

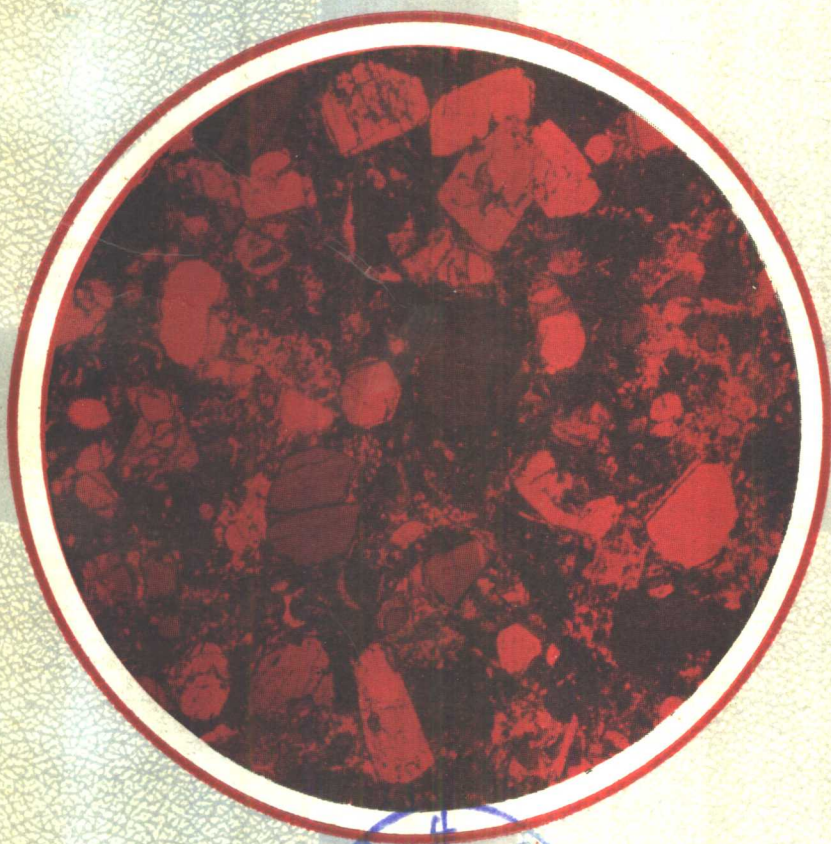
35122

683239

/904

# 化学岩石学

R. F. 米 勒 著  
S. K. 萨 克 纳



地质出版社

# 化 学 岩 石 学

R. F. 米勒 S. K. 萨克纳 著

从 柏 林 李 继 亮 译

张 儒 瑗 王 仁 民 校

地 质 出 版 社

# **Chemical petrology**

R. F. Mueller

S. K. Saxena

Springer—Verlag

New York Heidelberg Berlin

## **化学岩石学**

R. F. 米勒 S. K. 萨克纳 著

从柏林 李继亮 译

张儒媛 王仁民 校

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·各地新华书店经售

开本：787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张：25<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 字数：594,000

1982年11月北京第一版·1982年11月北京第一次印刷

印数：1—3,406册·定价：3.80元

统一书号：15038·新857

## 译 者 的 话

现今的火成岩和变质岩岩石学已由定性描述进入定量（或半定量）解释阶段。而这种进展的关键之一是岩石学与化学热力学和动力学的有机结合。虽然近十年来有一些著作专门论述了热力学在岩石学中的应用，但是这些著作偏重热力学和动力学原理和数理基础的讨论，所谓的“应用”，也仅仅是与岩石学的某些问题（如地质压力计和温度计、固溶体效应等）有关的热力学和动力学分析。展现在读者面前的这本《化学岩石学》，不管它所介绍的内容是否已构成了一门独立的分支学科，但是在现有的同类著作中，它可算得上是一本较为全面和系统地论述了主题的专著了。

这本书的前三章运用岩石学中的典型实例，介绍了热力学和动力学的原理和基本方程；第四章高度概括地介绍了岩相学的基本内容；第五、六和七章对地球外的环境（类地行星、陨石和月球）进行了热力学和动力学分析，并联系地球上的类似过程加以对比讨论；第八章至第十一章，作者用他们所称的“化学岩石学研究方法”，将大量的近代实验、理论和野外研究的成果相互取系和结合起来，探讨变质作用的实质；最后四章着重讨论了岩浆体系的热力学和动力学问题，用以解释火成岩石学中至关重要的问题。关于这本书的重点内容，作者已在其序言中作了精炼的说明，这里不再赘述。

在翻译这本书的过程中，译者深感，对于岩石学工作者来说，掌握物理化学的基础知识是十分必要的。这本书不仅对于科研和生产单位的岩石学工作者，而且对于从事岩石学教学工作者，都是有助益的。当然，这本书的内容并非是完善无缺的，作者的一些观点也并非毫无商榷之处。这不足为奇，因为化学岩石学是岩石学的一个新生长点，正如作者在其序言中所声称：“我们只希望本书持有足够的公正的基础知识和理论，以帮助读者得出他们自己的结论。”应该说，这本书仅仅是这方面研究的开始而不是终结。

