}, 李和平¹, 苏根利¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 高温高压水流体中矿物的溶解度是研究地球内部水流体-固体相互作用过程中元素活化、迁移和沉淀以及热液组成、性状及演化的必备参数。石英作为地壳最基本的组成矿物, 其在高温高压水流体中的溶解度在地球内部热液作用研究中具有极为重要的意义, 迄今已有许多学者对石英在高温高压水流体中的溶解度作过研究。本文通过系统总结前人有关研究成果, 从实验技术、影响因素以及石英的赋存状态和溶解度模型等方面介绍了高温高压水流体中石英溶解度的研究进展, 对目前该研究存在的问题作出了评述, 并对未来该研究的发展趋势进行了预测。

关键词: 高温高压; 水流体; 石英; 溶解度; 研究进展

中图分类号: P599

文献标识码: A

作者简介: 赵晓莉, 女, 1982年生, 博士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业. E-mail: xlzhao3@gmail.com

石英由地壳组成中丰度最高的两种元素硅和氧组成, 在地壳的重量组成中高达 12.6%, 是仅次于长石的主要造岩矿物。由于其在各种地质环境中广泛存在, 并在热液活动中表现出了很高的活动性, 多年以来受到了地质学家的关注。石英溶解度是研究地球内部水流体-固体相互作用过程中元素活化、迁移和沉淀以及热液组成、性状及演化的必备参数, 对于了解与硅相关的矿床成因也有一定的参考意义。本文将从实验技术、影响因素以及溶解度模型等方面简要介绍高温高压水流体中石英溶解度的研究进展。

从上个世纪 40 年代起, 科学家就开始了热液体系中的石英溶解度的研究。起初的研究对象限定在纯水体系^[1-5], 实验条件限制在较低的温度压力范围内, 随后逐渐扩展到相对较广的范围, 例如 Anderson 和 Burnham^[6]将实验条件提升到 900°C, 0.9 GPa; 此后, Manning^[7]在 900°C, 2 GPa 下研究了纯水中的石英溶解度并综合前人的成果总结出用于纯水中的溶解度模型。

但是, 岩石圈中的热液流体并非纯水, 而是多组分的复杂溶液。现代流体包裹体研究表明在许多成岩作用中有富 NaCl 的流体的参与, 通常还掺杂了一些如 CO₂ 等易挥发的物质以及一

些溶解的矿物成分^[8,9], 因此研究其他体系中的石英溶解度更具有实际意义。相应的, 对石英溶解度的研究也扩展到其他体系。

1 实验

1.1 实验装置与原位取样技术

1.1.1 实验装置

根据产生压力的方式不同, 目前溶解度研究中主要应用的仪器装置有以下几种:

(1) 水热高压釜(高压弹): 这种装置最早是由 Morey 在 20 世纪初发明的, 后来被广泛应用于水热实验研究。其产生压力的方式是由釜腔体内水(水溶液)的填充度和体系温度决定的, Kennedy^[10]对纯水体系中三者的关系做了精确的研究, 将其结果汇总成温度-压力-填充度表, 以供后面的研究者进行对照或者预测。早期的石英溶解度实验研究通常都是在高压釜里进行的^[1,2,11-14]。随着高压釜材质的改进, 钛合金或高温合金制造的釜体也可适应较高的温压条件和具有腐蚀性的介质体系^[15], 因此高压釜在当前水热体系研究中仍然有其优点。

(2) 可变形袋式热液反应装置: Dickson 等为了测定矿物溶解度专门设计的这种装置, 其特点是具有一个柔韧性好可变形的密封良好的样

收稿日期: 2012-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 40373034); 中国科学院大型设备研制项目(资助号: YZ200720)

品袋, 实验期间随着高压容器内部压力介质的流动变化(通过向高压容器泵入水或释放出水调整压力), 样品瓶相应的膨胀或收缩产生压力, 实验期间可以通过取样阀随时获取反应溶液的样品^[15]。起初样品袋所用的材质是聚四氟乙烯, 但这种材料不耐高温, 其温度使用上限仅仅是 275 °C, 后来改用全金的样品袋, 但焊接和装卸比较麻烦, 之后, Seyfried 等^[16]设计了一种容易装卸的钛盖-可变形金袋式反应器。Fournier 等^[17]以及 Von Damn 等^[18]分别用该装置对石英溶解度做了相关研究。

