

# 硅酸盐熔体结构研究进展及意义<sup>\*</sup>

孙橧<sup>1,2</sup> 郑海飞<sup>1</sup> 谢鸿森<sup>2</sup> 郭捷<sup>2</sup> 秦业<sup>2</sup>

SUN Qiang<sup>1,2</sup>, ZHENG HaiFei<sup>1</sup>, XIE HongSen<sup>2</sup>, GUO Jie<sup>2</sup> and DING DongYe<sup>2</sup>

1. 北京大学地质系, 北京 100871; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

1. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2000-03-24收稿, 2001-01-13改回.

Sun Q, Zheng HF, Xie HS, Guo J and Ding DY. 2001. The advance in silicate structure research and its significance. *Acta Petrologica Sinica*, 17(2): 332-336

**Abstract** Recent studies have shown that the physical and chemical properties of magma are closely related to their melt structure, therefore it is important to research melt structure in order to understand geological problems related to magma. After simple introduction the advance in silicate structure research, the influences of components, temperature and pressure on melt structure are discussed in detail. In addition, the significance of research on melt structure is also discussed.

**Key words** Silicate, Melt structure, Component, Temperature, Pressure

**摘要** 近年来研究表明岩浆的物理及化学性质与其熔体结构密切相关,因此熔体结构的研究对于理解岩浆的性质及岩浆动力学等与岩浆作用相关的地质问题是非常重要的。本文概括介绍了熔体结构的研究进展,着重讨论了熔体组分、温度及压力对熔体结构的影响。此外,并对硅酸盐熔体结构的研究意义进行了论述。

**关键词** 硅酸盐熔体结构;组分;温度;压力

中图法分类号 P583, P584

岩浆熔体分子结构研究是现代地学基础理论的前沿课题之一(莫宣学,1985;莫宣学,1993)。硅酸盐熔体广泛存在于一系列与岩浆作用有关的地质过程中,由于在岩浆形成和演化过程中,岩浆的性质依赖于其熔体结构,因此高温高压下熔体结构的研究对于认识岩浆作用过程中熔体的物理和化学性质是必需的(Mysen, 1990, 1994, 1996),这也有助于解决岩浆作用的本质、岩浆动力学及地壳增生等地质问题。

最初,人们认为硅酸盐熔体是由游离氧化物理想混合而成(即简单氧化物理想模式),或者由游离的阴离子混合而成(即理想离子溶液模式)。目前比较公认的是聚合模式,也即硅酸盐熔体是由基本结构单位 T-O(T= Si, Al等)四面体通过桥氧联结成各种形状、大小、复杂程度不同的阴离子结构团的聚合体。

目前研究岩浆熔体结构的途径有三(王永强等,1999):

(1) 通过振动光谱(包括激光喇曼光谱和红外光谱)、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。

当前研究证实硅酸盐熔体中多种结构单元共存(Mysen, 1990, 1992)。根据四面体配位离子所占有的非桥氧数(NBO/T)可将熔体中分子聚合结构单元分成五种,即 Q<sup>4</sup>

\* 本文研究由国家自然科学基金(No. 49772111)资助。

第一作者简介:孙橧,男,1970年生,博士后,地球化学专业。

或  $\text{TO}_2(\text{NBO}/\text{T}= 0)$ , 其中  $Q$  上标为四面体配位离子连接的桥氧数),  $Q^3$  或  $\text{T}_2\text{O}_5(\text{NBO}/\text{T}= 1)$ ,  $Q^2$  或  $\text{TO}_3(\text{NBO}/\text{T}= 2)$ ,  $Q^1$  或  $\text{T}_2\text{O}_7(\text{NBO}/\text{T}= 3)$  及  $Q^0$  或  $\text{TO}_4(\text{NBO}/\text{T}= 4)$ , 而且并存在如下的离子平衡关系:

$$2Q^N = Q^{N-1} + Q^{N+1} \quad (1 \leq N \leq 4) \quad (1)$$

此外, 熔体中结构单元的类型及含量与熔体组分、温度和压力密切相关 (Mysen, 1990, 1992), 熔体成分、温度和压力的任何变化都伴随着熔体中分子结构的变化, 也必然导致岩浆熔体的物理和化学性质发生相应的变化 (朱永峰等, 1996), 因此, 对硅酸盐熔体结构进行全面深入的研究是十分必要的。

