シリケートメルト中の水の拡散

Water diffusion in silicate melts

奥村 聡 (Satoshi OKUMURA)^{*,**}

Water diffusion in silicate melts is a controlling factor of magma ascent process in volcanic eruption, because it dominates the rates of bubble nucleation and growth in magmas and the decrease of water contents by water diffusion causes drastic changes in the physical properties of silicate melts (viscosity and density). This paper reviews experimental studies for water diffusion in rhyolitic to basaltic melts and glasses. In rhyolitic and dacitic melts (polymerized silicate melts), water mainly dissolves as hydroxyl group (OH) and molecular water (H₂O), but only H₂O is considered as the mobile species. The H₂O diffusivities in rhyolite and dacite increase with water contents and temperature. The mechanism of water diffusion in andesite to basalt (depolymerized silicate melts) is still unclear, but some studies presented the data of total water (OH + H₂O) diffusivities in andesite and basalt by assuming the diffusion of one component water. Those data show that the diffusivity of total water increases with melt depolymerization (from rhyolite to basalt) at high temperatures (e.g., > 1400 °C at 0.7 wt% water), but the magnitude relation inverts at the lower temperatures due to the difference of temperature dependences of total water diffusivity in rhyolite to basalt. Recently, a few studies explored the compositional dependence of total water diffusivity and expressed the total water diffusivity as a function of the SiO₂ content or the NBO/T value. To test and develop those models, additional experimental data are needed in the future studies, and the developed comprehensive model for water diffusion in silicate melts and glasses will make a significant contribution to understanding of volcanic eruptions.

Keywords: Water diffusion, Silicate melt, Volcanic eruption

1. はじめに

火山噴火が軽石などを噴出する爆発的な噴火になるか、溶岩流・溶岩ドームを噴出する比較的穏やかな噴火になるかは現在の火山学における重要な研究課題の一つである。このような噴火様式（爆発性・マグマ噴出率・総噴出量・継続時間・周期性など）の多様性を生ずる原因を解明するためには、マグマが火道（マグマ溜まりと地表をつなぐマグマの通り道）内を上昇し、地表へ噴出するまでの上昇プロセスを理解する必要がある（Fig. 1）。特に、水はマグマ中の主要な揮発性成分であり、その役割を定量化することが欠かせない。マグマだまりにおいて、シリケートメルトには数 wt% の水が溶解していて、マグマが火道内を上昇し減圧されると、メルトに溶解していた水は気泡として析出する。メルトの脱水に伴う気泡形成は、マグマのバルク密度を下げるため、マグマを地表へ噴出させる駆動力とな

る。一方で、形成された気泡が火道壁やマグマヘッド（火道最上部の表面）まで連結して、内部のガス成分がマグマの外部へ逃げる（ここではマグマの脱ガスと呼ぶ）で気泡率が下がると、マグマのバルク密度は増加し、上昇の駆動力が弱められる（Fig. 1）（例えば Jaupart and Allègre, 1991）。また噴火のダイナミクスを議論するうえで欠かせないマグマの物性（粘性や密度）は、含水量に強く依存する（例えば Hess and Dingwell, 1996; Ochs and Lange, 1999）。火山噴火のメカニズムと多様性の原因を解明するためには、このような素過程一つ一つについて、定量的な理解を積み重ねていく必要がある。

シリケートメルトの脱水に伴い形成される気泡の数密度や気泡の成長率は、メルト中の水の拡散係数に支配される（例えば, Sparks *et al.*, 1994; Toramaru, 1995; Yamada *et al.*, 2005）。そして、拡散係数の違いは火山噴火の多様性を生み出す一つの原因と考えられている。例えば、物理モデ

（平成 18 年 1 月 10 日受付，平成 18 年 4 月 3 日受理）

* 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻，〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

** 現所属：東北大学大学院理学研究科地学専攻，〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

* Department of Earth and Space Science, Osaka University, Machikaneyama-cho 1-1, Toyonaka-si, Osaka 560-0043, Japan

** Present address: Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8578, Japan

Email: sokumura@mail.tains.tohoku.ac.jp

Fig. 1. Schematic view of volcanic eruption. With ascending in a volcanic conduit, hydrous magmas are decompressed and the melts dehydrate due to the decrease in water solubility. The exsolved water forms bubbles in magmas, and the rates of bubble nucleation and growth are controlled by water diffusion in the melts. Because the bulk density of magmas decreases with the formation of bubbles, the magma ascent is accelerated and sometimes fragmented, resulting in explosive eruptions. On the other hand, the permeable degassing in the networks formed by bubble coalescence increases the bulk density of magmas, which results in effusive eruptions.