(3) 活塞-圆筒式高压装置: 该装置属机械静态超高压装置, 其所达到的温度压力可用于下地壳、地幔乃至地核范围内的实验研究, 常用于研究高温超高压下的物相转变和熔化关系。Newton 和 Manning^[7,8,19]用该装置做了一系列的下地壳上地幔温压范围内的石英物溶解度实验研究。其方法是将一个双层的密封容器置于活塞-圆筒内, 内层的材质是 Au 或者 Pt, 将实验用的石英放于其中, 目的是为了防止高温高压下石英发生崩裂而散落在外层容器中, 外层的材质是 Pt。将内层容器和实验所需的溶液组分置于 Pt 容器内, 用电弧焊密封, 装样的每一步都需进行称重。通过活塞-圆筒给该装置加温加压到实验所需的条件, 其传压介质是 NaCl, 加热装置是石墨套。实验结束后, 快速淬火取出剩余的石英晶体称重。石英溶解度由实验前后石英的质量变化和放入密封容器的溶液质量确定。以纯水中的溶解度为例, 可通过如下公式计算^[7]:

$$S(\text{SiO}_2) = \frac{(w_{\text{qtz}}^i - w_{\text{qtz}}^f)}{60.048 \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \times 1000$$

式中, w_{qtz}^i 和 w_{qtz}^f 分别代表实验前后石英样品的质量, 60.048 代表 SiO_2 的摩尔质量, $m(\text{H}_2\text{O})$ 是实验中所用水的质量。

(4) 热液金刚石压腔: 这是 20 世纪末发展起来的一种高温高压及低温高压水体系原位测量实验新技术, 其温度压力范围分别为: -180~1200 °C, 0.1~10 GPa。与传统的高温高压装置相比, 该装置能够连接电子显微镜、X 射线衍射光谱、荧光光谱、红外光谱、同步辐射等仪器, 现场观察实验过程中的相变和形态变化, 是成岩成矿实验研究的理想装置^[20]。Zotov 和 Keppler^[21, 22]通过热液金刚石压腔联结拉曼光谱对高达 900 °C, 1.4 GPa 的石英在纯水中的溶解进行了研究, 但该方法只适用于被测矿物元素具有明显的

拉曼响应信号, 而且由于信噪比较低, 该方法不适用于较低温压下的溶解度测定。因此, Wang 等^[23]用金刚石压腔通过原位减重法测定了较低温度下的溶解度。该方法主要是将石英打磨成直径约~40 μm 的椭圆球体, 实验前, 通过多次测量该球体不同方向上的主轴长度以确定起始的石英样品质量。然后将石英样品和水装入金刚石压腔, 将样品腔加热到一定的温度并保持该温度 15 min 使溶解达到平衡, 再继续升温并保温 15 min, 反复该步骤直到石英样品完全溶解在溶液中。实验过程中, 每个温度间隔都用 10 倍长工作距离物镜拍下石英的数码照片, 通过图像分析软件测量照片中石英球体两个主轴的长度减小, 并通过经验公式来确定石英溶解减少的质量。实验中所用的水的体积近似等于样品腔的体积。

1.1.2 原位取样技术

为了获得相应地球内部温压状态下精确的溶解度数据, 石英溶解度测量实验通常是在封闭容器中进行的, 这给原位取样带来一定的难度。

对于取样测量溶解度所采用的各种方法, 目前各自都有一定局限性。在一定温度压力条件的实验中, 最常用的取样方式是淬火卸压后在常温常压下取样分离出水流样品^[24]和毛细管淬火取样^[17, 25-27]。这两种方法的缺陷在于样品室温度梯度的存在影响着溶液中种类的分布, 以及淬火过程中可逆反应的存在(温度和压力的骤降导致固体表面和容器壁上反应生成物的沉淀), 不能对真实的溶解度进行精确的测定^[7, 28]。

还有一种内置敞口取样器原位取样方法^[29], 但该方法仅适用于所取目标样品为蒸汽相且高压釜釜腔直接作用于样品容器时的情况。俄罗斯科学家^[30]发明了一种内置式针阀密封取样器, 适用于原位测量各种固体样品在液相或气相中的溶解度。但是该方法中若采用冷封式阀杆, 则样品腔内会存在较大的温度梯度; 若采用热封式阀杆, 则阀杆材料在高温下强度易受到较大损失限制了该技术的工作温度且具有较大的安全风险。

基于上述原因, 对石英溶解度的研究中, 当前大部分研究者都避开对硅含量的直接分析而采用减重法。

1.2 溶解度确定

目前, 石英的溶解度通常由以下 4 种方法确定:

(1) 减重法。根据实验前后石英质量(颗粒大

小) 变化计算出溶解度^[1,2,7-9,23,31,32]。减重法有 2 种形式: 一种是根据实验前后所称得的样品的质量变化计算溶解度; 另一种是根据一定温度压力下实验样品的高倍放大的数码照片中样品 2 个主轴的长度减小来估测样品质量的减少。后一种方法适用于金刚石压腔中进行的实验, 这是由于在该仪器上进行实验时, 样品所用的石英颗粒十分微小, 甚至达不到微量天平的最小精度($\sim 1 \mu\text{g}$), 直接测定质量变化在技术上难以实现。但无论是哪一种减重法, 都存在一个很大的缺陷, 即样品石英溶解后在降温过程中又迁移至别处而发生了沉淀。通常说来, 纯水中石英溶解度随温度沿着溶解度曲线而升高^[2,7], 但是 Wang 等^[23]在金刚石压腔里对石英溶解度测量发现, 当密度达到 0.94 g/cm^3 , 温度高于 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 的测定结果偏离了该曲线。由数码照片和拉曼光谱的证据可以认定偏离的原因是: 由于溶解的石英又沉淀在压腔内导致测定的溶解度高于实际的溶解度。

(2) 根据化学或光谱分析实验所取得数据计算溶解度。例如硅钼蓝分光光度法^[17,18], ICP-AES^[24], ICP-MS 分析^[33]。对于硅元素的分析, 难点在于样品的溶解, 如果用 HF 处理样品易造成挥发损失, 用碱溶液处理样品则给仪器测试带来很大影响, 因此钼蓝光度法依旧是主要的分析方法^[34]。

(3) 根据已有的溶解度数据资料, 通过化学反应方程所确定的物理化学参数, 建立矿物溶解度模型, 用于计算外推至较宽温度压力范围内的石英溶解度以及发现物理化学条件对溶解度的影响规律^[35-39]。

(4) 拉曼光谱法。当实验条件一定时, 拉曼谱峰的强度与样品分子的浓度呈正比。金刚石压腔与拉曼光谱的连结可用于样品在水中溶解浓度变化的原位观测, 再根据合适的溶解度模型计算溶解度值^[21-22]。

2 影响石英溶解度的因素

在地球内部的热力学环境中, 石英的溶解度受多种因素的影响。其中: 温度、压力、体系组成和浓度以及 pH 值是最主要的, 且各种影响因素在溶解过程中相互作用。除此之外, 实验过程中取得的溶解度数据的精确性还受到实验所用的仪器装置、反应时间、石英颗粒的大小以及淬火速率等因素的影响。

2.1 温度因素

纯水中的石英溶解度, 经典的研究成果是 Kennedy^[2]在温度范围 $160 \sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力范围 $0.0062 \sim 0.175 \text{ GPa}$ 内溶解度实验所获得的溶解度-温度-压力关系图。该研究结果表明: 临界点以下的三相区域内, 石英溶解度随温度上升; 直到 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 当温度再升高时, 溶解度急剧下降; 在超临界条件下, 压力低于 0.075 GPa 时, 溶解度随温度升高而降低, 高于这个压力值时, 溶解度随温度升高而升高。后来的研究者也获得了与此基本一致的实验数据^[4,13,31]。Anderson 和 Burnham^[6]以及 Manning^[7]分别研究了地壳上地幔温压范围内石英在纯水中的溶解度发现: 温度的上升会导致溶解度的升高, 并且温度越高时, 溶解度增加的速率越快。

2.2 压力因素

通常说来, 在恒定的温度下, 石英溶解度随压力增加而增加。Manning^[7, 8]分别在 $500 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.5 \sim 2 \text{ GPa}$ 和 $500 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.2 \sim 1.5 \text{ GPa}$ 条件下对石英在纯水和 NaCl 溶液中的溶解度的研究均符合该规律。和纯水相比, NaCl 溶液中的石英溶解度行为在不同的压力阶段有明显的变化。当压力低于 0.4 GPa 时, 表现出盐溶效应, 即随溶液盐浓度的升高, 溶解度也升高; 当压力高于 0.5 GPa 时, 则表现出盐析效应, 即随溶液的盐浓度升高, 溶解度却下降。这是由于随压力增加, NaCl 溶液中水的活度急剧降低导致石英的溶解能力变弱, 同时也表明了溶液中的 NaCl 和 SiO_2 没有发生反应^[40]。

2.3 体系组成和浓度因素

地球水圈和岩石圈流体是多组分的复杂溶液, 其主要成分是 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, 溶解矿物组分以及一些挥发分^[8, 9, 41]。研究溶液中的石英的溶解行为有更为实际的意义。

2.3.1 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -电解质体系

Kitahara^[32]通过实验研究表明, $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下低浓度 NaCl 对石英溶解度几乎没有影响, 临界点之上温压条件下, 与纯水中的溶解度相比有明显升高。该结果虽然被 Fournier 和 Rowe^[42]认为在溶解度值是偏高的, 但其基本结论被认为是正确的。Newton 和 Manning^[8]在 $500 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.2 \sim 1.5 \text{ GPa}$ 下研究了石英在 NaCl 溶液中的溶解, 并

