

水在硅酸盐熔体中的溶解度及研究意义

孙 楠, 谢鸿森, 郭 捷, 乔业, 苏根利

(中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 水是岩浆中主要的挥发份, 而且其溶解作用强烈影响着熔体的物理和化学性质, 因此对水在硅酸盐熔体中溶解度及溶解机制的研究是非常重要的。近年来研究表明, 水在硅酸盐熔体中溶解度与压力、温度及熔体组分密切相关。具体而言, 压力升高可使水的溶解度增大, 而温度对溶解度的影响则与熔体组成有关。对于 Ab-Or-Q 体系, 在压力低于 400 MPa 时, 溶解度与温度呈反相关; 而在压力高于 500 MPa 时, 则呈现出正相关。但是, 温度对溶解度的影响要明显弱于压力的影响。至于水的溶解度与熔体组分的关系, 通过对碱金属组分的研究表明水的溶解度按 K, Na, Li 的次序而增加。此外, 根据碱金属组分对水在硅酸盐熔体中溶解度的影响对水的溶解机制进行了论述, 这与 Sykes 等通过分子轨道计算和拉曼、红外光谱研究得出的水在铝硅酸盐熔体中的溶解机理是一致的。

关键词: 水; 硅酸盐熔体; 溶解度; 溶解机制

中图分类号: P583 文献标识码: A 文章编号: 1005-2321(2000)01-0287-08

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^[1]。现已证实少量的溶解水能够明显地降低熔体的凝结点 and 岩石的熔点, 并强烈地影响岩浆结晶矿物相的相关性与矿物组成^[2-3]。此外, 水的溶解可使熔体的导电性和元素的扩散系数显著增大^[4-5], 并可影响熔体的粘度达 5 个数量级^[6, 7]。虽然熔体组分的偏摩尔体积变化不明显^[8], 但研究表明水的存在却降低了熔体和玻璃的密度^[9, 10]。因此对水在硅酸盐熔体中溶解度及溶解机制的研究一直为地质学家所重视。对硅酸盐熔体中水的行为的了解是与研究其实验和分析方法密切相关的。当前, 对水在熔体中溶解度的分析测试方法可大致分为 4 种^[11]: (1) 抽提法 (bulk extraction techniques); (2) 能量离子法 (energetic particle bombardment techniques); (3) 振动光谱法 (vibrational spectroscopic techniques); (4) 相平衡研究 (phase equilibrium studies)。其中, 方法 (1)、(2) 和 (4) 用于确定水在熔体中的总含量, 而方法 (3) 在研究水在熔体中溶解类型的丰度及结构作用是有效的。到目前为止, 通过对水在天然和合成硅酸盐熔体中溶解度的研究, 表明水的溶解度与压力、温度和熔体组分密切相关^[12-18]。

收稿日期: 1999-12-28; 修订日期: 2000-01-03

作者简介: 孙楠 (1970—), 男, 博士, 主要从事地球化学研究工作。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49772111)

1 水在熔体中的溶解度

1.1 压力对溶解度的影响

早期 Goranson^[19] 的研究表明水在熔体中的溶解度随压力升高而增大。通过对一大气压下熔体和玻璃中水的溶解度测试, 学者们进一步认为, 溶解度与水的压力或逸度的平方根呈线性关系

$$S(\text{H}_2\text{O}) \propto [p(\text{H}_2\text{O})]^{1/2}$$

此后, 在较大压力、温度范围内, 对水在天然和合成熔体中的溶解度进行了大量研究^[14, 16, 20~24]。尽管有的学者仍坚持“平方根”关系的正确性, 但是高压下的溶解度测试结果却表明, 水的溶解度与逸度的平方根之间并不存在线性关系^[12]。

Burnham 和 Davis^[25, 26] 根据对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的 $p - V - T$ 研究, 认为当水在熔体中的摩尔分数小于 0.5 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

