

# 水—硅酸盐熔体反应机理综述

孙 樯 谢鸿森 郭 捷 素业 苏根利

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳, 550002)

**摘 要:** 概括地介绍了近年来对水的溶解机制的研究进展,着重讨论了 Burnham 模式、Kohn 模式及 Sykes 模式;并根据碱金属组分对水在硅酸盐熔体中溶解度的影响论述了水的溶解机制。

**关键词:** 水;硅酸盐熔体;溶解机制

**中图分类号:** p584, p641. 139

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7849(2000)03-0033-06

水是地壳和地幔中最重要的挥发组分,而且其对硅酸盐熔体的物理和化学性质具有很强的影响作用<sup>[1]</sup>。现已证实少量的溶解水能够明显地降低熔体的凝结点和岩石的熔点,并强烈地影响岩浆的结晶矿物相的相关性与矿物组成<sup>[2,3]</sup>。此外,水的溶解可使熔体的电导率和元素的扩散系数显著增加<sup>[4,5]</sup>,而且可影响熔体的粘度达 5 个数量级<sup>[6,7]</sup>。虽然熔体组分的偏摩尔体积变化不明显<sup>[8]</sup>,但大量研究表明水的存在降低了熔体和玻璃的密度<sup>[9,10]</sup>。因此为了理解水对熔体物理和化学性质作用的机理,对水在硅酸盐熔体中溶解机制的研究是非常重要的。

目前研究岩浆熔体结构的途径有 3 条<sup>[11]</sup>:①通过振动光谱(包括激光拉曼光谱和红外光谱)、磁角旋转核磁共振(MAS NMR)、X 光衍射径向分布函数(RDF)及扩展 X 射线吸收精细结构分析(EXAFS)等谱学方法对硅酸盐熔体和玻璃直接进行熔体结构的研究;②由于硅酸盐熔体物理和化学性质与其熔体结构间存在密切的关系,因而通过对熔体物理和化学性质的研究就可以间接地了解熔体结构特征及其变化;③将现代计算技术与量子化学、矿物学等相结合,研究熔体结构的本质和变化规律。到目前为止,虽然对含水熔体和玻璃的研究取得了许多新认识,但对水在硅酸盐熔体中的溶解机制仍知之甚少,至今还未发现令学者们普遍认同的模式<sup>[12]</sup>。

## 1 Burnham 模式

早期对挥发分在硅酸盐熔体中的研究主要局限于溶解度的测定和对相关性的影响上。Burnham 和

Davis<sup>[13,14]</sup>根据对 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的 *p-V-T* 研究,认为当水在熔体中的摩尔分数  $x(\text{H}_2\text{O})$  小于 50% 时,水的活度与溶解水的摩尔分数的平方存在线性关系,而在高含水量时则会出现正偏离,即

$$a(\text{H}_2\text{O}) \propto [x(\text{H}_2\text{O})]^2$$

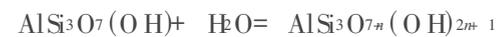
在此基础上,建立了水在硅酸盐熔体中的溶解机制模型

(1) 当  $x(\text{H}_2\text{O}) < 50\%$  时



此时, H 置换 Na<sup>+</sup> 成为四面体配位 Al<sup>3+</sup> 的平衡电荷。而且, T-O-T (T=Al, Si) 键断裂形成一个 T-OH 和一个为 Na<sup>+</sup> 平衡电荷的 TO<sup>-</sup>。

(2) 当  $x(\text{H}_2\text{O}) > 50\%$  时



此时, T-O-T 联结发生氢化聚合作用,但在该模型中并不存在分子形式的水。

因为该模式所提出的水溶解导致了硅酸盐熔体聚合程度降低的观点较好地解释了由于水的加入熔体性质所发生的变化,如粘度明显降低、电导率及离子扩散系数的显著提高等现象,所以曾广为地质学家所接受。

随着分析测试技术的发展,对高含水量玻璃所进行的核磁共振(NMR)、拉曼光谱(RAMAN)及现代红外光谱(FTIR)等的大量研究证实熔体中不仅存在羟基(OH),同时也存在分子水(H<sub>2</sub>O)<sup>[15-24]</sup>。事实上,早期红外光谱研究就已证明了含水玻璃中分子水作为一种溶解类型的存在<sup>[25]</sup>。Stolper 和 Silver<sup>[9,15-17,23]</sup>对天然和合成含水铝硅酸盐玻璃进行了系统的定量红外吸收光谱研究,证明当玻璃中