对 700 °C 下的实验数据与前人进行了比较。结果表明, 0.2 GPa 时, 在溶液盐度较低时, 石英溶解度先是升高, 当 $x(\text{NaCl}) \approx 0.1$ 时达到最高, 然后降低; 1 GPa 和 1.5 GPa 时, 则随着盐度升高溶解度值单一地降低; 当 $x(\text{NaCl}) \approx 0.4$ 时, 溶解度低至纯水中的值 (图 1)。

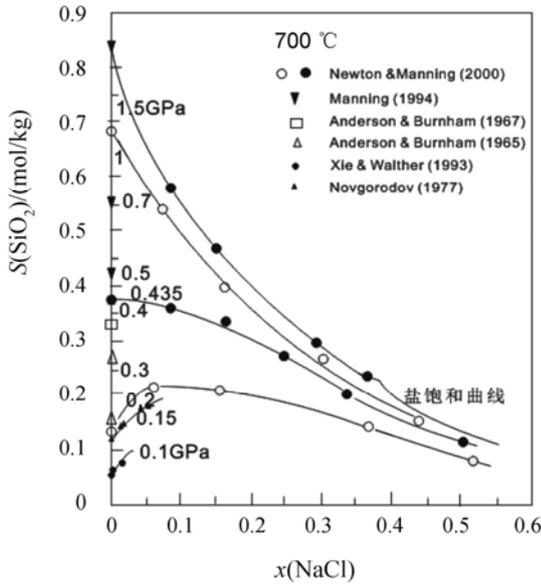


图 1 石英溶解度随溶液浓度变化图 (据 Newton 和 Manning^[8])

Fig. 1. Quartz solubility as a function of NaCl concentration (after Newton and Manning^[8]).

Foustoukos^[33]对比了 375 °C, 26 MPa 左右, 具有相同离子强度的 NaCl-KCl-H₂O 体系和 NaCl-H₂O 体系, 发现其具有相似的溶解度, 这与 Dove 等^[43]的研究结果一致。这是因为 Na⁺和 K⁺是价态相同的碱金属阳离子, 他们在溶解作用中具有相似的影响。

2.3.2 SiO₂-H₂O-CO₂ 体系

Newton 和 Manning^[8], Shmulovich 等^[9]分别对该体系 800 °C、1 GPa 和 0.9 GPa 温压范围内的石英溶解度进行了研究, 发现随着体系中 CO₂ 的增加, 石英的溶解度呈现下降趋势, 并且与 H₂O-NaCl 体系相比, H₂O-CO₂ 体系溶解度大大降低, 究其原因, 应该是 CO₂ 的参与导致 H₂O 的活度降低所致^[44]。

2.4 pH 值因素

pH 值是水-岩反应研究中的另一个重要的物理化学参数。pH>8 时 500~700 °C 的超临界流体

中石英溶解度与 NaOH 或 KOH 浓度成正比^[6, 45]。Fleming 等^[46]也通过物理化学计算表明, 在同一温度下, pH 值增大, 石英溶解度也增大 (图 2), 推测发生了如下中和反应:

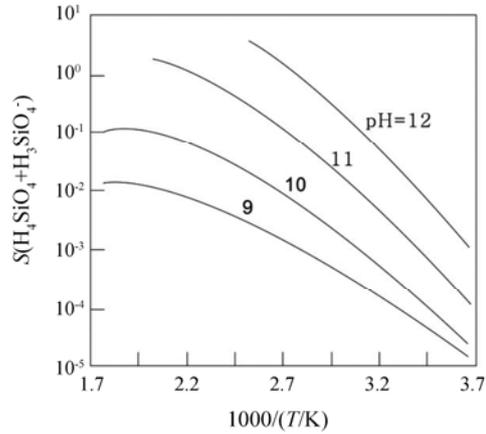
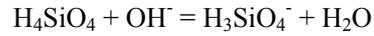


图 2 pH 值对石英溶解度的影响 (据 Fleming et al.^[46])

Fig. 2. Solubility of quartz as a function of various pH (after Fleming et al.^[46]).

2.5 其他影响因素

石英溶解度不仅与体系的物理化学条件有关系, 一些系统或人为因素也会对其精确度构成影响。这包括: 达到反应平衡所需的时间、放入装置中的石英样品的颗粒大小以及反应完毕后的淬火时间等等。

石英溶解度需要在反应达到平衡以后测定, 因此时间也是影响溶解度测定的重要因素, 低温下达到平衡的时间比高温下长。900 °C 以上时石英溶解达到平衡的时间小于 12 h^[6, 7], 300 °C 以下达到平衡所需的时间则长达 120 h^[31]。石英颗粒大小对石英溶解度也有影响。小颗粒增加了石英的表面积因此对溶解度有促进的作用。对于金刚石压腔中进行的实验来说, 起始状态石英的颗粒直径越小, 显微镜下观察到的石英颗粒变化就越精确。实验过程中形成的再沉淀和石英颗粒表面结晶也是影响溶解度的因素。