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

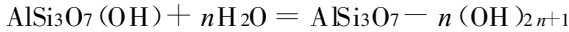
在此基础上, 并建立了水在熔体中的溶解机制模型:

(1) 当 $x(\text{H}_2\text{O}) < 0.5$ 时



此时, H^+ 置换 Na^+ 成为四面体配位 Al^{3+} 的平衡电荷。而且, $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ (T 代表 Al, Si) 键断裂形成一个 $\text{T}-\text{OH}^-$ 和一个为 Na^+ 平衡电荷的 TO^- 。

(2) 当 $x(\text{H}_2\text{O}) > 0.5$ 时



此时, $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ 联结发生氢化聚合作用。另外, 在该模型中并不存在以分子形式存在的水。

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(FIR)等的大量研究已证实, 熔体中不仅存在羟基, 同时也存在分子水^[27~35]。Stolper 和 Silver^[24, 36~39] 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, 认为当玻璃中水的质量分数小于 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 H_2O 共存于玻璃中, 而且分子水 H_2O 与羟基 OH^- 的比值随着含水量升高而快速增大。此外, 并提出了水在铝硅酸盐熔体中溶解的热力学机制:



其中, 式(1)表明了熔体中分子水、羟基和桥氧原子之间的平衡, 而式(2)表明了熔体中分子水与水蒸气之间的平衡。而且, 平衡常数 K_1 和 K_2 证明为压力、温度及组成的函数^[24, 36~43]。

在此基础上, Stolper 和 Silver 建立了含水硅酸盐熔体中羟基(OH^-)及分子水丰度的热力学模型:

$$x_{p, T}(\text{H}_2\text{O}) = x_{p_0, T_0}(\text{H}_2\text{O})f_{p, T}(\text{H}_2\text{O})/f_{p_0, T_0}(\text{H}_2\text{O})\exp \left[-V(\text{H}_2\text{O})(p - p_0)/(RT_0) + \int_0^T \Delta H_{T, p_0}(\text{H}_2\text{O})/(RT^2) dT \right] \quad (1)$$

$$-\ln [x(\text{OH})]^2/[x_{\text{mol}}(\text{H}_2\text{O})x(\text{O})] = A + Bx(\text{OH}) + Cx_{\text{mol}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

另外,并根据测试结果给出了一定熔体组成的溶解度计算参数。但是,他们的计算是假定硅酸盐玻璃中的 OH、H₂O 与熔体中的是一致的。然而近年来的研究证实淬火过程对 OH、H₂O 的含量是有影响的,在实际计算中应予以修正。

尽管 Stolper 等的模型给出了 H₂O 和 OH 的定量关系,但 Burnham 的结果却比其简单得多,并对含水熔体给出了活度-组成的近似关系,而且已具有热力学数据的基础及多组分体系相行为模式^[44, 45]。因此,如果在实际火山岩研究中被证明是有效的,那就没有理由放弃该简单的模式^[13]。

1.2 温度对溶解度的影响

一般认为水在熔体中的溶解度是随着温度升高而降低的^[12]。然而,近年来对水在钠长石及花岗质熔体中溶解度的研究却表明并非如此^[16, 46]。Holtz 等^[16]运用 KF 滴定法(karl-fischer titration)对合成的 Ab-Or-Q 组成在 50, 100, 200, 300, 400, 500 MPa 压力下水的溶解度进行了测试,发现在压力小于 400 MPa 时,水的溶解度与温度呈反相关;而当压力大于 500 MPa 时,水的溶解度与温度呈正相关,即溶解度随着温度升高而增大。进一步研究还表明:在 50, 100, 200 MPa 时, dw/dt (水的溶解度对温度的变化率)为 $-1.6 \times 10^{-3} \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 在 300 MPa 和 400 MPa 时, dw/dt 为 $-4 \times 10^{-4} \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 在 500 MPa 时, dw/dt 为 $+2.6 \times 10^{-3} \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。这表明压力越低(小于 400 MPa)和压力越高(大于 400 MPa)时,温度对溶解度的影响越明显。此外,研究还表明温度对水在硅酸盐熔体中溶解度的影响要明显弱于压力对其的影响^[12]。如 Holtz 等^[16]研究证实:在压力为 300 ~ 800 MPa 范围内, dw/dp 为 $12.7 \% \text{ GPa}^{-1}$, 这明显强于温度对溶解度的影响。

