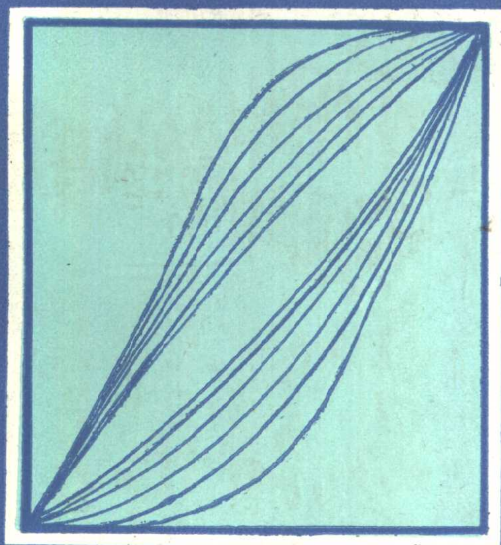


矿物温度计和 矿物压力计

张儒瑗 从柏林 编著



地质出版社

矿物温度计和矿物压力计

张 儒 璠 编著
从 柏 林

地质出版社

矿物温度计和矿物压力计

张儒瑗 编著
从柏林

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：马志先

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

开本：850×1168¹/₃₂·印张：9¹/₈·字数：234,000
1983年3月北京第一版·1983年3月北京第一次印刷
印数：1—2,631册·定价：2.00元
统一书号：15038·新910

序

如果说“板块构造”是地球科学上的一场“革命”，那末这场革命的支柱之一就是现代岩石学。近二十年来，由于实验技术和测试手段的不断革新，岩理学以及化学岩石学等领域的研究取得了巨大的进展，使岩石学这门古老的学科为之一新。矿物地质温度计和压力计的建立及其在地质学中的应用，从一个侧面反映了这种进展。它的主要基础是实验岩石学和热力学。矿物地质温度计和压力计虽在本世纪初就早具端倪，如测定出某些矿物的形成温度界限，同素异形体造岩矿物的转变点，以及某些同素异形矿物、固溶体矿物、共结系矿物和其他矿物集合体在不同压力条件下的平衡条件或稳定程度的热力学资料，但直到五十年代初期才走向实验的和理论的发展阶段，其中大多数是在近十年来建立的。最初的矿物地质温度计和压力计的实验基础比较薄弱，只能定性地估测温度和压力。随着新技术引进地质学，许多复杂体系的平衡反应可在实验室模拟。另外，对固溶体热力学的研究日益深入，可用的热力学数据愈来愈丰富。它们为建立更多更精确的矿物地质温度计、压力计打下了良好的基础，使它从定性地估测温度、压力，发展到半定量地估测温度和压力。至今，已有向定量方向发展的趋势。除此，矿物地质温度计、压力计的种类和应用范围也大大增加。现在建立的矿物地质温度计，压力计不仅利用主要元素在共存矿物对之间的分配关系，而且也利用微量元素和同元素在共存矿物对之间的分配关系；既利用晶间平衡理论，也利用晶内平衡理论，使其理论基础愈来愈扎实，精度愈来愈高。

矿物地质温度计、压力计可用来估测岩石形成的温度、压力（包括总压，各挥发份的分压）条件。通过这种估测可对：1. 岩浆演化的物理环境及热史，2. 变质作用的温度、压力及古地热梯度，3. 地幔岩的组成和分布（从火山岩深源捕虏体成分及形

成温压的测定获得)等重大地质问题提供宝贵的信息。因此,矿物地质温度计和压力计的研究及其应用是岩理学研究中的新潮流之一,并已引起地质界的重视。

本书共分六章,包括三方面的内容:1.矿物地质温度计、压力计的热力学基础,2.矿物地质温度计、地质压力计及其应用,3.矿物相平衡条件的热力学计算。第一部分是理论基础,简单明确。第二部分是全书的重点,它基本上概括了目前已建立的主要矿物地质温度计和压力计,并用实例较详细地介绍了它们在地质学中的应用。第三部分为对此课题有兴趣者提供一些建立矿物地质温压计的思路和计算方法。总之,既有理论基础、方法,也有应用。此书的特点是突出应用和基本概念。另外,还强调了各种矿物地质温压计在使用上都有其局限性,使用者应针对研究对象合理地选择适用的矿物地质温压计。若有可能,对同一地质体最好用多种方法加以研究。

