

水在钠长石熔体中溶解类型的实验研究

孙 楷^{1,2}, 郑海飞¹, 谢鸿森², 郭 捷²

(1. 北京大学地质系地球化学教研室, 北京 100871;

2. 中国科学院地球化学研究所深部物质实验室, 贵州贵阳 550002)

摘要: 根据对含水钠长石玻璃的 FTIR 光谱研究, 认为水在钠长石熔体中同时以 OH^- 和 H_2O 形式存在, 这分别对应于 FTIR 光谱中的 4500cm^{-1} 及 5200cm^{-1} 谱峰。此外, 研究表明在溶解初期水主要以 OH^- 存在于熔体中, 随着熔体中水含量的升高, H_2O 分子则成为主要的溶解类型。而且, 水的溶解类型变化与熔体粘度变化特征是一致的。

关键词: 水; 钠长石玻璃; 溶解类型

中图分类号: P583 文献标识码: A

1 引 言

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, 并强烈地影响岩浆的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电导率和元素的扩散系数显著增大^[4], 并可影响熔体的粘度达 5 个数量级^[5,6]。虽然熔体组分的偏摩尔体积变化不明显^[7], 但研究表明水的存在降低了熔体和玻璃的密度^[8,9]。因此对水在硅酸盐熔体中溶解机理的研究一直为地质学家所重视。

钠长石是霏细岩的主要组分, 因而其常被视为天然岩浆体系的简单模型^[10,11]。而且, 它的熔点较低(一大气压下干体系的熔点 1118°C), 即使在含少量水的情况下也易淬火成为洁净不含气泡的玻璃^[12], 是研究水-熔体相互作用的理想材料。然而, 虽然进行了大量研究, 但对水在铝硅酸盐熔体中的反应机理仍知之甚少, 还未建立令学者们普遍接受的模式^[13]。

2 实验样品和方法

在进行硅酸盐熔体结构研究时, 一种途径是通过对硅酸盐熔体玻璃的测试研究进行的, 即将玻璃结构作为熔体的一种模型, 认为将室温条件下玻璃光谱研究得出的结构模型外推到高温熔体是有效的。这是基于对硅酸盐玻璃和熔体所进行的若干 Raman、FTIR 光谱对比研究的结果^[14,15]。尽管近年来的研究发现, 随着温度的升高光谱中有一些变化^[16,17], 然而对含水硅酸盐玻璃的研究仍然为理解水在熔体中的溶解机理提供了强有力的证据^[18]。

实验所用样品系合成钠长石玻璃粉末, 其化学成分(质量分数)为 SiO_2 (70.00%), Al_2O_3 (18.30%), Na_2O (10.52%)。这是通过将当量化学试剂 Al_2O_3 、 Na_2CO_3 和 SiO_2 在研钵中混合均

收稿日期: 2001-01-02; 修回日期: 2001-02-21

作者简介: 孙 楷(1970—), 男, 博士后。

匀并研磨至 200 目以下,在硅钼炉中加热至 1500℃,恒温 6h,然后快速淬火而成的。实验用水系去离子水。实验中样品的含水量是根据差重法而确定的。在 Startorius 万分电子天平上(精度为 1/10000g),分别得出实验前的 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 m_{Sample} 及 $m_{\text{TOT}}(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Sample}})$ 。若实验前后样品管装置($m_{\text{TOT}} + m_{\text{Capsule}}$)相差不大(小于 0.01g),则可认为实验过程中未发生泄露。从样品管(Pt 管)中取出样品,放入烤箱中在 100℃ 条件下烘烤 2h,以去除样品上的吸附水。然后得出实验后的样品重量 m'_{TOT} ,则样品中的水含量为 $w_{\text{H}_2\text{O}} = [m_{\text{H}_2\text{O}} - (m_{\text{TOT}} - m'_{\text{TOT}})] / [m_{\text{H}_2\text{O}} - (m_{\text{TOT}} - m'_{\text{TOT}}) + m_{\text{Capsule}}]$ 。