## 1 组分对熔体结构的影响

岩浆的物理和化学性质很大程度上依赖于其组分, 反过来组分的变化又控制着熔体结构 (Mysen, 1990)。在此过程中, 硅酸盐熔体的聚合程度发挥了重要作用。如从二元金属氧化物至天然复杂岩浆, 其摩尔体积、粘度等性质均随聚合程度的升高 (即  $\text{NBO}/\text{T}$  减小) 而增大 (Bottinga *et al.*, 1983)。

根据对硅酸盐熔体聚合程度的影响, 可将阳离子分为变网离子和成网离子。变网离子通常是一些碱及碱土金属离子, 如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。它们对熔体结构的最直接作用是破坏  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  键, 从而使桥氧转化为非桥氧。对硅酸盐熔体结构的研究表明, 变网离子对硅酸盐熔体结构的影响首先表现在数量方面。通过对二元碱金属硅酸盐玻璃的 NMR 研究发现 (Dupree, 1984; Grimmer, 1983), 碱金属离子浓度低于 30mol% 时, 熔体中以  $Q^4$  和  $Q^3$  结构单元为主; 浓度升高时 (30mol% <  $\text{R}_2\text{O}$  < 40mol%,  $R$  表示  $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ ), 以  $Q^3$  和  $Q^2$  为主; 当浓度高于 40mol% 时,  $Q^3$ 、 $Q^2$  和  $Q^1$  均占重要地位。这说明随着变网离子含量的升高, 熔体中桥氧数相对降低, 而非桥氧数量相对增高。此外, 变网离子的种类也影响着熔体结构及其性质。如随着离子的  $Z/r^2$  增大, 金属氧化物的混合热及粘度升高等 (Eliezer *et al.*, 1978)。根据 Mysen (Mysen, 1990, 1992, 1995) 对硅酸盐熔体结构的研究, 在  $\text{MO}_2-\text{SiO}_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 组成中,  $Q^2$ 、 $Q^3$  及  $Q^4$  结构单元共存, 并存在离子平衡关系:

$$2Q^3 = Q^2 + Q^4 \quad (2)$$

这与其他学者通过 NMR 和 Raman 光谱对硅酸盐熔体研究所得的结论是一致的 (Virgo *et al.*, 1980; Stebbins, 1987)。此外, 随着熔体中变网离子半径的减小 (即  $K < \text{Na} < \text{Li}$  次序), 摩尔分数  $X_{\text{TO}_2}$ 、 $X_{\text{TO}_3}$  的升高和  $X_{\text{T}_2\text{O}_5}$  的降低程度增强, 即反应 (2) 的右移程度增大。

在硅酸盐熔体中,  $\text{Al}$  和  $\text{Si}$  都是重要的成网离子 (Mysen, 1990), 而且熔体结构中的  $\text{T}-\text{O}$  键的性质受  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$  的影响 (Geisinger *et al.*, 1985)。但在四面体配位时,  $\text{Al}$  又不同于  $\text{Si}$ , 由于其需要平衡电荷的碱或碱土金属离子, 它们也影响着  $\text{T}-\text{O}$  键的性质 (Seifert *et al.*, 1982; Navrotsky *et*

*al.*, 1985; Courtial and Richet, 1993)。根据 Mysen (Mysen, 1990, 1992, 1994, 1995, 1996, 1999) 对硅酸盐熔体分子结构的喇曼光谱研究, 发现在不含铝的体系中,  $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$  结构共存, 而随着  $\text{Al}$  的加入, 在  $900\text{cm}^{-1}$  频率处出现一新峰, 并将其归为  $\text{T}-\text{O}$  的伸缩振动, 即  $Q^1(\text{NBO}/\text{T}= 3)$  的结构单元, 这与 Virgo (Virgo, 1980) 及 Sharma (Sharma, 1988) 对硅酸盐熔体的喇曼光谱观察是一致的。而且除反应 (2) 之外, 离子间还存在以下平衡关系:

$$2Q^2 = Q^+ + Q^3 \quad (3)$$

此外, 随着体系中铝含量的升高, 熔体结构单元的变化表现在频率及强度两方面。具体而言, 随着  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$  比值的升高,  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$  和  $Q^4$  结构单元频率降低, 而且  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^4$  结构单元强度 (摩尔分数) 增长,  $Q^3$  的则降低, 并认为这是由于  $\text{Al}$  代替  $\text{Si}$  进入四面体结构的结果。McMillan 等 (McMillan *et al.*, 1982) 通过喇曼光谱研究证实,  $K$  个  $\text{Al}$  ( $0 < K < 4$ ) 取代  $\text{Si}$  进入  $Q^N$  中应有如下平衡关系:

$$2Q^4(K\text{Al}) = Q^4[(K+1)\text{Al}] + Q^4[(K-1)\text{Al}] \quad (4)$$

具有极强化力的阳离子能使反应强烈向右进行, 使这类阳离子聚集在与  $Q^4[(K+1)\text{Al}]$  联接的  $\text{S}$  周围。此外, 在共存结构单元之间, 四面体配位  $\text{Al}^{3+}$  也并非随机分布 (Mysen *et al.*, 1981; Oestrike *et al.*, 1987)。但也并非晶体结构中  $\text{S}-\text{Al}$  严格相互置换所遵循的 loewenstein 铝排斥原则, 即一个铝被四个硅包围或反之。对于  $Q^4(K\text{Al})$  形成的几率  $P(K)$  及偏差  $\sigma^2$ , 在遵守铝排斥原则时, 分别为:

$$P(k) = 4! / [K!(4-K)! * R^{4-K} / R^4] \\ \sigma^2 = 4(R-1) / R^2 \quad (5)$$

而不存在铝排斥原则时, 应为:

$$P(k) = 4! / [K!(4-K)! * R^{4-K} / (R+1)^4] \\ \sigma^2 = 4R / (R+1)^2 \quad (6)$$

其中  $R = \text{Si}/\text{Al}$ ,  $K$  的期望值为  $K = 4 / (R+1)$

显然, 在遵循铝排斥原则时,  $R=1, \sigma^2=0$ ;  $R=2, \sigma^2=1$ ;  $R=3, \sigma^2=0.89$ ; 而在不遵循铝排斥原则时,  $R=1, \sigma^2=1$  对于  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃,  $R=3, \sigma^2=0.75$ , 这与遵循铝排斥原则的情况相近。这说明在铝硅酸盐熔体结构中  $\text{Al}-\text{Si}$  的分布基本上遵守铝排斥原则。

## 2 温度对熔体结构的影响

在进行硅酸盐熔体结构研究时, 一种途径是通过硅酸盐玻璃的测试进行的, 即将玻璃结构作为熔体的一种模型, 以避免对高温下熔体进行就位光谱实验所产生的困难。这是基于对硅酸盐玻璃和熔体所进行的若干喇曼、红外光谱对比研究的结果。尽管发现随着温度的升高光谱中有一些变化, 但从这些研究中得到的主要结论是硅酸盐玻璃及其相应熔体的振动光谱十分相似 (Priou and Arashi, 1980; Seifert *et al.*, 1981; Domine and Priou, 1983)。这导致了一个被广泛接受的认识, 即硅酸盐玻璃及其熔体的分子结构相似, 将室温

条件下玻璃的光谱研究得出的结构模型外推到高温熔体是有效的。

根据 Mcmillan 等 (Mcmillan *et al.*, 1992) 的研究, 观察到的“玻璃”与“熔体”光谱类似是由于: 一方面硅酸盐骨架相对于振动时标有很长的结构松弛时间, 硅酸盐“玻璃”和“熔体”对振动光谱实验总是显示出相同的无松弛响应; 另一方面是决定局部瞬间结构的势能最小, 至少对大多数硅酸盐体系来说, 无论在高温还是低温下它依然是相似的。

尽管玻璃及其相应熔体的光谱, 尤其是简单硅酸盐和铝硅酸盐的光谱一般类似, 表明在所研究的温度范围内局部结构未发生明显变化, 即可近似地认为存在同种类型的硅酸盐聚合物种属和配位环境。然而, 对光谱资料的详细研究表明, 随着温度的升高, 其光谱有重要变化。这种变化与在高于玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 时过冷熔体中发生的结构再平衡有关。