ルを基にした Mason *et al.* (2006) の研究は、拡散係数が小さいと継続時間の短い噴火強度・規模の小さな噴火となると予測している。これは、拡散係数が小さいと気泡の成長が遅くなることでマグマの上昇速度が小さくなり、さらにマグマの破碎条件に達しにくくなるためである。また、拡散係数と火山噴出物の含水量測定結果から、マグマ上昇の時間スケールや脱ガス過程についての議論なども行われている。例えば、Anderson *et al.* (2005) は、火山噴出物のガラス部分に残存する揮発性成分のプロファイルを測定し、拡散時間からマグマ上昇の速度を見積もっている。このように、シリケートメルト中の水の拡散メカニズムを理解し拡散係数を実験的に決定することは、火山噴火の多様性の原因を解明するために必要不可欠である。本稿では、シリケートメルト中の水の化学状態について解説した後に、これまでに行われている実験的研究の結果をもとに玄武岩～流紋岩質メルト中の水の拡散について概説する。

II. シリケートメルト中の水の状態

シリケートメルト中の水は、主に水酸基および分子水（これ以降、それぞれ OH および H_2O とし、OH と H_2O をあわせたものを一成分の水と呼ぶ）として溶解している（例えば、Stolper, 1982; Nowak and Behrens, 1995; Ihinger *et al.*, 1999; Behrens and Nowak, 2003）。水とシリケートメルトの反応は、

と表すことができる（例えば、Zhang, 1999）。ここで、 H_2O (vapor) は流体中の H_2O 、O はシリケートメルト構造内の酸素、M は網目形成イオン (Si や Al など) や網目修飾イオン (Na など) を表す。反応 (1) は流体とメルト中の水の不均一反応、反応 (2) はシリケートメルトとメルト中の水の均一反応を表す。シリケートメルトに溶解した H_2O は、メルトネットワーク構造の隙間に存在し、水素結合によりクラスター化している可能性が報告されている（例えば Schaller and Sebal, 1995）。そして、 H_2O がメルト中の網目形成イオンや網目修飾イオンと反応することで OH を形成する。

多成分系のシリケートメルト中において、 $Si \cdot OH$ や $Na \cdot OH$ などの OH の化学種状態は、シリケートメルトの化学組成や重合度に依存することが報告されている（例えば、Kohn *et al.*, 1989; Zotov and Keppler, 1998; Schmidt *et al.*, 2000; Xu and Kanzaki, 2004）。網目修飾イオンが少なく重合度の高い流紋岩質組成のシリケートメルト中では、OH は主に網目形成イオンと結合する（例えば、 $Si \cdot OH$ ）。この場合、水が加えられることによりネットワーク構造が切断されるため、メルトの粘性は下がる。一方で、網目修飾イオンが多く、重合度の低いシリケートメルト中では、OH は網目修飾イオンにも結合する。この場合、ネットワーク構造を破壊していた網目修飾イオンが OH と結合することで、シリケートメルトの重合度が増加し、その結果メルト粘性が増加する可能性がある（Xu and Kanzaki, 2004）。

シリケートメルト中の OH と H_2O の量比は、全含水量 ($OH + H_2O$) や温度に強く依存する（例えば、Stolper, 1982, 1989）。Figure 2 に流紋岩質メルト中の OH および H_2O 量と

Fig. 2. OH and H₂O contents in rhyolitic melts as a function of total water contents at K ($[\text{OH}]^2/[\text{H}_2\text{O}][\text{O}] = 0.55$) which is corresponding to the value at 800 °C (Nowak and Behrens, 2001). OH is the dominant water species at low water contents, and the fraction of H₂O increases with total water contents.