含水量  $w(\text{H}_2\text{O}) < 1\%$  时,水以 OH形式存在于玻璃中,这与以前的研究是一致的;但当含水量升高时,水则以 OH和分子水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )共存于玻璃中,而且分子水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )与羟基 (OH)的比值随着含水量升高而快速增大.在此基础上,提出了水在硅酸盐熔体中溶解的热力学模型



其中,(1)式表明了熔体中分子水、羟基和桥氧原子之间的平衡,而(2)式表明了熔体中分子水与水蒸汽之间的平衡.而且,平衡常数  $k_1$  和  $k_2$  证明为压力、温度及其组成的函数<sup>[9,15-17,23-29]</sup>.可以看出,包含羟基和分子水的溶解机制较 Burnham 的模型更符合光谱测试结果.

在对  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$  含水铝硅酸盐玻璃的拉曼和红外光谱研究中,发现随着水的加入在  $900\text{ cm}^{-1}$  附近出现一新峰,而且该峰强度随含水量增加 ( $w_B$  至少达百分之几)而增强<sup>[30-32]</sup>. Freund<sup>[33]</sup>通过与含水  $\text{SiO}_2$  玻璃中  $970\text{ cm}^{-1}$  峰(系 Si-OH 伸缩或变形振动)对比,认为该峰应系 Al-OH 伸缩或弯曲振动造成的.然而, Mysen 等<sup>[30,32]</sup>根据在该峰观察不到 H/D 同位素偏移,而且其频率随玻璃组成而变化,认为该峰系  $Q^2$  位置 ( $Q$  上标系四面体配位体离子连结的桥氧数) Si-O 振动的结果. Mcmillan 等<sup>[34]</sup>对含水铝硅酸盐玻璃中 H/D 进行了仔细的拉曼光谱分析,认为  $900\text{ cm}^{-1}$  峰缺少同位素偏移应在实验误差范围内,并确认该峰系 T-OH 伸缩或变形振动的结果.缺乏 H/D 同位素偏移是由于振动模式耦合造成的.

## 2 Kohn 模式

Kohn 等<sup>[20]</sup>对高温高压下含水钠长石淬火玻璃进行了多核 MAS NMR 实验,以研究作为含水量函数的  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{23}\text{Na}$  和  $^{27}\text{Al}$  核的行为.实验中发现:①  $^{29}\text{Si}$  和  $^{27}\text{Al}$  谱仅有轻微变化;②  $^1\text{H}$  谱与 Silver 和 Stolper<sup>[19]</sup>通过红外吸收光谱所确定的  $x(\text{OH})/x(\text{H}_2\text{O})$  比值变化特征是一致的;③ 作为含水量的函数  $^{23}\text{Na}$  谱发生了明显变化.在此基础上,Kohn 等认为含水铝硅酸盐玻璃中 T-O-T 键并没有断裂产生解聚作用,相反  $\text{Na}^+$  与 H 之间发生置换作用,并导致四面体配位的 Al 以 H 作为平衡电荷和等量的  $\text{Na}^+\text{OH}$  复合体.该溶解机制可表示为



此外,他们认为 H 还可以与 T-O-T 键中的桥氧相互作用,形成质子化的桥氧,即 T(OH)T 单

元.这些桥氧代表了一种共价键的相互作用,而且桥氧氢氧根是沸石中完全确定了的化学类型.此后对含水  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$ <sup>[22]</sup> 和  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃<sup>[35]</sup> 所进行的研究也支持上述结论.