1.3 组分对溶解度的影响

近年来的研究表明:不论在低压下还是高压下,水的溶解度与熔体的组分密切相关^[12~18]。Mcmillan 等^[12]对水在熔体中的溶解度数据进行总结,认为水的溶解度随着硅含量的降低而升高。这与 Holtz 等^[24]的研究是一致的。至于熔体中铝含量对水的溶解度的影响,对 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 体系的研究^[47]表明,在 $x(\text{Na})/x(\text{Si})$ 比值一定时,溶解度随铝含量升高而减少。此外,对水在过铝花岗质熔体中溶解度的研究^[18]则证实:随着过量 Al₂O₃ 的加入,水的溶解度趋少,至 $x(\text{Al})/x(\text{Na}+\text{K})$ 比值约为 1 时达到最小值,之后随着 Al₂O₃ 含量的增加而升高。此外,熔体中碱金属含量的差异对水的溶解度也有影响。根据对水在简单花岗岩体系中溶解度的研究^[14, 16, 23],在 Q 含量一定时,溶解度随 Ab 含量升高而增大,随 Or 含量升高而降低。另外,在压力为 200 MPa 和温度为 1 040 °C 时,对水在 NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈, NaAlSi₃O₈-LiAlSi₃O₈ 及 KAlSi₃O₈-LiAlSi₃O₈ 体系中溶解度研究表明^[17],溶解度按以下次序增加 KAlSi₃O₈ (质量分数为 5.12%) < NaAlSi₃O₈ (质量分数为 6.03%) < LiAlSi₃O₈ (质量分数为 7.32%)。也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 K, Na, Li 的次序增加,即按离子强度 (Z/r^2) 的升高而升高 $Z/[r(\text{K})]^2 = 0.57$, $Z/[r(\text{Li})]^2 = 1.7$ 。

2 水-熔体反应机理

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(OH)和分子水(H₂O)两种形式存在,因而溶解度的差异实质上反映了熔体中OH⁻或H₂O富集程度的不同。

虽然无水玻璃光谱、衍射和热测量研究都表明钠长石和钾长石的结构非常相似^[48],但水在其中的溶解行为却存在很大差别。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K, Na或Li长石熔体中溶解度不同可能有两个原因^[23]: (1)OH⁻/H₂O种属形成与碱性原子不同; (2)分子水的差异结合。

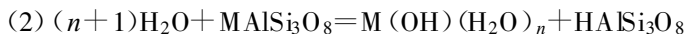
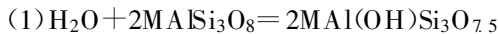
至于OH⁻/H₂O种属形成随组分而变化应是氧原子与水分子之间反应能力的不同所致。也就是说,由于作为电荷平衡离子(即碱金属离子)的性质差异,从而造成氧原子(桥氧)环境的变化,并反映到铝硅酸盐网络结构的稳定性上。通过研究,现已表明T—O—T网络联结的稳定性与桥氧和作为平衡电荷的碱金属离子间的键强密切相关^[23]。根据分子轨道计算及固溶体焓的研究,在 $x(\text{Al})/x(\text{Al}+\text{Si})$ 比值恒定时,T—O键的扰动性(可表达为T—O—T键角变小和T—O键长增大)与平衡离子的 Z/r^2 呈正相关关系,即扰动性按K→Na→Li次序增强^[49,50]。此外,对NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈体系中铝硅酸盐玻璃的EXAFS研究证明K—O键的键长(3.06×10^{-10} m)比Na—O键的(2.6×10^{-10} m)要长而场强要弱^[51],这表明了随着体系中Na含量的升高,M—O键得到增强而T—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^[52,53]。因此,在铝硅酸盐熔体中,按K, Na, Li的次序,T—O—T网络联结的稳定性减弱,也即其水化作用活性增强,而同时MAlO₂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Si—O—Si, Si—O—Al和Al—O—Al的相对丰度。根据分子轨道计算及固溶体热力学测定^[47],由于桥氧的极化作用,Al—O—Si应当比Si—O—Si和Al—O—Al更稳定。另外,观测还证实Al—O—Al联结与Si—O—Si和Si—O—Al相比,T—O键的键长大而T—O—T键角要小,Al—O键长 1.72×10^{-10} m, Si—O键长 1.63×10^{-10} m^[17]。这表明Al—O—Al键联结比Al—O—Si和Si—O—Si要弱,而更易与H₂O反应。