实验是在中国科学院地球化学研究所深部物质实验室的 YJ-3000t 紧装式六面顶高压装置上进行的,样品组装方法如图 1 所示。传压介质为叶蜡石立方体(32mm × 32mm × 32mm),样品室由在实验温度、压力范围内稳定的石墨管制成。样品管系实验条件下性质稳定的 Pt 管,其内径为 7mm,长 10mm。加热器为长 16mm 的石墨管,而且在石墨的两端为中间装有叶蜡石堵头的导电

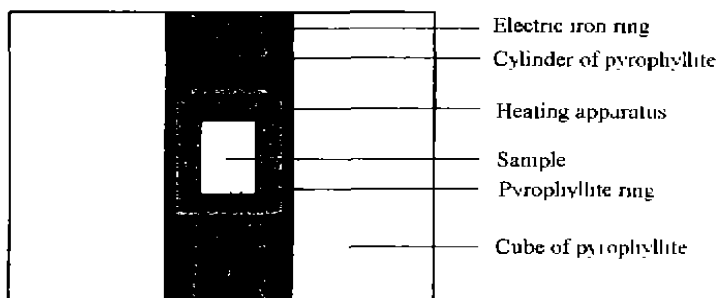


图 1 样品组装示意图

Fig. 1 Conceptual diagram of sample assembly

钢环。为使加热器和样品室之间绝缘,将样品室放入叶蜡石管内。此外,为了消除实验过程中叶蜡石脱水对实验体系的影响,叶蜡石立方体焙烧至 650℃,而叶蜡石堵头及叶蜡石管则焙烧至 800℃。实验过程中,首先升至 1GPa,在恒压条件下半小时内加热至 1300℃,恒定 6h,然后在压力恒定条件下,快速淬火,然后卸压。实验的压力误差为 $\pm 0.01\text{GPa}$,温度用 PtRh₁₀-Pt 热电偶测定,误差为 $\pm 5^\circ\text{C}$,实验的淬火速率估计为 200 ~ 300℃/s。

3 FTIR 光谱及解释

FTIR 光谱测试是在 Nicolet750 系统上进行的,其光源为白光,狭缝为 50,分光器为 CaF₂,探测器 PbSe,镜速为 0.9494。光谱测试是在薄片上进行的,图 2 为 FTIR 光谱(4000 ~ 6000cm⁻¹)测试结果。可以看出,与无水钠长石玻璃相比,在含水样品的红外光谱中存在以下变化特征:(1) 在 4500cm⁻¹附近出现一谱峰,其强度随水含量升高而增强;(2) 在 5200cm⁻¹附近出现一谱峰,其强度随水含量升高而增强。

该无水钠长石玻璃的 FTIR 光谱与对含水流纹岩^[19]及二氧化硅玻璃^[20]所进行的 FTIR 光谱研究是相似的。此外,当前研究认为 FTIR 光谱中的 4500cm⁻¹应系 X—O—H 联合伸缩振动模式(X 为阳离子)的结果,而 5200cm⁻¹峰则是由分子水的混合弯曲-伸缩振动模式引起的^[8,16-21]。这表明在含水钠长石玻璃中同时存在 OH⁻ 和 H₂O,而且这也得到¹H NMR 研究的证实^[8,22-24]。