本书虽基本包括有关地质温度计和压力计的各方面的理论和应用问题,比如相转变,固溶体矿物组成,矿物微量成分以及同位素等方面研究的最新成就,但未谈到有关流体包裹物和矿物电学性质方面的内容。也可能是有关这方面的理论、方法、资料已另有专著。还有,由于著书目的和篇幅所限,作者没有介绍建立各温压计的实验方法及实验数据,最终表达式的详细推导过程也只好从简,从略。作为一本工具书,它所介绍的某种方法,大都具有国内实例,目前来说,是难能可贵的。对应用方法介绍也比较具体,较为实用。

当前,国外地质科技著作大量涌现。为了促进我国地质科学的现代化,能尽快出版一些对广大地质工作者有用的参考书,工具书,看来是颇为需要的。本书对从事岩矿工作的地质人员和院校师生都有一定的参考价值。

赵宗溥

——1982年7月于北京

本书采用的缩写符号

Ab 钠长石	Kp 钾霞石
Af 碱性长石	Kals 六方钾霞石
Alm 铁铝榴石	Ky 蓝晶石
Am 角闪石	Lc 白榴石
An 钙长石	Lw 硬柱石
And 钙铁榴石, 红柱石	Mic 微斜长石
Bi 黑云母	Mt 磁铁矿
Ca-Ts 钙契尔马克分子	Mu 白云母
Cc 方解石	Ne 霞石
Cord 堇青石	Ol 橄榄石
Cpx 单斜辉石	Opx 斜方辉石
Di 透辉石	Or 钾长石
Do 白云石	Pl, Pf 斜长石
En 顽火辉石	Phl 金云母
Fa 铁橄榄石	Pi 易变辉石
Fo 镁橄榄石	Po 磁黄铁矿
Fs 铁辉石	Pr 原顽火辉石
Fsp 长石	Px 辉石
Ga 方铅矿	Py 黄铁矿
Gl 蓝闪石	Pyr 镁铝榴石
Gro 钙铝榴石	Qz 石英
Gt, Gar 石榴石	Sd 透长石
Hb 普通角闪石	Sill 矽线石
Hem 赤铁矿	Sp 尖晶石
Hd 钙铁辉石	Spe 锰铝榴石
Hyp 紫苏辉石	Sph 闪锌矿
Ilm 钛铁矿	Ura 钙铬榴石

Usp 钛尖晶石

Wo 硅灰石

a 活度

f 逸度, 作下角标时为流体

γ 活度系数

μ 化学位

Liq 液体

Sold 固体

SS 固溶体

R 或 r 用作下角标时意指反应

目 录

序

前言

本书采用的缩写符号

第一章 矿物温度计和压力计的理论基础 1

第一节 热力学基本方程式以及逸度和活度的概念

一、热力学的基本方程式..... 1

二、逸度和活度的概念..... 4

三、纯气体、纯液体以及纯固体的逸度和活度..... 6

四、固溶体的逸度和活度..... 7

第二节 平衡常数与分配系数..... 9

一、平衡体系和化学反应平衡..... 9

二、平衡常数..... 10

三、温度和压力对平衡常数的影响..... 11

四、分配系数..... 13

第三节 固溶体的热力学模式..... 15

一、二元溶体的混溶作用..... 15

二、常用的固溶体热力学模式..... 18

第二章 与辉石有关的地质温度计和压力计 23

第一节 辉石的一般特征 23

一、辉石的成分特征..... 23

二、辉石与共存铁镁矿物之间的阳离子分配..... 33

第二节 以辉石固溶线为基础的地质温度计和压

力计 45

一、与 MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系有关的地质温度计和压力计 45

二、与 MgSiO_3 - FeSiO_3 系有关的地质温度计和压力计 54

三、以辉石的 Al_2O_3 溶解度为基础的地质温度计和压力计 56

四、以辉石实验体系为基础的其他地质温度计和压力计..... 67

五、实例和评述.....	68
--------------	----

第三节 以辉石固溶体热力学模式为基础的地质温

度计	73
----------	----

一、伍德-坂野二辉石地质温度计	73
二、萨克斯纳二辉石地质温度计.....	77
三、韦尔斯二辉石地质温度计.....	85
四、莫里地质温度计.....	85
五、赫茨伯格和查普曼地质温度计.....	91
六、迈森二辉石地质温度计.....	93
七、林斯利-格罗夫二辉石地质温度计	95
八、鲍威尔辉石地质温度计.....	97
九、默西埃单辉石地质温度计.....	98
十、单斜辉石-石榴石地质温度计	103
十一、单斜辉石-橄榄石地质温度计	111
十二、二辉石地质温度计的评述.....	112