此外,在进行了温度效应修正后,对水在NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈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水含量有关^[17]。这表明水在钠长石熔体中溶解度比在钾长石熔体中溶解度高是由于OH⁻及H₂O含量的升高,而不能用OH⁻/H₂O形成差异来解释。

另一方面,铝硅酸盐熔体中水溶解度不同可能是由于分子水的差异结合所致。根据Pichavant等的观点^[23],铝硅酸盐熔体中的分子水将会围绕碱金属阳离子形成配位壳,即K(OH)(H₂O)_n, Na(OH)(H₂O)_n和Li(OH)(H₂O)_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穴体积的限制。由于K⁺的离子半径较大,而且K—O键长也大^[51],因而在相同温压条件下,K(OH)(H₂O)_n水合簇中水分子的最大数目应较低,从而造成了按K→Na→Li次序水在铝硅酸盐中溶解度依次升高。

通过以上论述可以得到水在铝硅酸盐熔体中的溶解机制:



这与 Sykes 等^[54-55] 通过分子轨道计算和拉曼、红外光谱对含水钠长石和钾长石玻璃研究, 而得出的水在其中的溶解机理是一致的。也即: (1) 在总水量(摩尔分数)低于 30% 时, 水分子与成网离子相互作用生成 Al—OH 和少量 Si—OH 键; (2) 在总水量(摩尔分数)高于 30% 时, 此时分子水是主要的溶解类型, 同时发生 H^+ 与 Na^+ 的置换作用成为平衡电荷并产生 NaOH 分子或水化的 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 复合体。

3 岩石学意义

水在硅酸盐熔体中溶解度的研究对于理解熔体的物理和化学性质具有重要意义。硅酸盐熔体的粘度与含水量密切相关, 因而在水饱和条件下, 富钠熔体的粘度较富钾熔体的要低。在岩浆作用过程中, 水饱和熔体主要发生在与残余岩浆相关的结晶史的晚期(如细晶岩堤), 而且该岩堤只有在熔体粘度相对较低时才会发生。通过上述溶解度论述, 可以看出富钠熔体更易形成岩堤, 而且这也与岩石学研究相一致^[56]。Pichavant^[23] 曾指出, 在 Ab—Or—Q 体系中水的溶解度对组分的依赖性表明, 在用于解释花岗岩的组成及形成时, 应对该体系的相关系予以重新考虑。目前, 在岩石学所应用的 Ab—Or—Q 体系液相关系是由 Tuttle 和 Bower^[57] 及 Luth^[58] 提出的。它们被表达为等压多温切面, 但未考虑含水量。显然, 在压力一定时, Ab—Or—Q 切面的液相面会随含水量差异而发生显著变化。此外, 在简单花岗岩体系中, 水的溶解度的组分依赖性对于理解结晶作用所导致的水饱和或二次沸腾是很有用的。另外, 微量元素的活度系数及在晶体—液体间的分配系数与熔体中含水量相关。随着熔体中含水量的增加, 元素的分配系数及扩散系数增大。据此可以解释碱性伟晶岩矿床中, 岩石中钠含量高于钾的现象。此外, 对 Ab—Or—Q 体系中水的溶解度的温度依赖性表明^[4], 在压力为 200 MPa 条件下, 温度从 1150 °C 降至 750 °C, 溶解度(质量分数)升高 0.6%。地壳中花岗岩形成于 850 °C 以下, 因此将水的溶解度的升高归于熔体的冷凝是可以忽略的, 重要因素而应是压力的减小。此外, 组分对水的溶解度的影响较温度的影响更重要, 尤其对富钠的熔体。