此书前十一章由从柏林译出，后四章由李继亮翻译。张儒媛同志统校了全书的译稿，并翻译了序言，核实了全书的地名和人名，王仁民同志最后对全书作了审校。全书的图件由桂文立和张亚光同志复制。王传英同志为译文的清稿以及图件贴字作了大量工作。由于译、校者英语和专业知识都有限，错误在所难免，望读者指正。

# 序 言

虽然化学岩石学也大量地借用矿物学之类的其他科学，但它实质上是岩石及伴生流体的物理化学。就其基本原理而言，它在化学热力学和动力学方面有着牢固的基础。在对地球环境的论述中，它不知不觉地渐变为沉积学、地球化学和地球物理，而在对地球外环境的论述中则逐渐变为宇宙化学。它是星质学和陨石学的一个最重要的分支。

本书以大量的实例强调了各种不同环境中各过程的热力学和动力学研究的一致性，这些实例被用来阐述本学科的不同方面。这样，我们以一定的深度讨论了诸如层状基性杂岩、钙碱性岩、球粒陨石以及金星的表层一大气圈相互作用之类的问题，因为这些问题不但重要，而且它们还是化学岩石学研究的极好例证。书中对火山过程也颇为关注。尤其是在变质作用的论述中，我们企图把大量的近代实验、理论和野外研究相互联系和结合起来。不过，我们既不想全面审视所有已知的岩石类型或产状，也不想评述关于有争议的岩石成因方面的全部不同观点和结论。相反，我们着重强调了我们认为是最直接地从证据得出的那些解释。对于可能不同意我们所有解释的读者来说，我们只希望本书持有足够的公正的基础知识和理论，以帮助读者得出他们自己的结论。

由于我们相信它们的重要性，我们就十分强调固溶体的热力学性质，并试图阐明它们是如何与温度、压力、重力势、伴生流体的成分、反应和扩散的速率之类的诸因素相联系的。我们还把重点放在氧化还原作用过程上，因为对这个课题的兴趣近来愈来愈大。特别吸引人的课题是被溶解的氧、氢、水和岩石熔体的硅酸盐成分之间的相互作用，这些相互作用和钙碱性岩套之类的岩石成因有关。

显然，化学岩石学为我们评价一些新的概念和设想，比如新近提出的全球构造模式以及行星的比较研究，提供了许多武器。岩石和岩浆全球分布和运动的观念必须从其热力学和动力学上的一致性来加以检验。同样的论点也适用于解释和比较水星、金星、地球和火星差别极大的表面特点和大气圈。实际上，我们提出证据证明：类地行星的种种特征，在不同程度上，完全是直接由动力学限制对趋向热力学平衡的作用产生的。

近年来，化学岩石学的进展是巨大的，在复杂性近于天然岩石和岩浆的体系中，氧化作用和水化作用效应的实验研究尤其如此。另外，在固溶体和液体溶液性质的实验和理论研究中也取得了许多进展。我们希望本书能反映这些进展。虽然在化学动力学应用于岩石学方面也有一些重要的论文，但这一过程的实验研究却很少。因此，为了适当的突出主题，除用平衡研究方法外还要用理论内推法。

由于一大批才能出众的调研者的工作，本书才得以完成。他们从事了野外、实验室和理论上的调查研究，我们参考了这些研究成果。我们希望在本书中能完整而准确地阐明他们的成果和观点。作者之一(R. F. M)在圣·迪亚戈加利福尼亚大学和芝加哥大学，另一作者(S. K. S)在乌普萨拉大学和哥达太空飞行中心为本书作了大量的基础工作。我们对这些院校的支持表示感谢。许多材料已通过种种方式编入我们所教授的岩石学课程中去了。我们特别感激拉尔夫·克雷茨(Ralph Kretz)教授对原稿的重要复审并提出许多有益的建议。此外，E. J. 奥尔森(E. J. Olsen)博士和索姆杰夫·巴塔查里(Somdev Bhattacharji)教授帮助本书出版，在准备原稿时，莫纳萨克塞纳(Mona Saxena)的得力的技术帮助是无法估量的，作者在此一并致谢。

# 目 录

译者的话

序 言

|                              |      |
|------------------------------|------|
| 第一章 能学基础                     | (1)  |
| 第一节 一般关系                     | (1)  |
| 第二节 纯气体、液体和固体的状态方程和化学位       | (2)  |
| 第三节 可变成分相                    | (4)  |
| 第四节 反应和平衡方程式                 | (7)  |
| 第五节 吉布斯相律                    | (10) |
| 第六节 重力场的效应                   | (10) |
| 第七节 动力学                      | (12) |
| 第二章 矿物体系的平衡                  | (18) |
| 第一节 单组份相变                    | (18) |
| 第二节 固体的单变相变                  | (19) |
| 第三节 涉及气体的单变反应                | (19) |
| 第四节 $\text{CaO-MgO-CO}_2$ 体系 | (20) |
| 第五节 交换平衡                     | (22) |
| 第六节 次要元素的分配                  | (27) |
| 第七节 涉及固溶体和气相的耦合平衡            | (28) |
| 第八节 内在和外在的稳定性                | (30) |
| 第九节 电离过程                     | (30) |
| 第十节 晶体-熔体的平衡                 | (34) |
| 第三章 矿物体系的动力学                 | (40) |
| 第一节 概述                       | (40) |
| 第二节 温度梯度中的准平衡过程              | (41) |
| 第三节 等温条件下的准平衡过程              | (44) |
| 第四节 晶体动力学                    | (46) |
| 第五节 离解作用的动力学                 | (49) |
| 第六节 复杂的多相反应动力学               | (50) |
| 第七节 岩石变形的动力学                 | (53) |
| 第四章 岩石分类                     | (57) |
| 第一节 化学分类                     | (57) |
| 第二节 矿物相分类                    | (61) |
| 第三节 全岩化学和矿物成分之间的关系           | (62) |
| 第五章 空间中的化学过程和成岩过程            | (68) |