Seifert 等 (Seifert *et al.*, 1981) 测得组成为  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_5 \cdot 0.027 \text{NaAlO}_2$  的玻璃从室温至  $1100^\circ\text{C}$  的喇曼光谱。他们注意到, 由于玻璃  $Q^2$  结构单元的存在,  $945\text{cm}^{-1}$  处峰的强度相对于  $1050\text{cm}^{-1}$  ( $Q^3$  单元) 峰有微弱增大。这说明歧化反应即反应 (2), 随温度升高向右进行。另外, Mysen (Mysen, 1990) 进一步测定了该组成体系在高频喇曼谱带的相对峰强, 以种属形成反应的  $\ln K$  对高于玻璃转变温度 ( $T_g = 725\text{K}$ , 据 Stebbins (Stebbins, 1988) 的四个温度点的  $1/T$  作图, 表明反应 (2) 的焓变为  $35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而且这也与核磁共振结果相吻合。此外, 对  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  及有关组成的  $Q^3$  和  $Q^2$  结构单元峰强度所进行  $^{29}\text{Si}$  NMR 定量测定结果也得出相似的结论 (Brandriss and Stebbins, 1988; Stebbins, 1988)。

近年来研究认为, 在液相经过其玻璃转变温度冷却过程中, 发生了重要性质变化 (Richet and Bottinga, 1986; Richet and Neuville, 1992; Dingwell and Webb, 1990)。这包括运移性质 (扩散系数、粘度等) 及焓、热容等。Stebbins 等 (Stebbins *et al.*, 1983) 对透辉石、钠长石、钾长石和霞石进行了熔融热测定, 其值分别为 Di,  $33.0 \pm 0.5\text{kcal/mol}$  ( $T_g = 1665\text{K}$ ); Ab,  $15.0 \pm 0.5\text{kcal/mol}$  ( $T_g = 1373\text{K}$ ); Sa,  $13.8 \pm 1.0\text{kcal/mol}$  ( $T_g = 1473\text{K}$ ); Ne,  $11.7 \pm 0.5\text{kcal/mol}$  ( $T_g = 1750\text{K}$ )。而且, 玻化热 (heat of vitrification) 即  $H^T - H_S^T$  值均在玻璃转变温度处发生突变。因而, 在玻璃转变温度处的非连续变化受到重视, 并认为玻璃中记录着玻璃转变温度处结构 (Dingwell and Webb, 1990; Farnan and Stebbins, 1990a, b), 玻璃和熔体在结构上存在着差异。

当前随着分析测试技术的发展, 对高温下硅酸盐和铝硅酸盐熔体进行就位测定已成为现实, 并已开展了许多工作 (Farana and Stebbins, 1990a, b; Mcmillan *et al.*, 1992; Stebbins *et al.*, 1992; Poe *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1995; Neuville *et al.*, 1996)。根据 Mysen 等 (Mysen and Frantz, 1992, 1994; Mysen, 1995, 1996, 1999) 的研究, 不论在硅酸盐 ( $Q^2$ ,  $Q^3$  和  $Q^4$ ) 还是铝硅酸盐 ( $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  和  $Q^4$ ) 熔体中, 当高于玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 时, 随着温度升高,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  和  $Q^4$  结

构振动频率降低。如对于组成 (LS2) 95 ( $\text{SiO}_2 - 75.65\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 33.48\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - 21.74\%$ ) (Mysen, 1995), 当温度从  $434^\circ\text{C}$  升至  $1460^\circ\text{C}$  时,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  和  $Q^4$  的振动频率分别从  $884\text{cm}^{-1}$ ,  $941\text{cm}^{-1}$ ,  $1078\text{cm}^{-1}$ ,  $1159\text{cm}^{-1}$  减小至  $842\text{cm}^{-1}$ ,  $931\text{cm}^{-1}$ ,  $1053\text{cm}^{-1}$ ,  $1114\text{cm}^{-1}$ 。此外,  $Q^1$ ,  $Q^2$  及  $Q^4$  的摩尔分数与温度呈正的线性关系, 而  $Q^3$  的与温度呈负的线性关系, 也即升温可使反应 (2) 向右进行。