全含水量の関係を示す。Figure 2 に示されるように、水は低全含水量において主に OH として溶解する。一方で、全含水量が増加するにつれて、H₂O として溶解する水の割合が増加する。また Figure 3 には、反応 (2) の平衡定数 K ($= [\text{OH}]^2/[\text{H}_2\text{O}][\text{O}]$) と温度の関係を示す。ここに示されるように、平衡定数 K は高温ほど大きくなる。これは、ある全含水量で比較すると、高温ほど OH 量が増加し H₂O 量が減少することを意味する。

以上のように、水がシリケイトメルトに OH と H₂O として溶解し、それらの量比が全含水量や温度に依存することは、シリケイトメルト中の水の拡散やシリケイトメルトに対する水の溶解のメカニズムを理解する上で重要である。また、水がどのような化学種として溶解しているのか明らかにしていくことは、メルトの物性(粘性や密度)を定量化する上でも重要であろう。

III. シリケイトメルト中の水の拡散

水を含むシリケイトメルトが減圧され水に飽和すると、溶解していた水が気泡核を形成する。さらに減圧されると、気泡への水の拡散と減圧に伴う膨張により気泡は成長する。気泡数密度や気泡成長率は水の拡散係数に強く依存するので(例えば、Toramaru, 1995; Liu and Zhang, 2000; Yamada *et al.*, 2005)、マグマの発泡現象を定量的に理解し、モデル化するためには拡散係数を決定する必要がある。ここでは、シリケイトメルト中の水の拡散メカニズムと拡散係数についての実験的研究について紹介する。

既に紹介したように、シリケイトメルトには OH と H₂O として水が溶解している。そのため、シリケイトメルト中の水の移動メカニズムとしては、OH と H₂O の拡散、そして水とシリケイトメルトの反応 (2) を考慮する必要がある。しかし、水を見かけ上“一成分”として取り扱い、実効的な水の拡散係数を決定することも可能である。シリ

Fig. 3. Temperature dependence of OH and H₂O contents in rhyolitic melts and glasses measured by Nowak and Behrens (2001) and Okumura (Unpublished data). K increases with temperature, which means that the OH content increases and the H₂O content decreases with temperature at a given total water content.

ケイトメルト中の水の拡散については、流紋岩組成のメルトについて詳細に調べられているので、ここではまず流紋岩質メルト中の水の拡散に関して解説し、次に他の化学組成を持つシリケイトメルト(玄武岩、安山岩、デイサイトなど)中の水の拡散係数を比較する。

1. 流紋岩メルト中の水の拡散

流紋岩質メルト中の水の拡散については、火山噴火に対応する広い温度と圧力、含水量範囲で多くの実験的研究が行われている(例えば、Delaney and Karsten, 1981; Karsten *et al.*, 1982; Zhang *et al.*, 1991a; Nowak and Behrens, 1997; Zhang and Behrens, 2000; Okumura and Nakashima, 2004)。Zhang *et al.* (1991a) は、1.8 wt% 以下の含水量の流紋岩質メルトの脱水実験を 400 ~ 550 °C の温度範囲で行い、赤外分光法を用いて OH と H₂O の拡散プロファイルを測定した。そして、OH と H₂O の拡散を考慮した拡散方程式 (Wassergburg, 1988; Zhang *et al.*, 1991b) と反応 (2) を組み合わせることで、実験結果から OH と H₂O の拡散係数を決定した。決定された OH の拡散係数 (D_{OH}) は、H₂O の拡散係数 ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) に比べて無視できるほど小さい。この結果をもとに、Zhang *et al.* (1991a) は、流紋岩質メルト中の水の移動メカニズムが反応 (2) を伴う H₂O の拡散であることを提案した。この水の移動メカニズムでは、OH の濃度プロファイルは OH の拡散ではなく、H₂O の拡散に伴い反応 (2) が進行することにより形成される。