|            |                    |              |
|------------|--------------------|--------------|
| 第一节        | 空间中的固体             | (68)         |
| 第二节        | 太阳系的起源问题           | (68)         |
| 第三节        | 太阳成分的气体凝结作用        | (69)         |
| 第四节        | 非平衡电离作用的效应         | (76)         |
| 第五节        | O-Si-Mg-Fe-Ni-P 体系 | (77)         |
| <b>第六章</b> | <b>陨石</b>          | <b>(81)</b>  |
| 第一节        | 一般特征               | (81)         |
| 第二节        | 陨石历史事件的年代测定        | (82)         |
| 第三节        | 分类方案               | (83)         |
| 第四节        | 矿物学                | (84)         |
| 第五节        | 球粒陨石的岩相学           | (88)         |
| 第六节        | 整体化学特征             | (91)         |
| 第七节        | 普赖尔法则              | (93)         |
| 第八节        | 陨石氧化作用和水化作用的状态     | (95)         |
| 第九节        | 陨石中的碳反应            | (98)         |
| 第十节        | 涉及陨石中硫和磷化合物的反应     | (99)         |
| 第十一节       | 陨石中的元素分配           | (101)        |
| 第十二节       | 球粒陨石液相线结晶作用的机理     | (102)        |
| 第十三节       | 球粒陨石金属组份的起源        | (104)        |
| 第十四节       | 陨石形成的压力            | (106)        |
| 第十五节       | 陨石的起源: 理论和假说的评论    | (107)        |
| <b>第七章</b> | <b>类地行星</b>        | <b>(112)</b> |
| 第一节        | 总的物理和化学特征          | (112)        |
| 第二节        | 起源与演化              | (113)        |
| 第三节        | 金星的化学和岩石学          | (117)        |
| 第四节        | 水星的大气圈和表面          | (125)        |
| 第五节        | 火星                 | (126)        |
| 第六节        | 月球                 | (128)        |
| 第七节        | 比较星质学              | (132)        |
| <b>第八章</b> | <b>变质作用和变质机理</b>   | <b>(134)</b> |
| 第一节        | 引言                 | (134)        |
| 第二节        | 微构造和结构的起源          | (137)        |
| 第三节        | 结晶作用的动力概貌          | (141)        |
| 第四节        | 变质反应速率             | (147)        |
| 第五节        | 矿物定向               | (150)        |
| 第六节        | 宏观构造的起源            | (153)        |
| 第七节        | 成分变异的起因            | (156)        |
| 第八节        | 小结                 | (163)        |
| <b>第九章</b> | <b>变质矿物</b>        | <b>(164)</b> |

|             |                                                           |              |
|-------------|-----------------------------------------------------------|--------------|
| 第一节         | 矿物稳定性的实验评价 .....                                          | (164)        |
| 第二节         | 结晶溶体稳定性的理论分析 .....                                        | (183)        |
| <b>第十章</b>  | <b>变质矿物相 .....</b>                                        | <b>(192)</b> |
| 第一节         | 成岩作用和变质作用: 沸石和硬柱石相 .....                                  | (194)        |
| 第二节         | 绿片岩相 .....                                                | (196)        |
| 第三节         | 角闪岩相 .....                                                | (203)        |
| 第四节         | 麻粒岩相 .....                                                | (207)        |
| <b>第十一章</b> | <b>变质体系的实验和理论研究 .....</b>                                 | <b>(211)</b> |
| 第一节         | 相平衡的几何分析 .....                                            | (211)        |
| 第二节         | 解释变质组合的方法 .....                                           | (213)        |
| 第三节         | 绿片岩相中的岩石成因格子 .....                                        | (216)        |
| 第四节         | $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系 .....                    | (217)        |
| 第五节         | 含十字石的组合 .....                                             | (219)        |
| 第六节         | 从角闪岩相至麻粒岩相转变中的 $SiO_2-K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO-H_2O$ 体系 ..... | (228)        |
| 第七节         | 直闪石-铝直闪石泥质岩石 .....                                        | (236)        |
| 第八节         | $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系 .....                         | (237)        |
| 第九节         | 麻粒岩相中有堇青石的组合 .....                                        | (238)        |
| 第十节         | 紫苏花岗岩组合 .....                                             | (239)        |
| 第十一节        | 镁、钙以及碳酸盐岩石 .....                                          | (242)        |
| 第十二节        | 超镁铁质岩的变质作用 .....                                          | (253)        |
| 第十三节        | 铁建造 .....                                                 | (254)        |
| 第十四节        | 高压和成因有争议的岩石 .....                                         | (258)        |
| <b>第十二章</b> | <b>岩浆的性质、起源与环境 .....</b>                                  | <b>(267)</b> |
| 第一节         | 硅酸盐熔体的结构 .....                                            | (267)        |
| 第二节         | 挥发组份的溶解度 .....                                            | (269)        |
| 第三节         | 岩浆的密度 .....                                               | (272)        |
| 第四节         | 岩浆的粘度 .....                                               | (273)        |
| 第五节         | 液体不混溶性 .....                                              | (276)        |
| 第六节         | 岩浆的起源 .....                                               | (278)        |
| 第七节         | 岩浆岩产状的一般特点 .....                                          | (280)        |
| <b>第十三章</b> | <b>岩浆的分异作用和结晶作用 .....</b>                                 | <b>(283)</b> |
| 第一节         | 岩石系列的存在及其意义 .....                                         | (283)        |
| 第二节         | 均匀的分异作用 .....                                             | (284)        |
| 第三节         | 由流体相分离造成的不均匀分异作用 .....                                    | (287)        |
| 第四节         | 正在结晶的岩浆中流体相的分离 .....                                      | (288)        |
| 第五节         | 岩浆中的结晶作用与不均匀分异作用 .....                                    | (291)        |
| 第六节         | 消长关系图解与变异图解 .....                                         | (305)        |
| <b>第十四章</b> | <b>深成火成岩体: 它们的物理化学和产状模式 .....</b>                         | <b>(309)</b> |