第四节 以辉石固溶体热力学模式为基础的地质压力计

.....	114
-------	-----

一、麦克格雷戈尔地质压力计.....	114
二、伍德的斜方辉石-石榴石地质压力计.....	116
三、斯特罗赫地质压力计.....	120

第三章 与长石有关的地质温度计..... 123

第一节 长石的一般特征

一、长石的成分特征.....	123
二、长石的结构态.....	127

第二节 二长石地质温度计

一、巴尔特二长石地质温度计.....	129
二、别尔丘克二长石地质温度计.....	130
三、塞克二长石地质温度计.....	130
四、斯托默二长石地质温度计.....	132
五、鲍威尔二长石地质温度计.....	136

第三节 斜长石地质温度计..... 138

一、久藤-威尔斜长石地质温度计	138
-----------------------	-----

二、马西兹斜长石地质温度计.....	142
三、斜长石的 $\Delta d_{(151)-(131)}$ 与结晶温度的关系.....	144
第四节 霞石-碱性长石地质温度计.....	144
一、几个概念.....	146
二、霞石-碱性长石地质温度计.....	147
第四章 与其他硅酸盐造岩矿物有关的地质温度计和	
压力计	150
第一节 与角闪石有关的地质温度计和压力计.....	150
一、角闪石的结构和分类.....	150
二、作为 $P-T$ 条件标志的角闪石成分特征	151
三、以角闪石和与其共存矿物之间元素分配为基础的地质温 计.....	156
第二节 与云母有关的地质温度计和压力计.....	164
一、云母的成分和结构.....	164
二、黑云母成分与其结晶的 $P-T$ 条件的关系	165
三、黑云母和共存矿物之间元素分配与 $P-T$ 条件的关 系.....	167
四、白云母成分与其结晶的 $P-T$ 条件的关系	173
第三节 与石榴石有关的地质温度计和压力计	180
一、石榴石成分特征及其与 $P-T$ 条件的关系	180
二、与石榴石有关的别尔丘克相图解.....	186
三、共存的石榴石和堇青石地质温度计和压力计.....	189
四、斜长石-石榴石-石英- Al_2SiO_5 : 一种可能的地质压 力 计- 温度计.....	193
五、石榴石-辉石-斜长石-石英: 牛顿的紫苏花岗岩地质压 力 计.....	195
六、石榴石-橄榄石地质温度计	197
第四节 SiO_2 、 Al_2O_3 的活度以及火成岩结晶总压 力的 计算.....	199
一、 SiO_2 活度计算	199
二、 Al_2O_3 活度计算	205
三、火成岩结晶的总压力 (P_{Σ}) 计算	209

第五章 氧化物、硫化物、碳酸盐及同位素地质温度计和 地质压力计	217
第一节 氧化物地质温度计	217
一、钛铁氧化物地质温度计	217
二、尖晶石-橄榄石地质温度计	226
三、石英地质温度计	227
第二节 硫化物地质温度计和压力计	228
一、闪锌矿地质温度计和压力计	228
二、磁黄铁矿-黄铁矿地质温度计	233
三、共存黄铁矿和磁黄铁矿之间Sn, Ni 和 Co 的分配及其在地质 温度计中的应用	235
四、黝锡矿和闪锌矿之间Fe和Zn的分配及其在地质温度计中 的应用	237
第三节 方解石-白云石地质温度计和压力计	238
一、塔兰蔡夫方解石-白云石地质温度计和压力计	239
二、比克尔和鲍威尔方解石-白云石地质温度计	240
第四节 氧和硫同位素地质温度计	243
一、氧同位素地质温度计	243
二、硫同位素地质温度计	245
第六章 矿物相平衡条件的热力学计算	248
第一节 只涉及固相的化学平衡	248
一、纯结晶相单变平衡曲线的热力学计算	248
二、涉及固溶体的单变平衡曲线的热力学计算	255
第二节 涉及挥发分的化学平衡	262
一、去水作用和去二氧化碳作用的化学平衡	262
二、计算实例	265

参考文献

第一章 矿物温度计和压力计 的理论基础

绝大多数矿物温度计和压力计的理论基础是热力学和热化学。当然，这本突出如何使用矿物温度计和压力计的小册子，不可能也没有必要全面地介绍这方面的内容。这里，只是从更好地理解和使用矿物温度计和压力计的角度出发，对有关的基本概念和热力学方程式作必要的提示。显然，这对有志于建立新的矿物温度计和压力计的读者是远远不够的。这方面的欠缺，读者可以从本书的参考文献中得到弥补。