总之, 水是岩浆中最主要的挥发份, 并且其溶解强烈影响着熔体的物理及化学性质。对水在硅酸盐熔体中溶解度及溶解机制的研究将有助于认识岩浆性质, 解决与岩浆作用等有关的地质问题。

参考文献:

- [1] Burnham C W. The importance of volatile constituents[A] . Yoder H S, ed. *The Evolution of the Igneous Rocks: Fiftieth Anniversary Perspectives*[M] . 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 Inst Wash Yearb*, 1965, 56: 206~217.
- [3] Kushiro I, Yoder H S, Nishikawa M. Effect of water on the melting of enstatite[J] . *Geol Soc Amer Bull*, 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] Dingwell D B, Mysen B O. Effects of water on the viscosity of albite melt at high pressure: A preliminary investigation[J] . *Earth Planet Sci Lett*, 1985, 74: 266 ~ 274.
- [7] Schuke F, Behrens H, Holtz F, et al. The influence of H₂O on the viscosity of a haplogranitic melt[J] . *Amer Mineral*, 1996, 81: 1155 ~ 1165.
- [8] Lange R A. The effect of H₂O, CO₂ and F on the density and viscosity of silicate melts[J] . *Rev Mineral*, 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] . *Contrib Mineral Petrol*, 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] . *Amer Mineral*, 1994, 79: 1125 ~ 1134.
- [11] Ihinger P D, Hervig R L, Mcmillan P F. Analytical methods for volatiles in glasses[A] . Carroll M, Holloway J R eds. *Volatiles in Magmas*[C] . *Reviews in Mineralogy*, 1994, 30: 67 ~ 122.
- [12] Mcmillan P F, Holloway J R. Water solubility in aluminosilicate melts[J] . *Contrib Mineral Petrol*, 1987, 97: 320 ~ 332.
- [13] Mcmillan P F. Water solubility and speciation models[J] . *Rev Mineral*, 1994, 30: 131 ~ 156.
- [14] Holtz F, Behrens H, Dingwell D B et al. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbar[J] . *Chem Geol*, 1992, 96: 289 ~ 302.
- [15] Holtz F, Dingwell D B, Behrens H. Effects of F, B₂O₃, P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts[J] . *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 113: 492 ~ 501.
- [16] Holtz F, Behrens H, Dingwell D B et al. H₂O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure and temperature dependence[J] . *Amer Mineral*, 1995, 80: 94 ~ 108.
- [17] Romano C, Dingwell D B, Behrens H, et al. Compositional dependence of H₂O solubility along the joins NaAlSi₃O₈ - KAlSi₃O₈, NaAlSi₃O₈ - LiAlSi₃O₈ and KAlSi₃O₈ - LiAlSi₃O₈[J] . *Amer Mineral*, 1996, 81: 452 ~ 461.
- [18] Dingwell D B, Holtz F, Behrens H. The solubility of H₂O in peralkaline and peraluminous granitic melts[J] . *Amer Mineral*, 1997, 82: 434 ~ 437.
- [19] Goranson R W. The solubility of water in granitic magmas[J] . *Amer J Sci*, 1931, 22: 481 ~ 502.
- [20] Hamilton D L, Oxtoby S. Solubility of water in albite melt determined by the weight-loss method[J] . *J Geol*, 1986, 94: 626 ~ 630.
- [21] Mcmillan P F, Peraudeau G, Holloway J R, et al. Water solubility in a calcium aluminosilicate melt[J] . *Contrib Mineral Petrol*, 1986, 94: 178 ~ 182.
- [22] Pichavant M. Effects of B and H₂O on liquids phase relations in the haplogranite system at 1 kbar[J] . *Amer Mineral*, 1987, 72: 1056 ~ 1070.
- [23] Pichavant M, Holtz F, Mcmillan P F. Phase relations and compositional dependence of H₂O solubility in quartz-feldspar melts[J] . *Chem Geol*, 1992, 96: 303 ~ 319.
- [24] Silver L A, Ihinger P D, Stolper E M. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses[J] . *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104: 142 ~ 162.
- [25] Burnham C W, Davis N F. The role of H₂O in silicate melts I: *p - V - T* relations in the system NaAlSi₃O₈ - H₂O to 10 kilobars and 1 000 °C[J] . *Amer J Sci*, 1971, 270: 54 ~ 79.
- [26] Burnham C W, Davis N F. The role of H₂O in silicate melts II: Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi₃O₈ - H₂O to 10 kilobars 700 °C to 1 000 °C[J] . *Amer J Sci*, 1974, 274: 902 ~ 940.
- [27] Newman S, Stolper E M, Epstein S. Measurement of water in rhyolitic glasses; calibration of an infrared spectro-