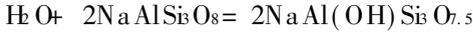
在该模式中,拉曼光谱和红外光谱中  $900\text{ cm}^{-1}$  处的峰被认为是 T(OH)T 联结的伸缩或变形振动的结果<sup>[22,36]</sup>.至于含水铝硅酸盐玻璃的物理和化学性质的变化,如粘度降低和电导率升高则可用该机制中削弱的 T-O 和 O-H 键予以解释<sup>[20,22,36]</sup>.一般认为含水熔体粘度的减小是由于 T-O-T 桥氧破裂而发生解聚作用的结果.但是,这个认识是非本质的,由于完全聚合熔体的粘度是完全不同的. Dingwell 等<sup>[37]</sup>对铝硅酸盐、镓硅酸盐和铁硅酸盐玻璃的研究表明,  $\text{ABSi}_3\text{O}_8$  熔体 (A 为碱金属, B 为 Al, Fe, Ga) 的粘度主要取决于阳离子 A 的电离电势.对铝硅酸盐,这种依赖性更为明显.对钠长石熔体的粘度实验测定表明<sup>[38]</sup>,在  $0.75\text{ GPa}$  和  $1200^\circ\text{C}$  下,  $w(\text{H}_2\text{O})$  约为  $8\%$  的溶解水可使其粘度降低 4 个数量级,而所预测的  $\text{HAlSi}_3\text{O}_8$  的粘度则比其低 17 个数量级<sup>[22]</sup>.因而,作为平衡电荷的 H 少量置换  $\text{Na}^+$  即可使粘度降至所观察到的数值.

## 3 Sykes 模式

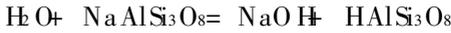
Sykes 和 Kubicki<sup>[39]</sup>对含水钠长石熔体进行了钠长石从头分子轨道计算 (ab initio molecular orbital calculations) 和拉曼、红外光谱研究,并对 Kohn 等的 NMR 测试结果进行了再解释.他们认为与无水钠长石玻璃相比,含水钠长石玻璃具有以下特征:①  $900\text{ cm}^{-1}$  附近的振动谱强度增大;②  $^{29}\text{Si}$  的化学位移略有减小;③  $^{27}\text{Al}$  化学位移相对增大,且谱带变窄;④  $^{23}\text{Na}$  和四极耦合常数 ( $C_p$ ) 在水含量  $x(\text{H}_2\text{O}) > 30\%$  时明显增大.基于分子轨道计算, Sykes 和 Kubicki 认为  $900\text{ cm}^{-1}$  特征峰应系 Al-OH 伸缩振动引起的. Freund<sup>[33]</sup>认为该谱带缺失可观测到的 H/D 同位素偏移系是由于相对较小的偏移与  $900\text{ cm}^{-1}$  谱带宽的特点以及存在于该区的硅酸盐伸缩振动联合作用的结果.而 Kohn 等<sup>[20-22]</sup>和 Pichavant 等<sup>[36]</sup>将该峰归属于 T(OH)T 振动的观点,一方面缺乏证据,另一方面也与众多计算和观测结果不符.  $^{23}\text{Na}$  的四极耦合常数 ( $C_p$ ) 在含水量  $x(\text{H}_2\text{O}) < 30\%$  是基本不变,而在含水量  $x(\text{H}_2\text{O}) > 30\%$  时显著增长.此外,他们还结合了 Stolper 等对含水玻璃中  $x(\text{OH})/x(\text{H}_2\text{O})$  比值随含水量而变化的研究.在此基础上, Sykes 和 Kubicki 认为,水在  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  熔体中的溶解作用可分为两个阶段,即:

① 在总水量  $x(\text{H}_2\text{O}) < 30\%$  时,水分子与成网离子相互作用生成  $\text{Al}-\text{OH}$  和少量  $\text{Si}-\text{OH}$  键;② 在总水量  $x(\text{H}_2\text{O}) > 30\%$  时,此时分子水是主要的溶解类型,同时发生  $\text{H}$  与  $\text{Na}^+$  的置换作用成为平衡电荷并产生  $\text{NaOH}$  分子或水化的  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  复合体。该溶解机制可表示为