|             |                        |              |
|-------------|------------------------|--------------|
| 第一节         | 火成岩的成分区域 .....         | (309)        |
| 第二节         | 玄武岩浆分异作用的一般因素 .....    | (312)        |
| 第三节         | 分异的辉长质杂岩 .....         | (315)        |
| 第四节         | 大的钙碱质深成杂岩 .....        | (325)        |
| 第五节         | 钙碱质类型分异作用的物理化学 .....   | (333)        |
| 第六节         | 钙碱性岩浆的起源 .....         | (337)        |
| 第七节         | 碱性岩 .....              | (338)        |
| 第八节         | 包体的同化与蚀变 .....         | (339)        |
| 第九节         | 火成深成岩体的构造环境和侵位模式 ..... | (342)        |
| 第十节         | 复杂起源的深成岩 .....         | (344)        |
| <b>第十五章</b> | <b>火山作用与火山流体 .....</b> | <b>(349)</b> |
| 第一节         | 引言 .....               | (349)        |
| 第二节         | 火山岩矿物学和浅成岩矿物学 .....    | (350)        |
| 第三节         | 火山与火山堆积体 .....         | (353)        |
| 第四节         | 火山流体 .....             | (364)        |
| <b>参考文献</b> | .....                  | <b>(377)</b> |

# 第一章 能 学 基 础

热力学定律提供了对矿物系进行能量探讨的基础。这些定律是适用于所有物质形式的广泛概括。如果有所需的资料可利用,那么原则上讲对任何系统进行能学探讨都是不太复杂的。但是在牵涉到复杂相的许多矿物化学问题中,热力学公式不能直接用来获得定量的结果。其原因是:它们不能直接了当地给予我们各种关系,以及我们所要求的相的状态方程,它们导致将诸如温度、压力和成分之类的强度变量联系起来的显函数。这些状态方程可以以经验资料或者根据理论模式为基础,后者一般有它们的统计力学的基础。因此我们将关切推演活度系数,它们能使我们得以测定一个相对于最简单的模式(一种理想溶液)的偏离。

能学的这两方面情况同样表现在现代动力学理论的方程式中。这里,活化态的热力学性质起着重要的作用;但是,在这种情况下,量子力学的基础对该模式更为重要。遗憾的是,速率过程的理论至今在矿物系中仅有限地定量应用。

在下面的评述中,我们假定读者熟悉热力学的基本定义和推导,以及对速率过程的理论有所了解。因此,我们从讨论最有用的关系式开始。

## 第一节 一 般 关 系

为了参考,这里给出了下列的一般关系式和定义:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (1.2)$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_{p,n} = -\frac{H}{T^2} \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} = C_p \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \alpha \quad (1.5)$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} = k \quad (1.6)$$

在上面的关系式中应用下列术语:  $G$  是吉布斯自由能;  $H$  是焓;  $S$  是熵;  $T$  是绝对温度;  $P$  是压力;  $V$  是体积;  $C_p$  是恒压下的热容;  $\alpha$  是热膨胀系数; 以及  $k$  是压缩系数。下角标  $n$  表示所有的成分变量都是固定的。

对于一个克分子的任何可变成分的相来说,我们有吉布斯-杜亨关系式:

$$\bar{S}dT - \bar{V}dP + \sum_i X_i d\mu_i = 0 \quad (1.7)$$

此式中 $\bar{S}$ 和 $\bar{V}$ 分别是克分子熵和克分子体积,  $X_i$ 是组份 $i$ 的克分子分数, 以及 $\mu_i$ 是该组份的化学位。在恒定的压力和温度下我们有