第一节 热力学基本方程式以及 逸度和活度的概念

一、热力学的基本方程式

热力学的最基本方程式是

$$dU = TdS - PdV \quad (1-1)$$

这里， U 是内能， S 是熵， T 是温度和 V 是体积。此方程式是热力学第一定律和第二定律数学语言的综合表述。它只适用于描述封闭体系的内能变化。但是，天然体系很少是封闭体系，它们与环境之间，常常不仅有能量交换，还有质量交换。因此，对一个天然体系内能变化的完整表达式是

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1-2)$$

这里， μ_i 是组分 i 的活度， n_i 是组分 i 的克分子分率。根据尤勒(Euler)理论，经必要的推导，可以将(1-2)式直接写成为

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i \quad (1-3)$$

在方程式 (1-1) 中有三个不同的能量术语, 即 U , TS 和 PV 。它们彼此结合可有四种情况:

$$U \text{ (内能)} = TS - PV \quad (1-4)$$

$$H \text{ (焓或热函数)} = U + PV \quad (1-5)$$

$$A \text{ (赫姆霍兹自由能或功函数)} = U - TS \quad (1-6)$$

$$G \text{ (吉布斯自由能或吉布斯函数)} = U - TS + PV \quad (1-7)$$

对方程式 (1-5), (1-6) 和 (1-7) 微分后得到:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1-8)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (1-9)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (1-10)$$

再将方程式 (1-2) 代入方程式 (1-8), (1-9) 和 (1-10) 后得到下列各式:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1-11)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1-12)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1-13)$$

对于一克分子任何可变成分的相来说, 下列关系式成立:

$$\bar{S}dT - \bar{V}dP + \sum_i X_i d\mu_i = 0 \quad (1-14)$$

其中 $\bar{S}$ 和 $\bar{V}$ 分别是克分子熵和克分子体积, X_i 是组分 i 的克分子分率, 以及 μ_i 是组分 i 的化学位。这个方程式就是著名的吉布斯-柱享关系式。在恒压和恒温下它便成为

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0 \quad (1-15)$$

对于封闭体系热力学一般计算, 以下关系式也是常用的:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-16)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V \quad (1-17)$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (1-19)$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \quad (1-20)$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \kappa \quad (1-21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1-22)$$

这里, C_P 是恒压下的热容, α 是热膨胀系数, 以及 κ 是压缩系数。(1-22) 式就是著名的马克斯威尔方程式。

这里还有必要介绍一下热容 (C_P) 的概念, 因为在矿物相平衡条件的热力学计算中常常使用这个物理量。

热容是温度的函数, 也就是使某物体 (或体系) 温度升高一度所需要的热量 (q)。一般说来, 温度升高, 热容增大。因此, 真热容 $C = \frac{dq}{dT}$, 平均热容 $\bar{C} = \frac{q}{(T_2 - T_1)}$, 两者的关系为

$$\bar{C} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{T_2 - T_1} \quad (1-23)$$

热容可分为等压热容 C_P 和等容热容 C_V 。理想气体的 C_P 和 C_V 之差等于它膨胀做功所消耗的热量, 即相当于气体常数 R :

$$C_P - C_V = R = 1.987 \text{ 卡/}^\circ\text{K} \cdot \text{克分子} \quad (1-24)$$

至于固体, 它则服从能斯脱 (Nernst) 公式:

$$C_p - C_v = 0.0214 C_p \frac{T}{T_s} \quad (1-25)$$

这里, T 为实验温度和 T_s 为熔点 (两者都为 $^{\circ}\text{K}$) 由于此差值非常小 (特别在低温时), 所以通常令 $C_p = C_v$ 。在热力学中常用 C_p 。

热容可以实验测得, 也可以用下列经验公式求得:

$$\begin{aligned} C_p &= a + bT + cT^2 + \dots \\ C_p &= a + bT + c'T^{-2} + \dots \end{aligned} \quad (1-26)$$

其中 a, b, c, c' 皆为常数, 可用最小二乘法求得。

热力学基本方程有助于我们发现自发过程 (即向平衡进行的过程) 变化的方向。经适当的推导 (感兴趣的读者可以自行试作), 可以得到以下几点十分重要的认识:

(1) 在恒定的体积 (V) 和内能 (U) 的条件下, 所有的自发过程, 如在体系内热量自发地由较热的部分流向较冷的部分, 或一部分自发地向另一部分作功, 都伴随有熵 (S) 的增加。结果是, 当 $TdS > dq$ 时, 为不可逆过程, 而当 $TdS \leq dq$ 时, 为可逆过程。