### 3 压力对熔体结构的影响

压力对熔体结构的影响也是地学界普遍关注的问题之一。由于许多岩浆作用是在压力大于一大气压的条件下发生的, 在那种情况下, 熔体的许多重要性质不同于一大气压下的情况。例如, 根据目前的粘度测试数据 (Neuville *et al.*, 1993), 许多硅酸盐或岩浆熔体的粘度随压力增大而减小, 这与以往有关液体粘度的理论相矛盾。此外, 晶体-液体的相平衡关系、微量元素的晶体-液体分配系数及阳离子扩散系数等性质也受压力的影响。

对  $\text{SiO}_2$  玻璃结构的研究表明, 高压条件下的  $\text{Si-O-Si}$  键角与常压下相比有所减小 (Sykes, 1993)。此外, 分子动力学计算结果表明, 在  $1500\text{K}$  温度下, 压力升高至  $0.5\text{GPa}$ , 则  $\text{SiO}_2$  玻璃的  $\text{Si-O-Si}$  键角减小  $3 \sim 4^\circ$ , 空洞体积缩小约  $15\%$ , 这可使  $\text{SiO}_2$  玻璃密度增大  $10\%$  以上。对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃的研究表明 (Sykes, 1993), 随压力升高, 喇曼光谱中低频区变窄且向高频方向移动约  $15 \sim 20\text{cm}^{-1}$ , 并有  $580\text{cm}^{-1}$  处的峰消失, 而高频区的喇曼峰向低频方向移动。这种特征在红外谱图上也得到了反映。如同  $\text{SO}_2$  玻璃, 这种变化与随压力增大,  $\text{T-O-T}$  键角减小的趋势想吻合。该结论也与对高压下  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃所进行的  $^{29}\text{Si}$  NMR 研究结果一致 (Stebbins and Sykes, 1990)。另外, 对  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃的研究也表明  $\text{T-O-T}$  键角随压力升高而减小。此外, Mysen (Mysen, 1990) 对  $\text{M}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 三元熔体压力从  $0.001\text{GPa}$  至  $3.0\text{GPa}$  的研究表明, 随压力升高  $Q^3$  结构单元的摩尔分数减小, 而  $Q^2$  和  $Q^4$  的摩尔分数增大, 即压力升高也可使反应 (2) 向右进行。

硅酸盐熔体中成网离子配位数随压力变化的研究也是当前热点之一。也许与硅酸盐熔体的  $\text{NBO}/\text{T}$  有关的性质 (密度和粘度) 经常随压力而发生强烈的变化, 因而使人们得出这样的观点, 即成网离子的配位数随压力增大而升高。Waff (1975) 曾推断压力的升高会导致八面体配位形式铝的出现。这曾被认为是对熔体密度、粘度以及液相线关系变化的最为可能的解释。由于对局部结构的灵敏性, 因而 MAS NMR 方法在研究 Si 和 Al 的配位数方面是非常有效的 (Stebbins, 1989)。Stebbins 和 Mcmillan (Stebbins and Mcmillan, 1989) 通过对  $1.9\text{GPa}$  高温淬火  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  玻璃的  $^{29}\text{Si}$  NMR 研究后认为, 有  $0.3\% \sim 0.5\%$  的  $\text{Si}^{4+}$  呈五次和六次配位存在。Xue 等 (Xue *et al.*, 1989) 运用相同的方法在