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0 \quad (1.8)$$

## 第二节 纯气体、液体和固体的 状态方程和化学位<sup>①</sup>

### 一般关系式

任何纯气体的化学位 $\mu$ 可以用克分子焓 $\bar{H}(T, P)$ 和克分子熵 $\bar{S}(T, P)$ 来表达:

$$\mu(T, P) = \bar{H}(T, P) - T\bar{S}(T, P) \quad (1.9)$$

这个表达式中带有横线的字母用于表示一个克分子的纯相, 以及 $(T, P)$ 表示数量是温度和压力的函数。在其他段落中, 对于克分子性质来说, 不采用符号上加横线。

根据一般关系式

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.10)$$

经积分我们获得

$$\begin{aligned} \bar{H}(T, P) = \bar{H}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T C_p(T, P^0) dT \\ + \int_{P^0}^P \left[ \bar{V} - T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \end{aligned} \quad (1.11)$$

这里上角标0表示标准的 $P$ 和 $T$ 。

因为

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = C_p$$

我们得到

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = \bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$$

在这些表达式中克分子体积 $\bar{V}$ 是温度的函数<sup>②</sup>。

作为 $T$ 和 $P$ 的函数的克分子熵 $\bar{S}$ 也可以按下列方程式用类似的方法算出:

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.12)$$

给予

① 这节的展开在很大程度上是根据Prigogine和Defay (1954)。

② 关于表达式的推导, 读者可参阅Prigogine和Defay (1954)的书(第24页和第161页)。

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T, P^0)}{T} dT - \int_{P^0}^P \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (1.13)$$

## 气体

我们首先将这些表达式用于理想气体，它有状态方程

$$PV = RT \quad (1.14)$$

如果我们将方程式 (1.14) 微分并将结果代入方程式 (1.11)，我们看到表达式的最后一项就消除了。这是符合于理想气体定义的，因为理想气体的内能和焓只取决于温度。如果我们现在将同样的方程式 (1.14) 代入方程式 (1.13)，我们就得到

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT + R \ln P^0 - R \ln P \quad (1.15)$$

如果  $P^0$ ，气体的标准状态，采用为 1 大气压，则  $R \ln P^0$  项成为 0。将方程式 (1.15) 和 (1.11) 代入方程式 (1.9)，于是给出

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P \quad (1.16)$$

它依据 1 个大气压下理想气体标准状态的化学位  $\mu(T)$ ，给出了一种理想气体的化学位。

表达式 (1.16) 一般是不能应用的，但是，如果  $P$  被视作为一种逸度，则对于非理想气体来说，这种关系也是正确的。逸度系数  $\gamma(T, P)$  将非理想气体的压力与逸度  $f$  相关联的表达式如下：

$$f = P\gamma \quad (1.17)$$

有时也根据压缩系数  $z = PV/RT$  来讨论非理想气体。为了适应这个目的，我们运用方程式 (1.2) 如下：

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$$

积分后得到

$$\mu(T, P) = \mu(T) + \int_1^P V dP = \mu(T) + RT \int_1^P \left( \frac{z}{P} \right) dP$$

因而，对于非理想气体我们获得了与方程式 (1.16) 相当的方程式：

$$\mu(T, P) = \mu(T) + RT \ln P + RT \int_1^P \left( \frac{z-1}{P} \right) dP \quad (1.18)$$

与方程式 (1.17) 相比较表明，方程式 (1.18) 的最后一项相当于  $RT \ln \gamma$ 。

## 凝聚相

前边我们已给热膨胀系数和压缩系数下了定义。对于任何物质，如果已知这些量是  $T$  和  $P$  的函数，则这些物质的状态方程就可确定。在理想气体的情况下， $\alpha$  和  $k$  有非常简单的形式，但是对于固体和液体来说，非常精确地确定这些函数，通常是太复杂了。但是，对于某些压力和温度范围以及对于某些物质来说， $\alpha$  和  $k$  可以被视作为与  $T$  和  $P$  无关。如果假定  $k$  与  $T$  无关，方程式 (1.6) 就被积分为

$$V(T, P) = V(T, P^0) \exp[-k(P - P^0)] \simeq V(T, P^0) [1 - k(P - P^0)] \quad (1.19)$$

在  $k$  成为重要因素的范围中， $P - P^0$  通常是非常大的，以至于我们可以令  $P^0 = 0$ 。如果假

定  $\alpha$  与温度和压力无关, 以及若将方程式 (1.5) 和 (1.19) 代入方程式 (1.11) 和 (1.13), 对于某种凝聚相, 我们就获得了克分子焓和熵

$$\bar{H}(T, P) = \bar{H}(T^0, 0) + \int_{T^0}^T C_p(T, 0) dT + P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}kP\right) \quad (1.20)$$

和

$$\bar{S}(T, P) = \bar{S}(T^0, 0) + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT + \alpha P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}kP\right) \quad (1.21)$$

因此, 某种纯凝聚相化学位的相应表达式就成为

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\bar{V}(T, 0) \left(1 - \frac{1}{2}kP\right) \quad (1.22)$$