Zhang and Behrens (2000) は、幅広い含水量、温度、圧力で実験を行った。そして、Zhang *et al.* (1991a) の結果をもとに拡散する化学種として H₂O のみを仮定し、H₂O の拡散と反応 (2) を組み合わせることで $D_{\text{H}_2\text{O}}$ を決定した。この結果から、低含水量では $D_{\text{H}_2\text{O}}$ の含水量依存性は弱い、高含水量になると含水量の増加に伴い $D_{\text{H}_2\text{O}}$ は増加することが明らかにされた。 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ の含水量依存性のメカニズムと

Fig. 4. Diffusivity of H₂O molecule, CO₂ molecule and Sulfur in rhyolitic melt. Data sources: H₂O in rhyolitic melt with 0 and 5 wt% total water at 100 MPa (Zhang and Behrens, 2000), CO₂ in water poor rhyolitic melt (< 0.5 wt%) at 100 MPa (Behrens *et al.*, 2000) and Sulfur in dry rhyolitic melt at 100 to 200 MPa (Baker and Rutherford, 1996).

Fig. 5. Total water diffusivity in rhyolitic to basaltic melts and glasses at 0.7 wt% water. The solid lines represent the diffusivities calculated from the results of Okumura and Nakashima (2006) (Basalt¹, Andesite³, Dacite⁵), Zhang and Stolper (1991) (Basalt²), Behrens *et al.* (2004) (Andesite⁴, Dacite⁷), Liu *et al.* (2004) (Dacite⁶) and Zhang and Behrens (2000) (Rhyolite⁸).

Fig. 6. (a) Pre-exponential factor D_f and (b) activation energy E_a in Arrhenius relation for water diffusion at 0.7 wt% total water as a function of the ratio of non-bridging oxygen to tetrahedrally coordinated cation (NBO/T). D_f and E_a are calculated from the results of Zhang and Behrens (2000) for rhyolite and Okumura and Nakashima (2006) for dacite to basalt, respectively. Both D_f and E_a increase with NBO/T. "Reprinted from Chemical Geology, Satoshi Okumura and Satoru Nakashima, Water diffusion in basaltic to dacitic glasses, Copyright (2005), with permission from Elsevier".

して、シリケートメルトへ溶解した OH によりメルトのネットワーク構造が変化することが原因の一つ (Behrens and Nowak, 1997) だと提案されているが、十分に解明されるには至っていない。

上記に紹介した研究においては、OH と H₂O の存在およびそれらとメルトの反応が考慮されている。しかし、過去に報告されている多くの研究では、水を見かけ上、一成分として取り扱っている (例えば, Delaney and Karsten, 1981; Karsten *et al.*, 1982; Nowak and Behrens, 1997)。それらの研究は、全含水量の拡散プロファイルから一成分としての水の拡散係数 (D_{water}) を決定している。この場合、反応 (2) の効果は、拡散係数の濃度依存性として組み込まれる。この D_{water} は、 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ と反応 (2) で決まる OH と H₂O の濃度から $D_{\text{water}} = D_{\text{H}_2\text{O}}(d[\text{H}_2\text{O}]/d[\text{water}])$ と表現される (例えば Zhang, 1999)。[H₂O]/[water] は含水量に依存するため (Fig. 2)、この関係式より D_{water} が含水量に依存することを表現できる。そして、反応 (2) が平衡状態であれば、 $d[\text{H}_2\text{O}]/d[\text{water}]$ を計算できるため $D_{\text{H}_2\text{O}}$ を D_{water} から決定できる。つまり、経験的に示された一成分の水の拡散係数は、H₂O の拡散と反応 (2) を用いて書き直すことができる (Zhang *et al.* 1991a; Doremus, 2000)。

マグマ中の他の揮発性成分 (二酸化炭素や硫黄など) も水と同様に、幾つかの異なる化学種状態でメルトに溶解している。そのため、移動メカニズムとして反応を伴う拡散が考えられる。例えば、二酸化炭素は CO₂ 分子と網目形成・修飾イオンに結合した CO₃²⁻、硫黄は主に網目形成・修飾イオンに結合した S²⁻ と SO₄²⁻ としてシリケートメルトに溶解していて、流紋岩質メルト中では CO₂ 分子と S²⁻ イオンが主に拡散する化学種である (例えば Baker and Rutherford, 1996; Nowak *et al.*, 2004)。ここで、流紋岩質メ