(1) 当  $x(\text{H}_2\text{O})_{\text{TOT}} < 30\%$  时



(2) 当  $x(\text{H}_2\text{O})_{\text{TOT}} > 30\%$  时



Sykes 等<sup>[40]</sup>对含水钾长石玻璃进行了研究,并得出与上述相同的结论。

Sykes 等<sup>[41]</sup>和 Kohn 等<sup>[42]</sup>对此问题进行了争论,并各自进行了深入的研究。Sykes 等<sup>[43,44]</sup>对  $\text{Q}^3\text{T}-\text{OH}$  结构的振动光谱和  $\text{Q}^3, \text{Q}^4$  结构的  $^{27}\text{Al}, ^{29}\text{Si}$  的 NMR 参数进行了分子轨道计算,并与实验观测结果进行了对比,从而确认分子轨道计算的精确性并支持他们的结论。而 Kohn 等<sup>[45]</sup>对含水钠长石玻璃重新进行了  $^{23}\text{Na}$  的 NMR 谱测试,并对结果进行了修正,认为  $^{23}\text{Na}$  的四极耦合常数 ( $C_p$ ) 在水的溶解过程中 [ $x(\text{H}_2\text{O})$  为  $0\% \sim 60\%$ ] 保持恒定,而不存在以往所测定的在总水量  $x(\text{H}_2\text{O}) = 30\%$  时存在明显变化的现象,从而更加坚信他们认识的正确性。

## 4 熔体组分与水的溶解度及其结构解释

近年来对水在硅酸盐熔体中溶解度的研究表明,水的溶解度不仅受压力和温度的影响,而且还与熔体组分特别是碱金属组分密切相关<sup>[12,36,46-50]</sup>。根据对水在简单花岗岩体系  $\text{ab-or-q}$  中溶解度的研究<sup>[36,47,48]</sup>,在石英  $q$  含量一定时,溶解度随钠长石  $\text{ab}$  含量升高而增大,随钾长石  $\text{or}$  含量升高而降低。另外,在压力为  $0.2 \text{ GPa}$  和温度为  $1040^\circ\text{C}$  时,对水在  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-LiAlSi}_3\text{O}_8$  及  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-LiAlSi}_3\text{O}_8$  体系中溶解度的研究表明<sup>[49]</sup>,溶解度按以下次序增加:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 (w_B = 5.12\%) < \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 (w_B = 6.03\%) < \text{LiAlSi}_3\text{O}_8 (w_B = 7.32\%)$ ,即水在熔体中的溶解度作为电荷平衡离子(变网离子)的函数,按  $\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$  的次序增加,即按离子强度 ( $Z/r^2$ ) 的升高而升高  $Z/[r(\text{K})]^2 = 0.57$ ,  $Z/[r(\text{Li})]^2 = 1.7$ 。

水在硅酸盐熔体中的溶解度实际上反映了水在其中的溶解机制。由于水在熔体中以羟基 ( $\text{OH}$ ) 和分子水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 两种形式存在,因而溶解度的差异实质上反映了熔体中  $\text{OH}$  或  $\text{H}_2\text{O}$  富集程度的不同。

对于水在钠长石和钾长石熔体中溶解行为的差

异在某种程度上有些令人不解,由于无水玻璃光谱、衍射和热测量研究都表明二者的结构非常相似<sup>[51]</sup>。这表明水在二者中的溶解机制存在差异,但也不可能完全不同。目前看来,导致水在含  $\text{K}, \text{Na}$  或  $\text{Li}$  长石熔体中溶解度不同可能有两个原因<sup>[36]</sup>: ①  $\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  种属形成与碱性原子不同;② 分子水的差异结合。

至于  $\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  种属形成随组分而变化应是氧原子与水分子之间反应能力的不同所致,即由于作为电荷平衡离子(即碱金属离子)的性质差异,而造成氧原子(桥氧)环境的变化,并反映到铝硅酸盐网络结构的稳定性上。通过研究,现已表明  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  网络联结的稳定性与桥氧和作为电荷平衡的碱金属离子之间的键强密切相关<sup>[36]</sup>。根据分子轨道计算及固溶体焓的研究,在  $x(\text{Al})/x(\text{Al}+\text{Si})$  比值恒定时,  $\text{T}-\text{O}$  键的扰动性(可表达为  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  键角变小和  $\text{T}-\text{O}$  键长增大)与平衡离子的  $Z/r^2$  呈正相关关系,即扰动性按  $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  次序增强<sup>[52,53]</sup>。此外,对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$  体系中铝硅酸盐玻璃的 EXAFS 研究证明  $\text{K}-\text{O}$  键的键长 ( $0.306 \text{ nm}$ ) 比  $\text{Na}-\text{O}$  键的键长 ( $0.26 \text{ nm}$ ) 要长而场强要弱<sup>[54]</sup>,这表明随着体系中钠含量的升高,  $\text{M}-\text{O}$  键得到增强而  $\text{T}-\text{O}$  键则变弱。另外,上述观点也与对该体系的宏观物理和化学性质观测相一致<sup>[36,55]</sup>。因此,在铝硅酸盐熔体中,  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  网络联结的稳定性按  $\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$  的次序减弱,即其水化作用活性增强,而同时  $\text{MAlO}_2$  组分的稳定性得到提高。