对于大多数岩石学计算, 相对于温度、压力以及成分的一级效应, 可以忽视压缩性和热膨胀效应。所以, 方程式 (1.22) 采取更简单的形式

$$\mu(T, P) = \mu(T) + P\bar{V}(T, 0) \quad (1.23)$$

### 第三节 可 变 成 分 相

#### 活度和活度系数

任何多组份的相中, 某种组份  $i$  的化学位的一般表达式是

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.24)$$

在这个表达式中  $\mu_i^0$  与方程式 (1.22) 或 (1.23) 获得的数量相同<sup>①</sup>,  $a_i$  是相对活度。这本书的很多篇幅将要较多地涉及  $a_i$  与温度, 压力, 以及某给定相的总成分的关系。这种关系含蓄形式可以表达为

$$a_i = f(T, P, c_i, \dots) \quad (1.25)$$

其中  $c_i$  是指各种组份的浓度。对于标准状态为纯  $i$  的情况来说, 方程式 (1.26) 采取下列形式:

$$a_i = X_i \gamma_i \quad (1.26)$$

这里  $X_i$  是溶体中  $i$  的克分子分数。量  $\gamma_i$  是组份  $i$  的活度系数, 并且一般也是  $T, P$  和相总成分的函数。

在矿物组合的分析中, 常常被选择的标准态是给定的固溶体系列的纯端员。例如, 纯镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 是橄榄石镁质组份的标准态。就所有的溶体而论, 这里的问题是如何推演活度系数明确的表达式。这些表达式所采取的形式, 受我们关于溶体统计力学的知识所支配。这个问题的基础是验明统计单位。要是简单的原子或分子溶体 (这样的溶体中相互作用的能量基本上与成分无关), 问题就较简单了。上述情况对于许多硅酸盐固溶体也是同样的, 在这样的固溶体中, 我们可以较迅速地确定发生类似离子的混合作用。例如, 我们根据 X-射线的证据确信,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的混合形成了橄榄石系列的中间成员。当这种混合作用完全任意地发生时, 以及当不同的质点彼此相互作用达到像同样的质点那样程度

① 上角标 0 这里用于表示一种纯物质。

时, 方程式 (1.26) 采取下述形式

$$a_i = X_i \quad (1.27)$$

它是理想或完全溶体的一个定义。

在岩石学问题中我们常常研究复杂的硅酸盐熔体以及需要有关它们的组份活度的知识。于是, 问题就相当复杂化了, 因为关于这种体系的统计力学知道得非常少。通常我们不能迅速地确定统计单位, 尽管已表明这种熔体部分由带电离子或络合物组成 (Tomlinson, 1953)。于是, 我们只能求助于采用宏观的变量, 例如某种独立可变的熔体组份的总浓度。这种方法使我们能够推导相应的宏观活度系数, 尽管我们并不知道像每个已知络合物的数目那样的微观特征。在我们详细地讨论了硅酸盐熔体之后, 我们再回到这个有趣的课题上来。

希尔德布伦德 (Hildebrand, 1929) 介绍的规则溶体模式, 提供了方程式 (1.26) 中  $\gamma_i$  最简单的明确表达式<sup>①</sup>。这种模式对于二元溶体提供了特别简单的表达式。于是, 若 1 和 2 指的是组份, 我们就有

$$a_1 = X_1 \exp\left(\frac{W}{RT} X_2^2\right) \quad (1.28)$$

$$a_2 = X_2 \exp\left(\frac{W}{RT} X_1^2\right) \quad (1.29)$$

对于规则溶体, 就如已严格地下的定义那样,  $W$  是一个与  $T$  和  $P$  无关的常数。这样, 量  $WX_1^2$  和  $WX_2^2$  代表了混合作用的部分克分子热。但是, 在研究天然产出的矿物组合时, 有时不知道  $W$ 。如果这样的体系, 在真实存在的成分范围内, 形成在基本上等热和等压的条件下, 我们就可以写出下列表达式:

$$a_1 = X_1 \exp(\alpha X_2^2) \quad (1.30)$$

$$a_2 = X_2 \exp(\alpha X_1^2) \quad (1.31)$$

其中  $\alpha$  是一个未知的  $T$  和  $P$  的函数, 但与成分改变无关。

也有关于三元溶体的规则溶体模式 (Prigogine 和 Defay, 1954), 以及在某些情况下它们对于解释矿物固溶体是有用的 (Mueller, 1961b; Saxena, 1973, p. 24)。

规则溶体是最简单的模式, 它显示了天然体系的几个有显著的特点。其中最重要的一个特点是不混合或出溶现象。当一个冷却着的溶体成为不稳定以及分解为两种不同成分的溶体时, 不混合作用就发生。当活度系数大大地超过 1 时就发生这种情况。对于规则溶体, 临界点由条件  $(W/RT) = 2$  给出。这为考虑一种规则溶液的平均克分子吉布斯自由能提供了资料, 其可以由方程式 (1.24)、(1.28) 和 (1.29) 推导出。这样我们就获得

$$\bar{G} = X_1 \mu_1^0 + (1 - X_1) \mu_2^0 + [X_1 RT \ln X_1 + (1 - X_1) RT \ln (1 - X_1)] + W X_1 (1 - X_1) \quad (1.32)$$

被方括号包括的项是混合自由能的负数, 并且总是负的。最后一项可以是正的或者是负的, 取决于  $W$  的符号。这一项也叫作过剩自由能。对于各种  $T$  值,  $\bar{G}$  对  $X_1$  的标绘图, 可以用来说明与溶体稳定性有关的各个点。关于这方面的详细讨论, 读者可参考萨克斯纳 (Saxena, 1973) 的著作 (第三章)。