8. 0GPa下对成分相似的淬火玻璃进行了研究,认为 %~2% 的  $\text{Si}^{4+}$  呈八面体配位。另外, Stebbins等 (Stebbins *et al.*, 1992)还认为高压条件下  $\text{Si}$ 呈五次或(和)六次配位,随着压力的降低  $\text{Si}^{\text{V}}$ 消失,但  $\text{Si}^{\text{VI}}$ 仍存在,且其丰度随温度的升高而增大。此外,对于成网离子  $\text{Al}$ 的配位也进行了研究。对  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元熔体玻璃 MAS NMR的研究 (Poe *et al.*, 1992)表明,在熔体中  $\text{Al}$ 可呈四、五和六次配位形式存在。当玻璃中仅有 1.0mol% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,只可检测到四次配位的  $\text{Al}$ 存在,表明此时  $\text{Al}$ 全部进入  $\text{SiO}_2$ 玻璃的网络之中,随  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的升高,首先检测到五次配位的  $\text{Al}$ ,至最后出现呈六次配位形式存在的  $\text{Al}$ 。与此相反,对 8GPa 和 10GPa 压力下  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  淬火玻璃的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR谱的研究 (Sykes *et al.*, 1993)表明,  $\text{Al}$ 的四次配位峰较常压下略有加宽,而且更不对称,这可能是由于与四面体位变形相关的四极化效应或高配位数的  $\text{AlO}_n$ 基团的存在所致。但是谱峰并未发生偏移,另外也未发现由  $\text{Al}^{\text{V}}$  和  $\text{Al}^{\text{VI}}$ 产生的位于 35ppm 和 0ppm 特征峰的存在。这与高压下对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃所进行的  $^{27}\text{Al}$  NMR研究结果是一致的 (Stebbins and Sykes, 1990)。此外,在相同压力范围内,对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃的  $^{29}\text{Si}$  NMR测试也未发现高次配位  $\text{Si}$ 的存在 (Stebbins and Sykes, 1990)。这与 Xue 等 (Xue *et al.*, 1989, 1991)及 Stebbins 和 Memillan (Stebbins and Memillan, 1989)的结论是相矛盾的。由于当晶体和玻璃的配位差别很小时,它们的振动熵会十分相似 (Richet *et al.*, 1993),据此对硅酸盐玻璃中氧化物的偏摩尔相对熵进行了测定,并与晶体中氧化物的熵进行了对比,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的偏摩尔熵不依赖于组成,而且与晶体中四面体配位  $\text{Al}$ 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的熵系数相似。这表明  $\text{Al}$ 在硅酸盐玻璃中基本上为四面体配位,这与根据 EXAFS谱测定的结果是一致的 (McKeown, 1985a)。

#### 4 研究意义

硅酸盐熔体结构决定了岩浆的性质,并直接影响着熔浆-矿物固相的平衡及元素的分配系数等特性,从而控制着岩浆动力学等与岩浆作用相关的地质过程。因而,对硅酸盐熔体结构的研究具有重要意义。

研究表明硅酸盐熔体的性质很大程度上取决于熔体中全聚合结构单元(即  $\text{TO}_2$ )的丰度及桥键  $\text{T-O}$ 的强度,而它们又与熔体组分、温度和压力密切相关。对于铝硅酸盐熔体,由于  $\text{Al}$ 代替四面体配位的  $\text{Si}$ 可削弱  $\text{T-O}$ 键强,因而在  $\text{Al}$ 的替代未影响其它结构单元比例的熔体局部位置中, $\text{T-O}$ 键强减小将提高熔体的扩散系数、电导率及运移性质等,而且这种影响在电荷平衡离子的半径较小时更为显著。但是,天然岩浆是非全聚合的,都含有非桥氧,其  $\text{NBO/T}$ 值多分布于 0.05-1.0,少数超过 1.0 (Mysen, 1990, 1992)。在该熔体中,由于  $\text{Al}$ 倾向于进入三维网络结构单元 ( $\text{Q}^+$ ),因而可使熔体中  $\text{TO}_2$ 的含量升高,而且,这种作用明显受  $\text{Al}^{3+}$ 的电荷平衡

离子种类的影响。具体而言,电荷平衡离子半径越大,该作用越强,从而  $\text{TO}_2$ 的丰度越高。与  $\text{T-O}$ 键强变弱作用相反,三维网络结构单元含量的升高可降低熔体的扩散系数和流动性等。尽管  $\text{Al}$ 替代  $\text{Si}$ 可降低粘度,并提高扩散系数和电导率等,但同时  $\text{TO}_2$ 丰度的升高却起着相反的作用,而且随着熔体中碱金属离子半径的增大这种相反作用会更强。另外,硅酸盐熔体的压缩系数和热膨胀性也首先取决于熔体中  $\text{TO}_2$ 单元的含量 (Bockris and Kojonen, 1960)。在铝硅酸盐熔体中,由于  $\text{Al}^{3+}$ 的电荷平衡碱金属离子半径越大,可使熔体中  $\text{TO}_2$ 的含量越高。因此,在具有相同聚合程度和  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比值的铝硅酸盐熔体中,熔体的压缩系数和热膨胀性按碱金属组分类型  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ 的次序增长。这可以解释在  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 比值相似甚至霞石正常玄武岩的总体聚合程度 ( $\text{NBO/T}$ )略高于拉斑玄武岩时,霞石正常玄武岩的上述参数高于拉斑玄武岩的现象。由于与橄榄石拉斑玄武岩相比,碱性玄武岩中更多的  $\text{Al}$ 是以碱金属  $\text{Na}$ 和  $\text{K}$ 作为电荷平衡离子的。因而,碱性玄武岩中  $\text{TO}_2$ 结构单元的含量要相对高一些,这就使其压缩系数和热膨胀性相对要大。