研究表明铝在铝硅酸盐熔体中的分布应基本遵循铝排斥原则,而且熔体结构的稳定性取决于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  和  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  的相对丰度。根据分子轨道计算及固溶体热力学测定<sup>[53,56]</sup>,由于桥氧的极化作用,  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  应当比  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  更稳定。另外,观测还证实  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  联结与  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  相比,  $\text{T}-\text{O}$  键的键长长而  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  键角要小 ( $\text{Al}-\text{O}$  键长为  $0.172 \text{ nm}$ ,  $\text{Si}-\text{O}$  键长为  $0.163 \text{ nm}$ )<sup>[49]</sup>。这表明  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键联结比  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  要弱,而更易与  $\text{H}_2\text{O}$  反应。

此外,对进行了温度效应修正后水在  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$  熔体中溶解类型的研究表明水的溶解类型与碱金属元素无关而仅与总含水量有关<sup>[29]</sup>。这表明水在钠长石熔体中比在钾长石熔体中的溶解度高是由于  $\text{OH}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  含量的升高,而不能由  $\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  形成差异来解释。

另一方面,铝硅酸盐熔体中水溶解度不同是由于分子水的差异结合所致。根据 Pichavant

等<sup>[36]</sup>的观点,铝硅酸盐熔体中的分子水将围绕碱金属阳离子形成配位壳,即  $K(OH)(H_2O)_n$ ,  $Na(OH)(H_2O)_n$  和  $Li(OH)(H_2O)_n$  水合簇。这种水合簇团的体积将取决于熔体中分子水的活度及碱性阳离子的水合能,而且可能受铝硅酸盐玻璃或液体结构中空穴体积的限制。由于  $K^+$  的离子半径较大,而且  $K-O$  键长也大,因而在相同温压条件下,  $K(OH)(H_2O)_n$  水合簇中水分子的最大数目应较低,从而使水在铝硅酸盐中的溶解度按  $K < Na < Li$  次序依次升高。

通过以上对在含  $Li, Na, K$  碱金属组分熔体中水的溶解度的论述,可以看出 Sykes 模式在解释水在铝硅酸盐熔体中的溶解机理上是比较合理的。

综上所述,水是岩浆中最主要的挥发分,其溶解强烈地影响着熔体的物理和化学性质,而且这又与在熔体中的溶解机制及对熔体结构的影响密切相关。对水—熔体反应机理的研究将有助于深入理解与岩浆作用有关的地质问题。