① 关于这种模式的统计力学基础的通俗易懂的解释, 读者可以参考 Gurney (1949) 的著作。

常数 $W$ 有时叫作“交换能”。具有某能量常数 $W$ 的规则溶体导致“对称的非理想溶体”。对于这种二元溶体，固溶线的两侧与中间成分的关系是对称的。但是，大多数结晶溶体不是对称的，以及它们的过剩自由能要求有两个常数的表达式，就如汤普森（Thompson, 1967）描述的那样：

$$G^E = [W_{G1}(1 - X_1) + W_{G2}X_1]X_1(1 - X_1) \quad (1.33)$$

这里 $W_{G1}$ 和 $W_{G2}$ 是能量参数，一般叫作马古尔（Margule）参数。参数 $W_{G1}$ 和 $W_{G2}$ 都与成分变化无关，但都可以随 $P$ 和 $T$ 的变化而变化。

另一类对于某些岩石成因环境很重要的溶体是含水的电解液。这些体系的标准态的规定以及溶体模式相当大地不同于上面已讨论过的那些。因为这些常规和模式的讨论要求太多的篇幅，读者可以参考合适的化学文献<sup>①</sup>。但是，下边提出的常规和相应的注释，当我们需要时，就会涉及到。

电解液溶体的概念，对于研究低温多水环境中的矿物体系大概是特别重要的，以及与化学风化、化学沉积、粘土矿物的离子交换调整和沉积物中的成岩作用很有关系。

溶解的电解液活度被定义为等于其所有浓度的离子活度的积。例如对NaCl我们获得

$$a_{\text{NaCl}}^s = a_{\text{Na}}a_{\text{Cl}} \quad (1.34)$$

同样对于BaCl<sub>2</sub>我们有

$$a_{\text{BaCl}_2}^s = a_{\text{Ba}}a_{\text{Cl}}^2 \quad (1.35)$$

在这些表达式中上角标 $s$ 是指溶体。

用于电解液溶体的另一个量是平均活度，对于NaCl和BaCl<sub>2</sub>它采取下列形式

$$a_{\pm} = (a_{\text{Na}}a_{\text{Cl}})^{1/2} \quad a_{\pm} = (a_{\text{Ba}}a_{\text{Cl}}^2)^{1/3} \quad (1.36)$$

为了将这些活度与浓度相联系（这里以克分子为计量单位），我们也采用离子活度系数。于是，NaCl活度的完整表达式成为

$$a_{\text{NaCl}}^s = c_{\text{Na}}c_{\text{Cl}}\gamma_{\text{Na}}\gamma_{\text{Cl}} \quad (1.37)$$

其中我们令

$$a_{\text{Na}} = c_{\text{Na}}\gamma_{\text{Na}} \quad a_{\text{Cl}} = c_{\text{Cl}}\gamma_{\text{Cl}} \quad (1.38)$$

但是由于离子活度系数 $\gamma_{\text{Na}}$ 和 $\gamma_{\text{Cl}}$ 是不可测的量，我们还规定一个平均活度系数。对于NaCl，它是

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\text{Na}}\gamma_{\text{Cl}})^{1/2} \quad (1.39)$$

以及对于BaCl<sub>2</sub>

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\text{Ba}}\gamma_{\text{Cl}}^2)^{1/3} \quad (1.40)$$

一般，如果一种分子式为 $A\nu_+B\nu_-$ 的电解液离解成为 $\nu_+$ 阳离子和 $\nu_-$ 阴离子，我们就有下列表达式

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= [(a_A)^{\nu_+}(a_B)^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} = [(c_A\gamma_A)^{\nu_+}(c_B\gamma_B)^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} \\ &= [c_A^{\nu_+}c_B^{\nu_-}]^{1/\nu_+ + \nu_-} \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (1.41)$$

电解液理论的一个有意义的部分与唐南（Donnan）薄膜和渗透平衡有关。这些平衡对于研究在风化作用、沉积作用、以及成岩作用或早期变质作用的地球化学环境中粘土矿

① 在Klotz（1950）的著作中可找到关于标准态的全面和易懂的解释。

物与水溶体的反应，是相当重要的。这种全面的理论首先是由唐南和古根海姆 (Guggenheim, 1932) 提出的，但在这篇文章发表之前唐南和其他人已做了很多工作。唐南和古根海姆的理论将压缩系数看作为常数，但是，必须考虑离子和溶剂两者的平衡。对于中性溶剂（我们用  $u$  来表示），我们使薄膜两侧的化学位相等。

$$\mu'_u(T, P, c) = \mu''_u(T, P, c) \quad (1.42)$$

这里，单撇和双撇表示薄膜的两侧。我们将只论述等温的情况。因为每种化学位都有方程式 (1.22) 的形式，对渗透压我们获得

$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_u]} \ln \frac{c''_u \gamma''_u}{c'_u \gamma'_u} \quad (1.43)$$

其中  $V_u = V_u^* \left[ 1 + \frac{1}{2} k_u (P' + P'') \right]$ ， $V_u^*$  是标准条件下的克分子体积。