石英溶解度还受淬火时间的影响。淬火时间越短, 温压条件瞬间变化对实验的影响越小, 所得到的数据也就越精确 (图 3)。Manning^[7]运用新的淬火技术, 将实验结果与前人相比, 发现温度大于 600 °C 时, 其获得的溶解度数据比前人高 10%, 说明较长时间的淬火有可能导致石英的再沉淀。

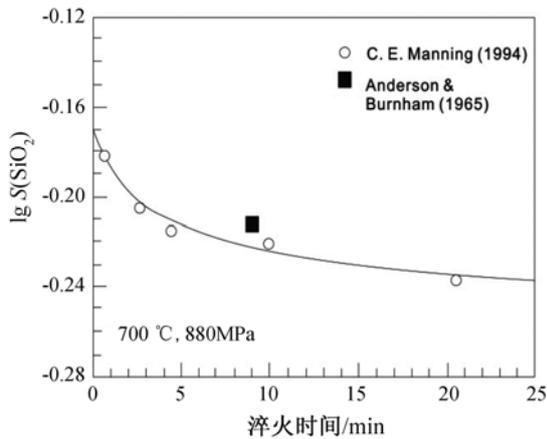


图3 淬火时间和石英溶解度的关系 (据 Manning^[7])

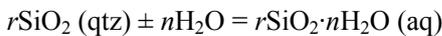
Fig. 3. Relation between quench time and quartz solubility (after Manning^[7]).

3 赋存状态和溶解度模型

3.1 溶解品种的赋存状态

在获得矿物溶解度的数据之后, 人们还关心矿物溶解的结果, 许多研究者都对实验研究所得的数据进行热力学分析以确定溶解的石英在溶液中的赋存状态。

石英溶解反应通常被表示为^[8-9, 17, 47-48]:



式中, r 和 n 有不同的取值, $r=1$, $n=2$ 时显然对应单硅酸 H_4SiO_4 , $r>1$ 时则会形成多聚物。溶解的石英赋存状态取决于 n 的取值。热力学计算中, 水合数 n 呈非整数变化, 说明了同一溶液中可能同时存在不同水合数的单硅酸或者多硅酸, 并且其存在比例随温度不同而有变化^[49]。Fournier^[36] 基于实验数据推导出水合数 n 的方程式为:

$$n = 0.001418T + 806.97T^{-1} + 0.00039465T \lg \rho_c$$

式中, T 和 ρ_c 分别是温度和溶液的有效密度。根据计算, 200 °C 和 350 °C 时 n 的值分别为 2.4 和 2.1, 即表明 350 °C 时水溶二氧化硅以 H_4SiO_4 为主。

对于超临界实验条件下的石英溶解形式, 早期的一些研究倾向于 $n=4$, 即水溶二氧化硅以 $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式溶解, 该观点被广泛接受^[28, 49], 然而, Zotov 等^[21]通过拉曼光谱实验的研究认为二聚物 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 是其观察到的赋存状态 (即 $n=3$), 推测发生如下反应:



其研究还发现, 在相当于地壳的温度压力

下, H_4SiO_4 是流体中硅的主要存在形式, 这与理论计算的结果一致; 在上地幔的温度压力条件下, 则是 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 和可能存在的更高的聚合物与 H_4SiO_4 共存。目前的光谱实验还没有探测到其他的水溶二氧化硅形式。

3.2 溶解度模型

众多实验数据表明石英溶解度的变化趋势有规律可循, 许多研究者根据自己的实验结果综合前人的研究数据总结出了溶解度与温度、压力、密度和电解质浓度之间的定量关系, 推导出方便人们运用的平衡常数方程。

3.2.1 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度模型

Fournier 和 Potter^[50]据文献实验数据, 通过多元回归方程处理, 获得如下石英溶解度经验方程:

$$\lg S = A + B \lg V + C(\lg V)^2$$

S 表示石英溶解度; V 表示纯水比容, 其中:

$$A = -4.66206 + 0.0034063T + 2179.7T^{-1} -$$

$$1.1292 \times 10^6 T^{-2} + 1.3543 \times 10^8 T^{-3}$$

$$B = -0.001418T - 806.97T^{-1}$$

$$C = 3.9465 \times 10^{-4}T$$

T 为热力学温度。该方程适用条件是: T 为 298~1173 K, V 为 1~10 cm^3/g 和 T 为 573~873 K, V 为 10~100 cm^3/g ^[44]。

Manning^[7]根据其在 500~900 °C 和 0.5~2 GPa 条件下测定的石英溶解度, 结合前人在 500~600 °C, 0.1~0.2 GPa 温压范围内的数据, 经回归分析得到如下方程:

$$\lg S = 4.2620 - \frac{5764.2}{T} + \frac{1.7513 \times 10^6}{T^2} - \frac{2.2869 \times 10^8}{T^3} \left[2.8454 - \frac{1006.9}{T} + \frac{3.5689 \times 10^5}{T^2} \right] \lg \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