#### 参考文献:

- [1] Burnham C W. The importance of volatile constituents [A]. In Yoder H S ed. *The Evolution of the Igneous Rocks* [C]. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1979. 439-482
- [2] Yoder H S. Diopside-anorthite-water at five and ten kbar and its bearing on explosive volcanism [J]. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1965, 56: 206-217
- [3] Kushiro I, Yoder H S, Nishikawa M. Effect of water on the melting of enstatite [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1968, 79: 1685-1692
- [4] Lebedev E G, Khitarov N I. The dependence of electrical conductivity of granite melt and the beginning of granite melting on high pressure of water [J]. *Geokhimiya*, 1964, (3): 195-201
- [5] Watson E B. The effect of water on cesium diffusion in molten granite [J]. *EOS*, 1979, 60: 402
- [6] Shaw H R. Obsidian  $H_2O$  viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 799-900°C [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1963, 68: 6337-6343
- [7] Dingwell D B. Melt viscosities in the system  $NaAlSi_3O_8-H_2O-F_2O$  [J]. *Geochemical Society Special Publication*, 1, 1987, 23: 423-433
- [8] Lange R A. The effect of  $H_2O, CO_2$  and F on the density and viscosity of silicate melts [A]. In Carroll M, Holloway J R eds. *Volatiles in magmas* [C]. *Reviews in Mineralogy*, 1994, 30: 331-370
- [9] Silver J F, Ihinger P D, Stolper E M. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1990, 104: 142-162
- [10] Romano C, Dingwell D B, Sterner S M. Kinetics of quenching of hydrous feldspathic melts: quantification using synthetic fluid inclusion [J]. *American Mineralogist*, 1994, 79: 1125-1134
- [11] 王永强, 张招崇, 徐培苍, 刘民武. 硅酸盐熔体结构的研究进展和问题 [J]. *地球科学进展*, 1999, 14(2): 168-171
- [12] Mcmillan P F. Water solubility and speciation models [A]. In Carroll M, Holloway J R eds. *Volatiles in Magmas* [C]. *Reviews in Mineralogy*, 1994, 30: 131-156
- [13] Burnham C W, Davis N F. The role of  $H_2O$  in silicate melts I:  $p$ - $V$ - $T$  relations in the system  $NaAlSi_3O_8-H_2O$  to 10 kilobars and 1000°C [J]. *American Journal of Science*, 1971, 270: 54-79
- [14] Burnham C W, Davis N F. The role of  $H_2O$  in silicate melts II: thermodynamic and phase relations in the system  $NaAlSi_3O_8-H_2O$  to 10 kilobars, 700°C to 1000°C [J]. *American Journal of Science*, 1974, 274: 902-940
- [15] Stolper E M. The speciation of water in silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982a, 46: 2609-2620
- [16] Stolper E M. Water in silicate glass: an infrared spectroscopic study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1982b, 81: 1-17
- [17] Stolper E M. The temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses [J]. *American Mineralogist*, 1989, 74: 1247-1257
- [18] Newman S, Stolper E M, Epstein S. Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique [J]. *American Mineralogist*, 1986, 71: 1527-1541
- [19] Silver L A, Stolper E M. Water in albitic glasses [J]. *Journal of Petrology*, 1989, 30: 667-709
- [20] Kohn S C, Dupree R, Smith M E. A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glass [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989a, 53: 2925-2935
- [21] Kohn S C, Dupree R, Smith M E. Proton environments and hydrogen-bonding in hydrous silicate glasses from proton NMR [J]. *Nature*, 1989b, 337: 539-541
- [22] Kohn S C, Dupree R, Golam Mortuza M. The interaction between water and aluminosilicate magmas [J]. *Chemical Geology*, 1992, 96: 399-409
- [23] Silver L A, Ihinger P D, Stolper E M. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1990, 104: 142-162
- [24] Kummerlen J, Merwin L H, Sebald A, Keppler H. Structural role of  $H_2O$  in sodium-silicate glasses from  $^{29}Si$  and  $^1H$  NMR spectroscopy [J]. *Journal of Physics and Chemistry*, 1992, 96: 6405-6410
- [25] Keller W D, Pickett E E. Hydroxyl and water in perlite from Superior, Arizona [J]. *American Journal of Science*, 1954, 252: 87-98
- [26] Silver L A, Stolper E M. A thermodynamic model for hydrous silicate melts [J]. *Journal of Geology*, 1985, 93: 161-177
- [27] Dingwell D B, Webb S L. Relaxation in silicate melts [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1990, 12: 427-449
- [28] Zhang Y, Stolper E M, Wasserburg G J. Diffusion of water in rhyolitic glasses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 441-456
- [29] Romano C, Dingwell D B, Behrens H. The temperature