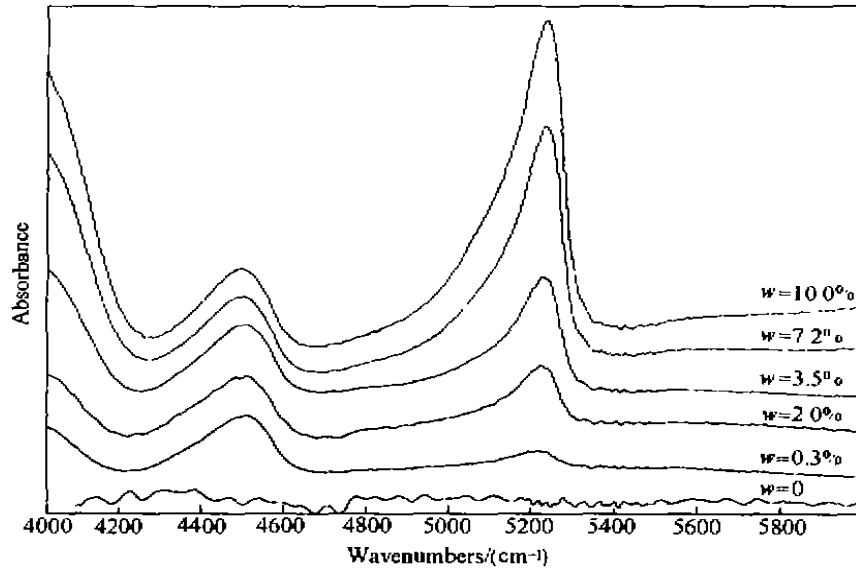


图2 含水钠长石玻璃 FTIR 光谱

Fig.2 The infrared spectrum of the hydrous albite glasses

4 讨论与结论

根据含水钠长石玻璃的 FTIR 光谱($4000 \sim 6000\text{cm}^{-1}$)研究结果表明,水在钠长石熔体中以 OH^- 和 H_2O 两种溶解类型存在。表 1 示出含水钠长石玻璃 FTIR 光谱 4500cm^{-1} 及 5200cm^{-1} 谱峰特征与水含量的关系。

表 1 含水钠长石玻璃 FTIR 光谱($4000 \sim 6000\text{cm}^{-1}$)中 4500cm^{-1} 及 5200cm^{-1} 谱峰特征Table 1 Characters of 4500cm^{-1} and 5200cm^{-1} in hydrous albite glass FTIR spectra($4000 \sim 6000\text{cm}^{-1}$)

Sample	w_{water} (%)	4500cm^{-1} $I_{4500}/(I_{4500} + I_{5200})$	w_{OH^-} (%)	5200cm^{-1} $I_{5200}/(I_{4500} + I_{5200})$	$w_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)
No.1	0.0		0.0		0.0
No.2	0.3	4498	0.69	5216	0.093
No.3	2.0	4507	0.45	5218	1.1
No.4	3.5	4487	0.42	5216	2.03
No.5	7.2	4490	0.14	5218	6.192
No.6	10.0	4489	0.17	5218	8.3

根据 Newman 等^[21]对含水流纹质熔体 FTIR 光谱的研究,认为 4500cm^{-1} 及 5200cm^{-1} 谱峰与水的溶解类型含量存在如下关系

$$w = [(M)(I)]/[(\rho)(d)(\epsilon)] \quad (1)$$

其中, w 表示含量(质量分数, %), M 表示水的摩尔质量(18.01), I 表示吸收强度(无量纲单

位), ρ 表示密度(g/L), d 表示测试的薄片厚度(cm), ϵ 表示摩尔吸收系数(L/(mol·cm))。若 a 用单位 cm^{-1} 表示, 则摩尔吸收系数的单位用 L/(mol·cm²) 表示。

根据公式(1), 含水钠长石玻璃中的 OH⁻ 及 H₂O 可根据下列公式计算

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = [(M)(I)_{\text{H}_2\text{O}}]/[(\rho)(d)(\epsilon)] \quad (2)$$

$$w_{\text{OH}^-} = [(M)(I)_{\text{OH}^-}]/[(\rho)(d)(\epsilon)] \quad (3)$$

此外, 考虑到水在钠长石熔体中以 OH⁻ 及 H₂O 两种溶解类型存在, 则

$$w_{\text{TOT}} = w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

因此, 结合式(2)、式(3)以及式(4)可以得出

$$w_{\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{TOT}} = I_{\text{H}_2\text{O}}/(I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{OH}^-}) \quad (5)$$

$$w_{\text{OH}^-}/w_{\text{TOT}} = I_{\text{OH}^-}/(I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{OH}^-}) \quad (6)$$