总之,岩浆的性质取决于其熔体结构,而硅酸盐熔体结构与熔体组分、温度和压力密切相关。对熔体结构的研究将有助于深入理解岩浆的性质,并解决与岩浆作用相关的地质问题。

#### References

- Bockris JOM and Kojonen F. 1960. The compressibility of certain molten alkali silicates and borates. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 4493- 4497
- Bottinga Y, Richet P and Weill DF. 1983. Calculation of the density and thermal expansion coefficient of silicate liquids. *Bulletin Mineralogique*, 106 129- 138
- Brandriss ME and Stebbins JF. 1988. Effects of temperature on the structures of silicate liquids:  $^{29}\text{Si}$  NMR results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 2659- 2669
- Courtial P and Richet P. 1993. Heat capacity of magnesium aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 1267- 1276
- Dingwell D and Webb SL. 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*, 2 427- 449
- Domine F and Piriou B. 1983. Study of sodium silicate glasses and melt by infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Non-Crystal Solids*, 57 125- 130
- Eliezer N, Howald RA, Marinkovic M and Eliezer I. 1978. Vapor pressure measurements, thermodynamic parameters, phase diagram in the system potassium oxide-silicon oxide at high temperature. *Journal of Chemical Physics*, 82 1021- 1028
- Faman I and Stebbins JF. 1990a. A high temperature  $^{29}\text{Si}$  investigation of solid and molten silicates. *Journal of American Ceramic Society*, 112 32- 39
- Faman I and Stebbins JF. 1990b. Observation of slow atomic motions close to the glass transition using  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Non-Crystal Solids*, 124 371- 386
- Geisinger KL, Gibbs GV and Navrotsky A. 1985. A molecular orbital study of bond length and bond angle variations in framework structures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11 266- 283