- sopic technique[J]. *Amer Mineral*, 1986, 71: 1527~1541.
- [28] Silver L A, Stolper E M. Water in albitic glasses[J]. *J Petrol*, 1989, 30: 667~709.
- [29] Kohn S C, Dupree R, Smith M E. A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glass [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989a, 53: 2925~2935.
- [30] 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.
- [31] Kohn S C, Dupree R, Golam Mortuza M. The interaction between water and aluminosilicate magmas[J]. *Chem Geol* 1992, 96: 399~409.
- [32] Kummerlen J, Merwin L H, Sebald A, et al. Structural role of H₂O in sodium-silicate glasses from ²⁹Si and ¹H NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 6405~6410.
- [33] Keppler H, Shen A. Infrared spectroscopic of hydrous silicate melts to 1 000 °C and 10 kbar: Direction observation of H₂O speciation in a diamond-anvil cell[J]. *Amer Mineral* 1995, 80: 1335~1338.
- [34] Nowak M, Behrens H. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3445~3550.
- [35] Zotov N, Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses[J]. *Amer Mineral* 1998, 83: 823~834.
- [36] Stolper E. The speciation of water in silicate melts[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982a, 46: 2609~2620.
- [37] Stolper E. Water in silicate glass: an infrared spectroscopic study[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1982b, 81: 1~17.
- [38] Stolper E. The temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses[J]. *Amer Mineral*, 1989, 74: 1247~1257.
- [39] Silver L, Stolper E M. A thermodynamic model for hydrous silicate melts[J]. *J Geol*, 1985, 93: 161~177.
- [40] Zhang Y, Stolper E M, Wasserburg G J. Diffusion of water in rhyolitic glasses[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 441~156.
- [41] Romano C, Dingwell D B, Behrens H. The temperature dependence of the speciation of water in NaAlSi₃O₈ - KAlSi₃O₈ melts using fictive temperatures derived from synthetic fluid-inclusions[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 122: 1~10.
- [42] Zhang Y, Stolper E M, Ihinger P D. Kinetics of the reaction H₂O+O=2OH in rhyolitic and albitic glasses: Preliminary results[J]. *Amer Mineral*, 1995, 80: 593~612.,
- [43] Grzechnik A, Mcmillan P. Temperature dependence of the OH-absorption in SiO₂ glass and melt to 1 975 K[J]. *Amer Mineral* 1998, 83: 331~338.
- [44] Burnham C W, Nevasil H. Equilibrium properties of granite pegmatite magmas[J]. *Amer J Sci*, 1986, 71: 239~263.
- [45] Burnham C W. Development of the Burnham model for prediction of H₂O solubility in magmas[J]. *Rev Mineral*, 1994, 30: 123~129.
- [46] Paillat O, Elphick S C, Brown W L. The solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: a re-examination of Ab-H₂O phase relationships and critical behaviour at high pressure[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1992, 112: 490~500.
- [47] Oxtoby S, Hamilton D L. The discrete association of water with Na₂O and SiO₂ in NaAl silicate melts[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1978a, 66: 185~188.
- [48] Oestrike R, Wang-Hong Y, Kirpatrick R J, et al. High resolution ²³Na, ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2199~2209.
- [49] Geisinger K L, Gbiss G V, Navrotsky A. A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures[J]. *Phys Chem Minerals*, 1985, 11: 266~283.
- [50] 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]. *Phys Chem Minerals*, 1985, 11: 284~298.