从而可以得到含水钠长石玻璃中 OH⁻ 及 H₂O 的相对含量。另外, 结合据差重法所测得的水含量, 可以进一步得出含水钠长石玻璃中 OH⁻ 及 H₂O 的具体含量。图 3 为含水钠长石玻璃中 OH⁻ 及 H₂O 的含量与水的总含量的关系。可以看出, 水以 OH⁻ 和 H₂O 共存于钠长石熔体中, 并且其含量均随着水含量的升高而增高。在溶解初期(水含量较低时), 水主要以 OH⁻ 形式存在, 随着水含量的升高, 分子水 H₂O 逐渐成为主要的溶解类型。

此外, 研究表明钠长石熔体的粘度与水含量密切相关^[6,25,26], 即水的溶解降低了钠长石熔体的粘度, 而且在含水量较低时, 熔体粘度降低明显, 随着水含量的升高, 粘度减小的趋势减弱。如 1000℃ 不含水的钠长石熔体粘度 ($\lg \eta$) 为 9.1dPa·s, 含水量为 4.5% 时粘度降至

4.82dPa·s, 而水含量为 6.9% 时熔体粘度为 3.7dPa·s。另外, 对含水花岗质熔体粘度的研究也得出相同的结论^[5]。我们认为熔体粘度的变化与水在熔体中的溶解类型是密切相关的, 在溶解初期水与钠长石熔体中桥氧反应生成 OH⁻, 发生解聚作用降低了熔体的聚合程度, 从而造成熔体粘度的明显降低, 而随着水含量的升高, H₂O 逐渐成为主要的溶解类型, 熔体的解聚作用降低, 因而粘度减小趋势减弱。

参考文献:

- [1] Burnham C W. The Importance of Volatile Constituents [M]. 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.

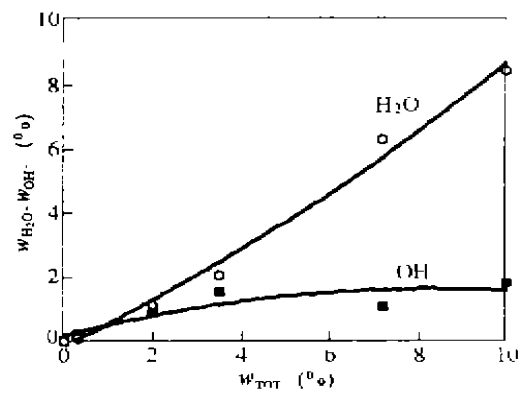


图 3 含水钠长石玻璃中 OH⁻ (■)、H₂O (○) 含量与水含量的关系。(实线系二次多项式拟合曲线)
Fig. 3 The solid lines represent a least-squares fitting of the relation between OH⁻ and H₂O contents and total water contents in hydrous albite glasses