Fig. 7. Total water diffusivity in silicate melts and glasses with 0.7 wt% total water at 500 and 1300 °C as a function of (a) SiO_2 content and (b) NBO/T. Dotted and solid lines represent the diffusivity at 500 and 1300 °C, which were calculated based on the model of Behrens *et al.* (2004) for SiO_2 content and that of Okumura and Nakashima (2006) for NBO/T. Symbols represent the data of total water diffusivity in rhyolitic to basaltic melts and glasses: open square from Zhang and Stolper (1991), solid square from Zhang and Behrens (2000), open diamond from Liu *et al.* (2004), solid diamond from Behrens *et al.* (2004), and cross from Okumura and Nakashima (2006).

ルト中の水の拡散係数は、二酸化炭素と硫黄の拡散係数に比べて大きいことが知られている (Fig. 4)。これは、 H_2O 分子のサイズ (半径 1.37 Å; Zhang and Xu, 1995) が CO_2 分子 (長軸 5 Å; Wood and Nassau, 1967) や S^{2-} イオン (半径 1.84 Å; Shannon, 1976) のサイズに比べて小さく、また S^{2-} に比べると H_2O 分子の方が電荷の影響が小さいためだと考えられる。このような拡散係数の違いは、マグマの上昇速度によってはメルトに溶解する揮発性成分の分別作用として働く可能性がある。すなわち、上昇速度が速い場合には水だけが溶解度則に沿って析出し他の成分は過飽和となり、遅い場合には他の揮発性成分も平衡に析出することが予想される。

2. 玄武岩～流紋岩メルト中の水の拡散

多成分系シリケートメルト中の水の拡散係数を表す総合的なモデルを構築し、定式化することは、様々な化学組成のマグマ中の気泡核形成・成長などをモデル化する上で不可欠である。ここでは、これまでに報告されている玄武岩～流紋岩質メルト中における一成分としての水の拡散係数を比較し、拡散係数の化学組成依存性を説明するモデルを紹介する。

これまでに報告されているのは、主に玄武岩 (Zhang and Stolper, 1991; Okumura and Nakashima, 2006)、安山岩 (Behrens *et al.*, 2004; Okumura and Nakashima, 2006)、デイサイト (Behrens *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2004; Okumura and Nakashima, 2006) と、既に紹介した流紋岩組成を持つシリケートメルト中の水の拡散係数などである。これまでの研究により、玄武岩とデイサイト質メルト中の水の拡散メカニズムについては、流紋岩質メルト中の拡散メカニズムと同じである可能性 (H_2O の拡散と反応 2) が示唆されている (Zhang and Stolper, 1991; Liu *et al.*, 2004)。Figure 5 に玄

武岩、安山岩、デイサイト、流紋岩質メルトまたはガラス中の水の拡散係数をまとめる。一成分の水の拡散係数は含水量依存性があるため、ここでは含水量が 0.7 wt% での拡散係数を示す。1400 °C より高温では、玄武岩、安山岩、デイサイト、流紋岩と珪長質なメルト中ほど水の拡散係数は小さい。しかし、拡散係数の温度依存性が組成により異なるため、1400 °C 付近より低温ではこの関係は成立しない。例えば、700 °C より低温では流紋岩質メルト中の水の拡散係数が最も大きくなる。