- dependence of the speciation of water in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  melts using fictive temperatures derived from synthetic fluid-inclusions [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 122: 1–10
- [30] Mysen B O, Virgo D. Solubility mechanisms of water in basalt at high pressures and temperatures:  $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$ - $\text{H}_2\text{O}$  as a model [J]. *American Mineralogy*, 1980, 65: 1176–1184
- [31] Mcmillan P, Jakobsson S, Holloway J R, Silver L A. A note on the raman spectra of water-bearing albite glasses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 1937–1943
- [32] Mysen B O, Virgo D. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 2. water in melts along the join  $\text{NaAlO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and a comparison of solubility mechanism of water and fluorine [J]. *Chemical Geology*, 1986, 57: 333–358
- [33] Freund F. Solubility mechanisms of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate melts at high pressures and temperatures: a raman spectroscopic study: discussion [J]. *American Mineralogy*, 1982, 67: 153–154
- [34] Mcmillan P F, Stanton T R, Poe B T, Remmele R L. A raman spectroscopic study of H/D isotopically substituted hydrous aluminosilicate glasses [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 19: 454–459
- [35] Schmelz C E, Stebbins J F. Gel synthesis of an albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) glass [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 3949–3960
- [36] Pichavant M, Holtz F, Mcmillan P F. Phase relations and compositional dependence of  $\text{H}_2\text{O}$  solubility in quartz-feldspar melts [J]. *Chemical Geology*, 1992, 96: 303–319
- [37] Dingwell D B, Webb S L. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes [J]. *Physics and Chemistry of Mineralogy*, 1989, 16: 508–516
- [38] Dingwell D B. Melt viscosities in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{F}_2\text{O}$  [A]. In Mysen B O ed. *Magmatic Processes: Physico-Chemical Principles*. *Geochem Soc. Spec. Publ* [C]. 1987. 423–431
- [39] Sykes D, Kubicki J D. A model for  $\text{H}_2\text{O}$  solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 1039–1052
- [40] Sykes D, Sato R, Luth R W et al. Water solubility mechanisms in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  melts at high pressure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 3575–3584
- [41] Sykes D, Kubicki J D. Reply to the comment by S C Kohn, M E Smith and R Dupree on “A model for  $\text{H}_2\text{O}$  solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations” [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1381–1384
- [42] Kohn S C, Dupree R, Smith M E. Comment on “A model for  $\text{H}_2\text{O}$  solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations” by D Sykes and J D Kubicki [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1377–1380
- [43] Kubicki J D, Sykes D. Molecular orbital calculations on the vibrational spectra of  $\text{Q}^3\text{T}-(\text{OH})$  species and the hydrolysis of a three-membered aluminosilicate ring [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 4791–4797
- [44] Sykes D, Kubicki J D, Farar T C. Molecular orbital calculation of  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR parameters in  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  aluminosilicate molecules and implications for the interpretation of hydrous aluminosilicate glass NMR spectra [J]. *Journal of Physics and Chemistry*, 1997, 101: 2715–2722
- [45] Kohn S C, Smith M E, Dirken P J et al. Sodium environments in dry and hydrous albite glasses: improved  $^{23}\text{Na}$  solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 79–87
- [46] Mcmillan P F, Holloway J R. Water solubility in aluminosilicate melts [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1987, 97: 320–332
- [47] Holtz F, Behrens H, Dingwell D B et al. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbar [J]. *Chemical Geology*, 1992, 96: 289–302
- [48] Holtz F, Behrens H, Dingwell D B, Johannes W.  $\text{H}_2\text{O}$  solubility in haplogranitic melts: compositional pressure and temperature dependence [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80: 94–108
- [49] Roman C, Dingwell D B, Behrens H, Dolfi D. Compositional dependence of  $\text{H}_2\text{O}$  solubility along the joins  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81: 452–461
- [50] Dingwell D B, Holtz F, Behrens H. The solubility of  $\text{H}_2\text{O}$  in peralkaline and peraluminous granitic melts [J]. *American Mineralogist*, 1997, 82: 434–437
- [51] Oestrike R, Wang-Hong Y, Kirpatrick R J et al. High resolution  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 2199–2209
- [52] Geisinger K L, Gliss G V, Navrotsky A. A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, 11: 266–283
- [53] Navrotsky A, Geisinger K L, Mcmillan P F et al. The tetrahedral framework in glasses and melts: influence from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics and physical properties [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, 11: 284–298
- [54] Brown G E, Ponader C W, Waychunas G A et al. EXAFS studies of cations environments in silicate melts and glasses [J]. *Chemical Geology*, 1988, 70: 86
- [55] Deyoreo J J, Navrotsky A, Dingwell D B. Energetics of charge-coupled substitution in  $\text{Si}^{\text{IV}}\text{Na}^{\text{I}}$  in the glasses  $\text{SiO}_2$ - $\text{NaTO}_2$ ,  $\text{T} = (\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{B})$  [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73: 2068–2072
- [56] Dejong B H V S, Brown J E Jr. Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts and aqueous solutions (I) Electronic structure of  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_6\text{AlSiO}_7$  and  $\text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_7^-$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 491–511