- [3] Kushiro I, Yoder H S, Nishikawa M. Effect of Water on the Melting of Enstatite [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1968, 79(12): 1685 - 1692.
- [4] Watson E B. The Effect of Water on Cesium Diffusion in Molten Granite [J]. *EOS*, 1979, 60: 402.
- [5] Schulze F, Behrens H, Holtz F, et al. The Influence of H₂O on the Viscosity of a Haplogranitic Melt [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(10): 1155 - 1165.
- [6] Dingwell D B. Melt Viscosities in the System NaAlSi₃O₈-H₂O-F₂O [J]. *Geochemical Society Special Publication*, 1987, 1: 423 - 433.
- [7] Lange R A. The Effect of H₂O, CO₂ and F on the Density and Viscosity of Silicate Melts [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1994, 30: 331 - 370.
- [8] 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.
- [9] 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(11): 1125 - 1134.
- [10] 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 1000°C [J]. *American Journal of Science*, 1974, 274: 902 - 940.
- [11] Burnham C W. Water and Magmas, a Mixing Model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39(8): 1077 - 1084.
- [12] 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*, 1989, 53(11): 2925 - 2935.
- [13] Memillan P F. Water Solubility and Speciation Models [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1994, 30: 131 - 156.
- [14] Serfeit F A, Mysen B O, Virgo D. Structural Similarity between Glasses and Melts Relevant to Petrological Processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(10): 1879 - 1884.
- [15] Domine F, Priou B. Study of Sodium Silicate Glasses and Melt by Infrared Reflectance Spectroscopy [J]. *Journal of Non-Crystal Solids*, 1983, 57: 125 - 130.
- [16] Nowak M, Behrens H. The Speciation of Water in Haplogranitic Glasses and Melts Determined by in Situ-IR Spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(16): 3445 - 3450.
- [17] Shen A, Keppler H. Infrared Spectroscopy of Hydrous Silicate Melts to 1000°C and 10kbar; Direct Observation of H₂O Speciation in a Diamond-Anvil Cell [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(12): 1335 - 1338.
- [18] Zotov N, Keppler H. The Influence of Water on the Structure of Hydrous Sodium Tetrasilicate Glasses [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(8): 823 - 834.
- [19] Keppler H, et al. High-Temperature FTIR Spectra of H₂O in Rhyolite Melt to 1300°C [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(12): 1324 - 1327.
- [20] Grzechnik A, Memillan P. Temperature Dependence of the OH⁻ Absorption in SiO₂ Glass and Melt to 1975K [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(3): 331 - 338.
- [21] Newman S, Stolper E M, Epstein S. Measurement of Water in Rhyolitic Glasses: Calibration of an Infrared Spectroscopic Technique [J]. *American Mineralogist*, 1986, 71(12): 1527 - 1541.
- [22] Kohn S C, Dupree R, Smith M E. Proton Environments and Hydrogen-Bonding in Hydrous Silicate Glasses from Proton NMR [J]. *Nature*, 1989, 337: 539 - 541.
- [23] Kohn S C, Dupree R, Golam Mortuza M. The Interaction between Water and Aluminosilicate Magmas [J]. *Chemical Geology*, 1992, 96(3): 399 - 409.
- [24] Kohn S C, Smith M E, Dirken F J, et al. Sodium Environments in Dry and Hydrous Albite Glasses: Improved ²³Na Solid State NMR Data and Their Implications for Water Dissolution Mechanisms [J]. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta, 1998, 62(1): 79 - 87.
- [25] Urbain G, Bottinga Y, Richet P. Viscosity of Liquid Silica, Silicates and Alumino-Silicates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(6): 1061 - 1072.
- [26] Persikov E S, Zharikov V A, Bukhtiyarov P G, et al. The Effects of Volatiles on the Properties of Magmatic Melts [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1990, 2(5): 621 - 642.

STUDY ON SOLUBILITY SPECIATIONS OF WATER IN ALBITE MELTS

SUN Qiang^{1,2}, ZHENG Hai-fei¹, XIE Hong-sen², GUO Jie²

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

2. *The Institute of Geochemistry, China Science Academy, Guiyang 550002, China*)

Abstract: On the basis of FTIR spectroscopy study on hydrous albite glasses, it is concluded that water dissolves into melts as OH^- and H_2O simultaneously and these are accordance with 4500cm^{-1} and 5200cm^{-1} in FTIR spectra respectively. In addition, studies also indicate that OH^- is dominant in the early solubility and H_2O becomes important with higher water contents. And the change of water solubility speciation in melts is agreement with the character of hydrous melt.

Key words: water; albite glasses; solubility speciation