上述のように、近年になり多様な化学組成のシリケートメルト中の水の拡散係数が報告され始めている。その結果から、拡散係数のシリケートメルトの化学組成依存性を定量化・定式化する研究が行われている。Behrens *et al.* (2004) はこれまでに報告されている拡散係数 (安山岩～流紋岩組成) を SiO_2 量の関数として定式化した。また、Okumura and Nakashima (2006) は、拡散係数をアレニウスプロットして決定した指数前因子 D_f と活性化エネルギー E_a がメルトの重合度 [NBO/T: 4 配位網目形成イオン (T) 数に対する非架橋酸素 (NBO) 数] の増加につれて増加することを示し (Fig. 6)、 D_f と NBO/T、 E_a と NBO/T およびアレニウスの関係式を利用して、シリケートメルト中の水の拡散係数を NBO/T を使い表した。Figure 7 にこれまでに報告されている拡散係数と SiO_2 量および NBO/T の関係と、Behrens *et al.* (2004) と Okumura and Nakashima (2006) のモデルから予測される拡散係数を示す。1300 °C での拡散係数は、玄武岩からデイサイト組成では SiO_2 量の増加および NBO/T の減少に伴い小さくなるが、デイサイトから流紋岩組成ではあまり変化しない。一方、500 °C では玄武岩から安山岩組成へと SiO_2 量が増加 (NBO/T の減少) するに伴い拡散係数は一度小さくなり、さらに SiO_2 量が増

加すると拡散係数は増大する。Figure 7aにおいて, Behrens *et al.* (2004) のモデルは安山岩 ~ 流紋岩質メルト中の拡散係数データをもとにしているため, 玄武岩質メルトへ外挿すると大きな誤差を生じることが明らかである。

上記のように, シリケイトメルト中の水の拡散係数の化学組成依存性を表すモデルが近年になって提案され始めている。しかし, 安山岩質メルト中の水の拡散係数の含水量依存性が他の化学組成を持つシリケイトメルト中の拡散係数の含水量依存性に比べて弱いこと (Behrens *et al.*, 2004; Okumura and Nakashima, 2006) や, 鉄の酸化還元反応による水素の拡散の効果 ($2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$) など, シリケイトメルト中の水の拡散メカニズムについては未だ不明な点がある。また, 提案されているモデルをテストするために, さらに多様な化学組成のシリケイトメルトに対して拡散係数を決定することも必要とされる。これらの不明な点を明らかにしていくことが, 多様な化学組成を持つシリケイトメルト中の水の拡散係数を表す総合的なモデルを構築し, 定式化する上で重要であろう。

謝 辞 東北大学の中村美千彦博士には, 小論を発表する機会を与えて頂き, また原稿に対して有益なコメントを頂き感謝します。大阪大学の横山正博士には原稿に対して有益なコメントを頂き感謝します。