- [51] Brown G E, Ponader C W, Waychunas G A, et al. EXAFS studies of cations environments in silicate melts and glasses[J] . *Chem Geol*, 1988, 70: 86.
- [52] Urbain G, Bottinga Y, Richet P. Viscosity of liquid silica silicates and aluminosilicate melts[J] . *Gœchim Cosmochim Acta*, 1982, 46: 1061 ~ 1072.
- [53] Deyoreo J J, Navrotsky A, Dingwell D B. Energetics of charge-coupled substitution $Si-Na/T$ in the glasses $SiO_2 - Na_2O_2$, $T = (T, Al, Fe, Ca B)$ [J] . *J Am Ceram Soc* 1990, 73: 2068 ~ 2072.
- [54] Sykes D, Kubicki J D. A model for H_2O solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations[J] . *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 1039 ~ 1052.
- [55] Sykes D, Sato R, Luth R W, et al. Water solubility mechanisms in $KAlSi_3O_8$ melts at high pressure[J] . *Gœchim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 3575 ~ 3584.
- [56] Nabelek P L, Russ-Nabelek C, Denson J. Petrologic and geochemical constrains on the petrogenesis of the proterozoic Harney Peak leucogranite, Black Hills, South Dakota, USA[J] . *Contrib Mineral Petrol*, 1992, 110: 173 ~ 191.
- [57] Tuttle O F, Bowen N L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$ [J] . *Geol Soc Am Mem*, 1958, 74: 1 ~ 154.
- [58] Luth W C, Jahns R H, Tuttle O F. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars[J] . *J Geophys Res*, 1964, 69: 759 ~ 773. .

THE SOLUBILITY OF WATER IN SILICATE MELT AND ITS SIGNIFICANCE

SUN Qiang, XIE Hong-sen, GUO Jie, DING Dong-ye, SU Gen-li

(*The Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

Abstract :Water is major volatile in magma and its dissolution can influence the physical and chemical properties of melt significantly. Therefore it is very important to study the solubility and solubility mechanism of water in silicate melt. Recent studies have shown that the solubility of water is closely related to pressure, temperature and melt components. In other words, the increase of pressure can enhance the solubility and the influence of temperature is related to melt components. As for the system of $Ab - Or - Q$, the correlation between temperature and solubility is negative when pressure being lower 400 MPa and the relation is positive while pressure is higher 500 MPa. And the influence of pressure is stronger than that of temperature. The solubility of water is also influenced by melt components. As for alkaline melts, the solubility increases in the order K, Na, Li . In addition, the solubility mechanism of water in silicate melts is also discussed on the basis of the influence of alkaline components on solubility of water. And this is accordance with Sykes' conclusion according to molecular orbital calculation and Raman, FTIR spectroscopy to research the solubility mechanism in aluminosilicate melts.

Key words :water ;silicate melt ;solubility ;solution mechanism