- Grimmer AR, Von Lampe F, Tarmak M and Lippmaa E. 1983. Solid-state high resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR in Zonyite. *Chemical Physics Letters*, 97 185–187
- McKeown DA, Waychunas GA and Brown GE. 1985a. EXAFS study of the coordination environment of aluminium in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. *Journal of Non-Crystal Solids*, 74 349–371
- McMillan P, Pirouss B and Navrotsky A. 1982. A raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 2021–20237
- McMillan PF, Wolf GH and Poe BT. 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology*, 96 351–366
- Mysen BO, Virgo D and Kushiro I. 1981. The structural role of aluminum in ilicate melts: A raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *American Mineralogist*, 66 678–701
- Mysen BO. 1990. Effect of pressure, temperature and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerized alkali aluminosilicate melts and quenched melts. *Journal of Geophysical Research*, 95 15733–15744
- Mysen BO. 1990. Role of Al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *American Mineralogist*, 75 120–134
- Mysen BO. 1992. Peralkalinity Al=Si substitution and solubility mechanism of  $\text{H}_2\text{O}$  in aluminosilicate melts. *Journal of Petrology*, 33 347–375
- Mysen BO and Frantz JD. 1992. Raman spectroscopy of silicate melt at magmatic temperatures:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  binary compositions in the temperature range  $25^\circ\text{C}-1475^\circ\text{C}$ . *Chemical Geology*, 96 321–332
- Mysen BO and Frantz JD. 1994. Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures: In situ, high-temperature study of melts on the join  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2(\text{NaAl})_2\text{O}_5$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 1711–1733
- Mysen BO. 1995. Structural behavior of  $\text{Al}^{3+}$  in silicate melts: In situ, high temperature measurements as a function of bulk chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 455–474
- Mysen BO. 1996. Haploandesitic melts at magmatic temperatures: In situ, high-temperature structure and properties of melts along the join  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9-\text{K}_2(\text{KAl})_4\text{O}_9$  to  $1236^\circ\text{C}$  at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 3665–3685
- Mysen BO. 1999. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 95–112
- Navrotsky A, Geisinger KL, Mcmillan P and Gibbs GV. 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts— influences from molecular orbital calculations and implications for structure thermodynamics and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11 284–293
- Neuvill DR, Courtial P, Dingwell DB *et al.* 1993. Thermodynamics and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113 572–581
- Neuvill DR and Mysen BO. 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join  $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 1727–1737
- Oestrike R, Yang WH, Kirkpatrick RJ, Hervig R, Navrotsky A and Montez B. 1987. High resolution  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 2199–2210
- Pirouss B and Arashe H. 1980. Raman and infrared investigation of lead silicate glasses. *High Temp. Science*, 13 299–313
- Poe BT, Mcmillan PF, Austen AC *et al.* 1992. Al and Si coordination in  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses and liquids. *Chemical Geology*, 96 333–349
- Poe BT, Mcmillan PF, Cote B, Massiot D and Coutoures JP. 1994. Structure and dynamics in calcium aluminate liquids: High temperature  $^{27}\text{Al}$  NMR and raman spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 77 1832–1838
- Richet P and Bottinga Y. 1986. Thermodynamical properties of silicate glasses and liquids: A review. *Rev. Geophys*, 24 1–26
- Richet P and Neuvill DR. 1992. Thermodynamics of silicate melts: Configurational properties. *Adv. Phys. Geochem.*, 10 132–161
- Richet P, Robie RA and Hemingway BS. 1993. Entropy and structure of silicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 2751–2766
- Serfeit FA, Mysen BO and Virgo D. 1981. Structural similarity between glasses and melts relevant to petrological processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 1879–1884
- Seifert FA, Mysen BO and Virgo D. 1982. Three-dimensional network structure in the system  $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{SiO}_2-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *American Mineralogist*, 67 696–711
- Sharma SK, Yoder HS and Matson DW. 1988. Raman study of some melilites in crystalline and glassy states. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 1961–1967
- Stebbins JF and Carmichael ISE. 1983. The high temperature liquid and glass heat contents and the heats of fusion of diopside, albite, sandine and nepheline. *American Mineralogist*, 68 717–730
- Stebbins JF. 1987. Identification of multiple structural species in silicate glasses by  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Nature*, 330 465–467
- Stebbins JF. 1988. Effects of composition and temperature on silicate glass structure and dynamics:  $^{29}\text{Si}$  nmr results. *Journal of Non-Crystal Solids*, 106 359–369
- Stebbins JF and Mcmillan PF. 1989. Five- and six-coordinated Si in  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  glasses from 1.9GPa and  $1200^\circ\text{C}$ . *American Mineralogist*, 74 965–968
- Stebbins JF and Sykes D. 1990. The structure of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  liquid at high pressure: New constraints from NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 75 943–946
- Stebbins JF, Farn I and Xue A. 1992. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A review from NMR spectroscopy. *Chemical Geology*, 96 371–385
- Sykes D, Poe BT, Mcmillan PF, Luth RW and Sato RK. 1993. A spectroscopic investigation of anhydrous  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  glasses quenched from high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 1753–1759
- Virgo O, Mysen BO and Kushiro I. 1980. Anionic constitution of silicate melts quenched at 1atm from Raman Spectroscopy. Implications for the structure of igneous melts. *Science*, 208 1371–1373
- Wang I, Cooney IF and Shema SK. 1995. In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 1571–1577
- Xue X, Stebbins JF, Kanzaki M and Tronnes R. 1989. Silicon coordination and speciation changes in a silicate liquid at high pressure. *Science*, 245 962–964
- Xue X, Stebbins JF, Kanzaki M, Mcmillan PF and Poe BT. 1991. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12GPa: NMR, Raman and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76 8–26

#### 附中文参考文献

- 莫宣学. 1985. 岩浆熔体结构. *地质科技情报*, 1985, 4 21–23
- 莫宣学. 1993. *当代地质科学前沿*. 北京: 中国地质大学出版社, 270–273
- 王永强, 张招崇, 徐培苍, 刘民武. 1999. 硅酸盐熔体结构的研究进展和问题. *地球科学进展*, 14 168–171
- 朱永峰, 张传清. 1996. *硅酸盐熔体结构学*. 北京: 地质出版社