引用文献

- Anderson, A.T., Liu, Y. and Wilson, C.J. (2005): Magma ascent rates using melt pockets in phenocrysts. *EosTrans. AGU*, 86 (52), Fall Meet. Suppl., Abstract V21E-0671.
- Baker, L.L. and Rutherford, M.J. (1996): Sulfur diffusion in rhyolite melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 335-344.
- Behrens, H. and Nowak, M. (1997): The mechanisms of water diffusion in polymerized silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **126**, 377-385.
- Behrens, H. and Nowak, M. (2003): Quantification of H_2O speciation in silicate glasses and melts by IR spectroscopy in situ versus quench techniques. *Phase trans.*, **76**, 45-61.
- Behrens, H., Tamic, N., Zhang, Y. and Holtz, F. (2000): Diffusion of volatiles in rhyolitic melts: comparison of CO_2 , Ar and molecular H_2O . *Eur. J. Mineral. Beih.*, **12**, 10.
- Behrens, H., Zhang, Y. and Xu, Z. (2004): H_2O diffusion in dacitic and andesitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 5139-5150.
- Delaney, J.R. and Karsten, J.L. (1981): Ion microprobe studies of water in silicate melts. concentration-dependent water diffusion in obsidian. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **52**, 191-202.
- Doremus, R.H. (2000): Diffusion of water in rhyolitic glass: diffusion-reaction model. *J. Non-Cryst. Solids*, **261**, 101-107.
- Hess, K.-U. and Dingwell, D.B. (1996): Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non-Arrhenian model. *Amer. Mineral.*, **81**, 1297-1300.
- Ihinger, P.D., Zhang, Y. and Stolper, E.M. (1999): The speciation of dissolved water in rhyolitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3567-3578.
- Jaupart, C. and Allègre, C.J. (1991): Gas content, eruption rate and instabilities of eruption regime in silicic volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **102**, 413-429.
- Karsten, J.L., Holloway, J.R. and Delaney, J.R. (1982): Ion microprobe studies of water in silicate melts: temperature-dependent water diffusion in obsidian. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 420-428.
- Kohn, S., Dupree, R. and Smith, M.E. (1989): A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2925-2935.
- Liu, Y. and Zhang, Y. (2000): Bubble growth in rhyolitic melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **181**, 251-264.
- Liu, Y., Zhang, Y. and Behrens, H. (2004): H_2O diffusion in dacitic melts. *Chem. Geol.*, **209**, 327-340.
- Mason, R.M., Starostin, A.B., Melnik, O.E. and Sparks, R.S.J. (2006): From Vulcanian explosions to sustained explosive eruptions: the role of diffusive mass transfer in conduit flow dynamics. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, in press.
- Nowak, M. and Behrens, H. (1995): The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared microspectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3445-3450.
- Nowak, M. and Behrens, H. (1997): An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **126**, 365-376.
- Nowak, M. and Behrens, H. (2001): Water in rhyolitic magmas: getting a grip on a slippery problem. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 515-522.
- Nowak, M., Schreen, D. and Spickenbom, K. (2004): Argon and CO_2 on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO_2 speciation and diffusion model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 5127-5138.
- Ochs, F.A. and Lange, R.A. (1999): The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, **283**, 1314-1317.
- Okumura, S. and Nakashima, S. (2004): Water diffusivity in rhyolitic glasses as determined by in situ IR spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, **31**, 183-189.
- Okumura, S. and Nakashima, S. (2006): Water diffusion in basaltic to dacitic glasses. *Chem. Geol.*, **227**, 70-82.
- Schaller, T. and Sebald, A. (1995): One- and two-dimensional ^1H magic-angle spinning experiments on hydrous silicate glasses. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **5**, 89-102.
- Schmidt, B.C., Riemer, T., Kohn, S., Behrens, H. and Dupree, R. (2000): Different water solubility mechanisms in hydrous glasses along the quartz-albite join. Evidence from NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 513-526.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Sparks, R.S.J., Barclay, J., Jaupart, C., Mader, H.M. and Phillips, J.C. (1994): Physical aspects of magma degassing I. Experimental and theoretical constraints on vesiculation. In Volatiles in Magmas (Carroll M.R. and Holloway J.R. Eds.). *Rev. Mineral.*, **30**, 413-445.
- Stolper, E.M. (1982): Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **81**, 1-17.
- Stolper, E.M. (1989): Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *Amer. Mineral.*, **74**, 1247-1257.
- Toramaru, A. (1995): Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas. *J. Geophys. Res.*, **100**, 1913-1931.
- Wasserburg, G.J. (1988): Diffusion of water in silicate melts. *J. Geol.*, **96**, 363-367.
- Wood, D.L. and Nassau, K. (1967): Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2220-2228.

- Xue, X. and Kanzaki, M. (2004): Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 5027-5057.
- Yamada, K., Tanaka, H., Nakazawa, K. and Emori, H. (2005): A new theory of bubble formation in magma. *J. Geophys. Res.*, **110**, B02203, doi:10.1029/2004JB003113.
- Zhang, Y. (1999): H_2O in rhyolitic glasses and melts: measurement, speciation, solubility, and diffusion. *Rev. Geophys.*, **37**, 493-516.
- Zhang, Y. and Behrens, H. (2000): H_2O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chem. Geol.*, **169**, 243-262.
- Zhang, Y. and Stolper, E.M. (1991): Water diffusion in a basaltic melt. *Nature*, **351**, 306-309.
- Zhang, Y., Stolper, E.M. and Wasserburg, G.J. (1991a): Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 441-456.
- Zhang, Y., Stolper, E.M. and Wasserburg, G.J. (1991b): Diffusion of a multi-species component and its role in oxygen and water transport in silicates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 228-240.
- Zhang, Y. and Xu, Z. (1995): Atomic radii of noble gas elements in condensed phases. *Amer. Mineral.*, **80**, 670-675.
- Zotov, N. and Keppler, H. (1998): The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Amer. Mineral.*, **83**, 823-834.