即等温条件下, 石英溶解度 S 和水的密度 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 呈对数线性关系。式中温度 T 采用热力学温度。该溶解度方程可外推至 5 GPa, 适用于地表至高温、高压的巴罗式变质带, 俯冲带和上地幔交代岩浆源区的广泛地质条件^[49]。

Zotov 和 Keppler^[22]用拉曼光谱探测了石英的赋存状态, 结合热力学计算, 提出了一种在广泛的温压范围内定量计算硅在纯水中赋存状态的模型, 方程式如下:

$$S(\text{H}_4\text{SiO}_4) = A' \frac{I_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{d\sigma/d\Omega_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}$$

$$S(\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7) = S(\text{H}_4\text{SiO}_4) \frac{I_{\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7}}{I_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} \frac{d\sigma/d\Omega_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{d\sigma/d\Omega_{\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7}}$$

其中, $S(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ 和 $S(\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7)$ 代表石英的溶解度; I 代表拉曼光谱信号强度; $d\sigma/d\Omega_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ 和 $d\sigma/d\Omega_{\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7}$ 代表拉曼微分散射截面值; A' 是实验所用光谱系统的几何因子的倒数, 根据每次实验的需要有所不同。石英溶解度为 $S(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ 和 $S(\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7)$ 计算之和。图 4 是该公式模型与上面 2 个模型结果的对比, 可以看出其计算结果与前人的模型具有基本一致的结果。

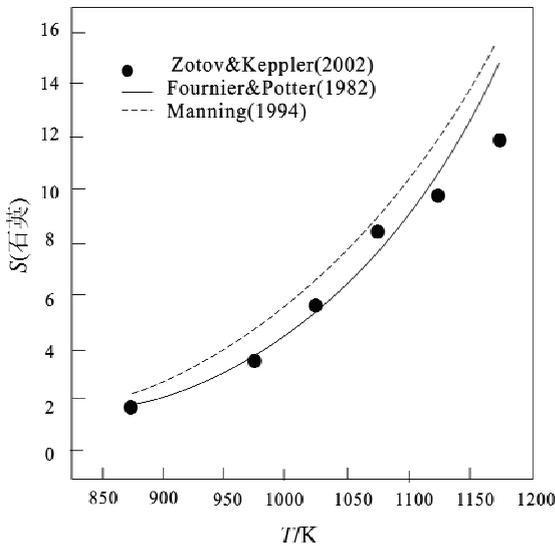


图 4 三种数据模型对比图 (据 Zotov 和 Keppler^[22])
Fig. 4. Comparison of calculation by three equations (after Zotov and Keppler^[22]).

3.2.2 SiO₂-H₂O-电解质体系的溶解度模型

Von Danm 等^[18]根据实验结合前人的研究数据模拟一个用于水热体系 45~900 °C, 压力<1~0.986 GPa 和海水浓度范围的公式, 该模型也是温度的函数:

$$\ln S_{\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}} = a + b \ln \rho + (c + dT^2)T^{-1} + ePT^{-1}$$

参 考 文 献:

[1] Kennedy G C. A portion of the system silica-water [J]. *Economic Geology*, 1950, 45(7): 629-653.
 [2] Kennedy G C. The hydrothermal solubility of silica [J]. *Economic Geology*, 1944, 39(1): 25-36.
 [3] Van Lier J A, De Bruyn P L, Overbeek J Th G. The solubility of quartz [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64(11): 1675-1682.
 [4] Morey G W, Fournier R O, Rowe J J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 °C to 300 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1962, 26(10): 1029-1043.

其中, S 代表二氧化硅溶解的质量摩尔浓度, n 代表溶解的二氧化硅的水合数, ρ 代表流体密度, P 代表压力, 单位是巴, T 代表温度, 单位用开氏温度, a 、 b 、 c 、 d 、 e 是拟合常数。但是, 该模型后来被 Gunnarsson 等^[24]证明只适用于纯水体系。

Fournier 等^[36]也推导了适用于电解质溶液体系的石英溶解度方程, 与纯水体系的经验方程相似:

$$\lg S = A - B(\lg \rho_w) + C(\lg \rho_w)^2$$

式中, A 、 B 、 C 的取值在上文中已经列出, ρ_w 代表溶液中自由水的密度。该式适用的温度范围是 25~900 °C。

Shmulovich 等^[48]综合大量的实验研究数据, 认为不同体系的石英溶解度都可以用 Setchenow 盐效应公式表示:

$$\lg S_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = \lg S_{\text{SiO}_2(\text{aq})}^0 + n \lg x_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_i a_i m_i^{b_i}$$