# WATER-SILICATE MELT INTERACTION MECHANISM

Sun Qiang Xie Hongsen Guo Jie Ding Dongye Su Genli

(*Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang Guizhou China, 550002*)

**Abstract** Water is the major volatile in magmas and its solution can influence the physical and chemical properties of the melt significantly. Therefore it is important for the study of the solubility mechanism of water in silicate melt. After a brief introduction of the advances in this field, the solubility mechanism of Burnham model, Kohn model and Sykes model is discussed in detail. In addition, the water-melts interaction mechanism is also discussed on the basis of influence of melt alkaline components on water solubility.

**Key words** water; silicate melt; solubility mechanism

## 第三十一届国际地质大会记事

国际地质科学界的“奥林匹克”盛会第三十一届国际地质大会 (IGC, International Geological Congress) 于 2000 年 8 月 6-17 日在巴西里约热内卢 (Rio de Janeiro) 市的会议中心 (Riocentro Congress Center) 顺利召开。以巴西国家政府、科研机构、矿业公司、各大学为主并由南美 11 个国家的地质调查所等参与共同主办了这次大会。这是历史上首次在南美大陆召开的地质盛会,参加者在 4000 人以上。大会主旨是,地质学和可持续发展:第三个千年的挑战。

8 月 6 日下午巴西副总统 Maciel 出席了大会开幕式,在主席台上就座的有中国和各国地质代表团团长以及上届大会主席宋瑞祥和秘书长张宏仁。会议由本届大会主席巴西圣保罗大学教授 Cordani 主持。

由国土资源部部长田凤山率领的中国政府代表团由与资源环境有关的 18 个部委的近 200 人组成。其中有裴荣富和殷鸿福院士等 15 名被大会组委会邀请召集和主持分组学术讨论会的我国科学家。田凤山部长于 8 月 9 日晚在宾馆举行了参与大会的各国部分知名科学家的招待会,以建立友谊,促进合作,并于 9 日在大会上专场发表了关于中国矿产资源的长篇报告,受到欢迎。

这次大会的内容有地球科学学术讨论会、地质展览会和地质旅行三大部分。前者有世界著名地质学家主讲的 9 个主要地质问题的主题报告,11 个分别由大会指定召集人邀请发言的专题报告讨论会和 26 个可自由投稿口头和展示的按学科划分的一般学术讨论会。大会共收到论文摘要 6180 篇,制成 CD-Rom 光盘,与会者每人一份。在科学展览会上有

20 多个国家的 80 多个展位展出各自的最新成果、图书、仪器和精美的宝玉石标本。中国在约 60 m<sup>2</sup> 展位上展出我国的大量地质成果资料,其中包括献给大会的论文集,受到广泛重视。

矿物学方面的论文摘要 300 余篇,分 11 个小组口头发言和展示讨论。其中矿物表面组由德国 A. Putnis 和法国 A. Barronet 主持,后者报告的筒状蛇纹石的表面和晶体生长受到欢迎。应用矿物学组和矿物物理与化学组论文丰富,讨论热烈。这两个组的论文摘要多达 150 余篇,约为矿物学科论文摘要的一半。笔者与意大利都灵大学 G. Ferraris 教授共同主持了矿物学 8-5 分组:新矿物种及其对矿物学的意义的学术讨论会,有摘要 20 余篇,加拿大地质调查所 John A. R. Stirling 博士报告了在博物馆藏标本中发现的巴西新矿物 Dukeite;意大利 Pisa 大学 S. Merlino 教授报告了 Tobermorite 族矿物的分类命名和可能的矿物,以及在意大利发现的新矿物 Moeloite;笔者报告了关于羟鱼眼石的研究。该组讨论热烈。最后全组包括会场志愿服务人员合影纪念盛会,促进交往。

在这次大会上国际地质科学联合会 (国际地科联, IUGS, International Union of Geological Sciences) 在第 11 次理事会常委会上换届选举产生了以荷兰地质学家 Ed de Mulder 博士为主席的新的 9 人执行委员会。意大利在与奥地利的激烈竞争中获胜,定于 2004 年在 Florence 主办第三十二届国际地质大会。

中国地质大学地球科学学院 王文魁 报道  
(2000-09-20)