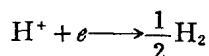
对于电解液的一种类似的推导，导致关于渗透压的下列表达式

$$P' - P'' = \frac{RT}{[V_s]} \ln \frac{(c''_+)^{v_+} (c''_-)^{v_-} (\gamma''_+)^{v_+} (\gamma''_-)^{v_-}}{(c'_+)^{v_+} (c'_-)^{v_-} (\gamma'_+)^{v_+} (\gamma'_-)^{v_-}} \quad (1.44)$$

其中  $V_s = (v_+ V_+) + (v_- V_-)$ 。以后我们还会再讨论这个有趣的课题。

#### 电极位<sup>①</sup>

将离子浓度与易测得的电极位（如氧化位和 pH）相关联，常常是很方便的事。氧化位涉及半电池反应，其与下列标准的半电池反应相比较：



这个反应的位被任意地假定为等于 0。任何半电池反应的标准自由能的变化，通过下列关系式与标准位  $E^0$  相关：

$$\Delta G^0 = v_e E^0 F \quad (1.45)$$

其中  $v_e$  是反应中涉及的电子数，以及  $F$  是法拉第常数（等于 23,060 卡/伏-克当量）。

## 第四节 反应和平衡方程式

对于论述化学岩石学的复杂平衡关系最有用的概念之一，是关于反应的概念。每一个反应都有一个平衡的方程式。这样的方程式都对体系的变量加以限制。显然，可以发现的反应数愈大，对体系的限制就愈严格。于是，所有平衡方程式的联立解式导致一些变量的消除以及用其他某些变量来表示。在稀少的不变情况下，方程式的数目和变量的数目一样多，这样的体系就完全被固定了。

反应的一般形式可以写为

$$\sum v_R R \rightleftharpoons \sum v_P P \quad (1. a)$$

在这个表达式中  $R$  和  $P$  指的是反应物和生成物组份，以及  $v_R$  和  $v_P$  是相应的理想配比系数。反应物和生成物组份都可以限制在一个相中；在这种情况下反应是均一的。但是，一般说来，某些组份将溶解在固体或流体中（取决于共存相）。

① 关于这方面内容的详细讨论，读者可以参考标准教科书（如 Klotz, 1950）。

有时以指数形式写某一个反应的平衡方程式，是方便的。也就是说，依据平衡常数（仅仅是温度和压力的函数），来写平衡方程式，是合适的。将反应的索引号作为下角标附加在平衡常数上，以便某一个常数总是可以被指派给它的反应，以及不管反应如何发生，该常数可以被视为相同的。这样做也是合适的。本书一般将遵循这种习惯做法。于是，我们将相当于反应（1. a）的平衡常数写为

$$K_{(a)} = \frac{\prod X_p^{\nu_p} \gamma_p^{\nu_p}}{\prod X_R^{\nu_R} \gamma_R^{\nu_R}} \quad (1.46)$$

其中  $K_{(a)} = \exp(-\Delta G_a^0/RT)$ ①。这里希腊字母  $\pi$  代表所有克分子分数和相应的活度系数同它们的理想配比系数的幂相乘的积。当处理等温-等压平衡时这种形式的平衡方程式是方便的。

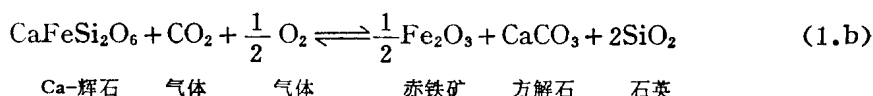
如果探求平衡常数作为温度或压力的函数的变化，我们可以由方程式（1.2）和（1.3）推导出下列一般关系式：

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.47)$$

和

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \quad (1.48)$$

从这一点着眼，检查一种特别的情况是有意义的。为了这一目的，只要考虑 Ca-辉石、赤铁矿、方解石、石英和一种流体相之间的平衡就足够了。这种矿物组合是许多接触变质岩中普遍产出的组合。现在让我们考虑涉及钙铁辉石（Ca-辉石的铁组份）的反应。通常与赤铁矿共生的Ca-辉石中的铁组份量是少的，以及我们可以确定为什么会出现这种情况。反应是



这里，组份出现的相写在组份的下边。在分析这种反应时，必须鉴别热力学上有意义的组份（也就是种类），它们是作为独立变量的化学元素还是化合物。如果只考虑反应（1. b），该体系的组份数是 5。但是，如果我们考虑到  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  和  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相互溶解的情况，我们必须将  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  也作为组份。组份的实际选择是任意的，因为只有它们的数目才计数。例如，我们可以选择元素，Ca、Mg、Fe、Si、O 和 C，或选择氧化物 CaO、MgO、FeO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。我们将提前使用以后要推导的相律，相律可写为

$$v = (n + 2) - \phi \quad (1.49)$$

这里  $v$  是变量或体系的自由度数， $n$  是组份数，以及  $\phi$  是相数。数 2 代表压力和温度的变量。反应（1. b）中涉及的相数显然是 5，因为我们肯定应排除  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$ （在地质条件下，它们按所有的比例相混合）。所以自由度应是 3。于是，在恒定的温度和总压力下，气体种类比例的任何变化都应当反映在 Ca-辉石的成分中。为了详细地阐明，对于平衡条件我们写该反应总的自由能变化必须为 0：

① 当提到另外章节中的反应时，章号附加到下角标上，即  $K_{(3.a)}$ 。