式中 $S_{\text{SiO}_2(\text{aq})}^0$ 表示纯水中的石英溶解度, 可由上文中 Von Danm 的公式计算得出; n 代表水合数, 当 $n=3.5$ 时, 上式计算结果与实验数据吻合, 该取值也适用于 H₂O-CO₂ 理想体系; m 代表不同的盐溶液体系浓度; a 和 b 是拟合常数, 该文献中列举了其部分取值。在大部分地壳环境中, $a=0.01$, $b=1$, 溶解度方程可相应的近似表示为:

$$\lg S = \lg S^0 + 3.5 \lg x_{\text{H}_2\text{O}} + 0.01 m_{\text{NaCl}}$$

4 存在问题与展望

石英溶解度的研究对于了解地球内部硅的运移能力, 揭示地质流体的形成环境和演化规律方面有重要意义, 尽管目前对于各种体系中石英溶解度的研究虽然已经存在了大量的文献可供参考, 但温压处于水临界点附近的流体溶解行为比较复杂, 关于下地壳的研究也仍然缺乏相关的实验数据。因此当前亟待对以上的方面加强研究, 以完善对地球热液体系的认识; 再者, 还需要发展一种优于前人的原位取样技术, 获得第一手的溶液溶解信息, 更精确地测定实验结果。

- [5] Siever R. Silica solubility, 0-200 °C, and the diagenesis of siliceous sediments [J]. *The Journal of Geology*, 1962, 70(2): 127-150.
- [6] Andeson G M, Burnham C W. The solubility of quartz in supercritical water [J]. *American Journal of Science*, 1965, 263(6): 494-511.
- [7] Manning C E. The solubility of quartz in H₂O in the lower crust and upper mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(22): 4831-4839.
- [8] Newton R C, Manning C E. Quartz solubility in H₂O-NaCl and H₂O-CO₂ solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2-15kbar and 500-900 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(17): 2993-3005.
- [9] Shmulovich K, Graham C, Yardley B. Quartz, albite and diopside solubilities in H₂O-NaCl and H₂O-CO₂ fluids at 0.5-0.9 GPa [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141(1): 95-108.
- [10] Kennedy G C. Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures [J]. *American Journal of Science*, 1950, 248(8): 540-564.
- [11] Morey G C, Hesselgesser J M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures [J]. *Economic Geology*, 1951, 46(8): 821-835.
- [12] Brady E L. Chemical nature of silica carried by steam [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1953, 57(7): 706-710.
- [13] Weill D F, Fyfe W S. The solubility of quartz in H₂O in the range 1000-4000 bars and 400-500 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(8): 1243-1255.
- [14] Rimstidt J D. Quartz solubility at low temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(13): 2553-2558.
- [15] 曾贻善. 实验地球化学 (第二版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [16] Seyfried W E Jr, Gordon P C, Dickson F W. A new reaction cell for hydrothermal solution equipment [J]. *American Mineralogist*, 1979, 64(5-6): 646-649.
- [17] Fournier R O, Rosenbauer R J, Bischoff J M. The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350 °C and 180-500 bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(10): 1975-1978.
- [18] Von Damm K L, Bischoff J L, Rosenbauer R J. Quartz solubility in hydrothermal seawater: An experimental study and equation describing quartz solubility for up to 0.5 M NaCl solutions [J]. *American Journal of Science*, 1991, 291(10): 977-1007.
- [19] Newton R C, Manning C E. Solubilities of corundum, wollastonite and quartz in H₂O-NaCl solutions at 800 °C and 10kbar: Interaction of simple minerals with brines at high pressure and temperature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(15): 5571-5582.
- [20] 李兆麟. 热液金刚石压腔 (HDAC) 在地质上的应用及甲烷水合物合成实验研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(1): 271-285.
- [21] Zotov N, Keppler H. *In-situ* Raman spectra of dissolved silica species in aqueous fluids to 900 °C and 14 kbar [J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(3-4): 600-604.
- [22] Zotov N, Keppler H. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184(1-2): 71-82.
- [23] Wang H M, Henderson G S, Brenan J M. Measuring quartz solubility by in situ weight-loss determination using a hydrothermal diamond cell [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(24): 5197-5204.
- [24] Gunnarsson I, Arnórsson S. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0-350 °C at P_{sat} [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2295-2307.
- [25] Sommerfeld R A. Quartz solution reaction: 400-500°C, 1000 bars[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1967, 72(16): 4253-4257.
- [26] Xie Z X, Walther J V. Quartz solubilities in NaCl solutions with and without wollastonite at elevated temperatures and pressures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(9): 1947-1955.
- [27] Xie Z X, Walther J V. Wollastonite+Quartz solubility in supercritical NaCl aqueous solutions [J]. *American journal of Science*, 1993, 293: 235-255.
- [28] Walther J V, Orville P M. The extraction-quench technique for determination of the thermodynamic properties of solute complexes: Application to quartz solubility in fluid mixtures [J]. *American Mineralogist*, 1983, 68: 731-741.
- [29] 尚林波, 胡瑞中, 樊文苓. 铜在水蒸汽相中溶解的初步实验[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2006, 31(3): 321-325.
- [30] Zakirov I V, Sretenskaja N G, Aranovich L Y, Volchenkova V A. Solubility of NaCl in CO₂ at high pressure and temperature: First experimental measurements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(17): 4251-4255.
- [31] Shigeto Kitahara. The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures [J]. *The Review of Physical Chemistry of Japan*, 1960, 30(2): 109-114.
- [32] Shigeto Kitahara. The solubility of quartz in the aqueous sodium chloride solution at high temperatures and high pressures [J]. *The Review of Physical Chemistry of Japan*, 1960, 30(2): 115-121.
- [33] Foustoukos D I, Seyfried Jr W E. Quartz solubility in the two-phase and critical region of the NaCl-KCl-H₂O system: Implications for submarine hydrothermal vent systems at 9°50'N East Pacific Rise [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 186-201.
- [34] 梁琼英, 欧阳钢锋. 硅含量测定方法的新进展[J]. 广州化工, 2000, 28(1): 48-49.
- [35] Walther J V, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures [J]. *American Journal of Science*, 1977, 277(10): 1315-1351.
- [36] Fournier R O. A method of calculating quartz solubilities in aqueous sodium chloride solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(3): 579-586
- [37] 王声远. 地球化学研究中的矿物溶解度测定[J]. 地质地球化学, 1986, 11: 2-7.
- [38] Gerya T V, Maresch W V, Burchard M, Zakhartchouk V, Doltsinis N, Fockenberg T. Thermodynamic modeling of solubility and speciation of silica in H₂O-SiO₂ fluid up to 1300 °C and 20 kbar based on the chain reaction formalism [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2005, 17(2): 269-283.