(2) 所有使体系趋向于在恒温恒压达到平衡的自发过程, 都导致吉布斯自由能的减小。当自发过程完成而达到平衡时, 体系必然有最小的吉布斯自由能 (G)。

(3) 在恒温恒压的条件下, 组分的自发迁移是向着被迁移组分化学位减小的方向进行。

地质过程一般是自发过程。熟记上述原则, 利用有关的热力学参数, 有助于我们判别地质过程进行的方向。

二、逸度 (f) 和活度 (a) 的概念

在介绍逸度和活度的物理含义之前, 首先应指出的是: 在热力学的实际应用中, 总是采用克分子作为计量单位的, 并用符号上加一横道来表示, 例如 $\bar{V}_i$ 是指组分 i 的克分子体积。另外, 在经典热力学中从不涉及体系的总内能或内能绝对值, 而只是考虑内能的变化。对于所有在本身定义中包含 U 的热力学参数, 也

总是只涉及它们性质的变化, 如 H, A, G 和 μ 。为了对比热力学性质的变化, 显然需要选择一个标准态 (或叫参考态), 以便这样的对比有一个共同的基准。标准态常常是这样选择的, 即使热力学方程式的分母变为 1, 从而可以被消除。最普通的假设标准态是 1 巴压力和感兴趣的状态温度下的理想气体。标准态的热力学参数用上角标 $^\circ$ 来标示。

我们知道, 理想气体的状态方程是

$$PV = RT \quad (1-27)$$

将此式代入 (1-17) 式后得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_t = V = \frac{RT}{P} \quad (1-28)$$

将上式积分后得到

$$G_t = -RT \ln P + C \quad (1-29)$$

这里 C 是积分常数。前边已指示, 在经典热力学中不考虑 G 的绝对值, 而只考虑它的相对变化。因此, 若标准态是一巴压力和感兴趣的状态温度下的理想气体, 则下式成立:

$$\begin{aligned} G_t - G^\circ_t &= RT \ln P - RT \ln P^\circ = RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \\ &= RT \ln P \end{aligned} \quad (1-30)$$

上式对于真实气体并不适用。在同样的温度和压力条件下, 真实气体和理想气体两者的体积有差别, 即 $V_{\text{残留}} = V_{\text{理想}} - V_{\text{真实}}$ 。因此, 真实气体的吉布斯自由能可以用下式来表示:

$$\begin{aligned} G_t &= \int_0^P V_{\text{真实}} dP = \int_0^P (V_{\text{理想}} - V_{\text{残留}}) dP \\ &= \int_0^P V_{\text{理想}} dP - \int_0^P V_{\text{残留}} dP \end{aligned} \quad (1-31)$$

上述表明, 真实气体对理想气体的偏离可用下式来测量:

$$\int_0^P V_{\text{残留}} dP = -RT \ln \Phi \quad (1-32)$$

这里, Φ 为“逸度系数”。将 (1-32) 式代入 (1-31) 式后得到

$$G_i = RT \ln \Phi P \quad (1-33)$$

刘易斯等 (Lewies 等, 1923) 将 ΦP 定义为逸度, 并用 f 来表示。因此, 逸度可以被看作为用于计算热力学函数 G 的一般化的压力。显然, 理想气体的逸度系数 Φ 为 1。

基于上述, 可以得到以下几点认识:

(1) 理想气体的逸度等于它的压力〔见 (1-30)〕。同样, 对于理想气体混合物来说, 某一气体 i 的化学位 μ_i , 即偏克分子吉布斯自由能 G_i , 服从下列关系式:

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^\circ &= RT \ln \frac{(X_i P)}{(X_i P)^\circ} = RT \ln X_i P, \\ (\text{若 } X_i^\circ \text{ 和 } P_i^\circ \text{ 都为 } 1) &= RT \ln P_i; \end{aligned} \quad (1-34)$$

这里, P_i 是气体 i 的分压。

(2) 真实气体 (即非理想气体) 的逸度与压力的关系为 $f = \Phi P$ 。对于非理想气体混合物来说, 某一气体 i 的化学位 μ_i 服从下式:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (1-35)$$

在许多情况下, 特别是涉及固体时, 不知道逸度, 但逸度比值 $\left(\frac{f}{f^\circ} \right)$ 可以知道或能近似地算得。刘易斯等将这个比值定义为活度 (a)。于是, (1-25) 式便成为

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i \quad (1-36)$$

应该指出, 逸度是有固定值的 (与标准态无关), 但是活度只有在标准态已知的情況下才有固定值。另外, 逸度的单位与压力的单位相同, 而活度是无量纲的。

三、纯气体、纯液体以及纯固体的逸度和活度

纯气体标准态的选择与理想气体相同, 即在一巴压力和感兴