- [39] Azimov P Y, Bushmin S A. Solubility of minerals of metamorphic and metasomatic rocks in hydrothermal solutions of varying acidity: Thermodynamic modeling at 400-800 °C and 1-5 kbar [J]. *Geochemistry International*, 2007, 45(12): 1210-1234.
- [40] Aranovich L Y, Newton R C. H₂O activity in concentrated NaCl solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite-periclase equilibrium [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 125(2-3): 200-212.
- [41] 张荣华, 胡书敏. 地球深部流体演化与矿石成因[J]. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 2001, 8(4): 297-310.
- [42] Fournier R O, Rowe J J. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells [J]. *American Journal of Science*, 1966, 264(9): 685-697.
- [43] Dove P M, Nix C J. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3329-3340.
- [44] 张生, 李统锦. 二氧化硅溶解度方程和地温计[J]. 地质科技情报, 1997, 16(1): 53-58.
- [45] Pascal M L, Anderson G M. Speciation of Al, Si, and K in supercritical solutions: Experimental study and interpretation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(8): 1843-1855.
- [46] Fleming B A, Crerar D A. Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection [J]. *Geothermics*, 1982, 11(1): 15-29.
- [47] Weill D F, Bottinga Y. Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapour pressure [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1970, 25: 125-132.
- [48] Shmulovich K L, Yardley B W D, Graham C M. Solubility of quartz in crustal fluids: experiments and general equations for salt solutions and H₂O-CO₂ mixtures at 400-800 °C and 0.1-0.9 GPa [J]. *Geofluids*, 2006, 6(2): 154-167.
- [49] 张生. 二氧化硅水溶物种与热力学性质[J]. 世界地质, 1997, 16(2): 16-22.
- [50] Fournier R O, Potter D W. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25 °C to 900 °C at pressures up to 10000 bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(10): 1969-1973.

A Progress on Quartz Solubility in Aqueous Fluids at High Temperature and High Pressure

ZHAO Xiao-li^{1,2}, LI He-ping¹, SU Gen-li¹

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As an essential parameter, solubility of minerals in aqueous fluids at high temperature under high pressure plays a key role in understanding the element activation, migration and precipitation during interaction of aqueous-solid in the internal earth. Meanwhile, it is also important to focus in the composition, property and evolution of fluids. Study on the solubility of quartz, one of the most basic minerals of the Earth, in water and aqueous solutions is important to the study on hydrothermal fluids, and has been conducted by many researchers. In this article, the research progress is reviewed on the following aspects, the experimental techniques, the composition of aqueous systems, the impact factors and other effects, as well as the further prospect.

Key words: high temperature; high pressure; aqueous fluid; quartz; solubility; research progress