

岩石物理化学基础

周炯苍、王方正 编著



目 录

| | |
|---|--------|
| 前言 | (1) |
| 本书所用物理化学量代号 | (2) |
| 第一章 岩石学现象的化学表示 | (1) |
| 一、体系 and 环境的划分 | (1) |
| 二、状态 and 状态函数 | (1) |
| 三、矿物、岩石成分的化学计量法 | (2) |
| 练习题 | (8) |
| 四、岩石形成及演化过程中化学反应的类型 | (9) |
| 五、再造岩石形成及演化过程化学反应的方法 | (12) |
| 六、岩石中矿物的平衡与稳定 | (20) |
| 练习题 | (22) |
| 第二章 矿物和反应的热力学数据及计算 | (24) |
| 一、体积 | (24) |
| 二、热容 (C) | (26) |
| 三、生成热 (ΔH_f°) and 反应热 (ΔH_r°) | (28) |
| 四、第三定律熵 and 反应熵 | (29) |
| 五、生成自由能 (ΔG_f°) and 反应自由能 (ΔG_r°) | (33) |
| 六、热力学数据手册 | (35) |
| 七、反应吉布斯自由能的计算应用——反应物——生成物稳定域的 标定 ($P-T$) | (36) |
| 练习题 | (43) |
| 第三章 混合相热力学基础 | (44) |
| 一、固溶体热力学基础 | (44) |
| 二、气体混合的热力学基础 | (57) |
| 三、硅酸盐熔体混合的热力学基础 | (57) |
| 第四章 岩石中矿物平衡条件的热力学计算方法 | (57) |
| 一、平衡常数与范托赫夫 (Van't Hoff) 等温式 | (57) |
| 二、含有理想固体反应平衡条件的计算 | (57) |
| 三、含有气相的反应平衡条件的计算 | (57) |
| 四、有离子参加的反应平衡条件 ($pH-Eh$) 的计算 | (57) |
| 五、矿物或岩石与岩浆平衡条件的计算 | (57) |
| 六、交换反应平衡条件的计算——分配系数地质温度计 | (57) |
| 七、地质温度计——压力计对化学反应的选择 | (57) |

| | |
|---|---------|
| 第五章 氧逸度的估算及其应用 | (93) |
| 一、概述..... | (93) |
| 二、估算方法..... | (97) |
| 三、应用实例..... | (110) |
| 第六章 相律和相图 | (117) |
| 一、相律的基本概念..... | (117) |
| 二、相图的制作方法..... | (118) |
| 第七章 一元系相图及其岩石学意义 | (123) |
| 第八章 二元系相图及其岩石学意义 | (126) |
| 一、低共熔相图..... | (126) |
| 二、一致熔融相图..... | (130) |
| 三、分解熔融相图..... | (132) |
| 四、液态有限混溶相图..... | (137) |
| 五、固态无限混溶相图..... | (138) |
| 六、固态有限混溶相图..... | (141) |
| 第九章 三元系相图及其岩石学意义 | (148) |
| 一、浓度三角形概述..... | (148) |
| 二、具低共熔点的相图..... | (150) |
| 三、具一致熔融二元化合物的相图..... | (152) |
| 四、具一致熔融三元化合物的相图..... | (154) |
| 五、具分解熔融二元化合物的相图..... | (155) |
| 六、具分解熔融三元化合物的相图..... | (159) |
| 七、具多形转变的相图..... | (160) |
| 八、具固溶体的相图..... | (161) |
| 九、具液态有限混溶的相图..... | (166) |
| 十、Ne—Kp—SiO ₂ 三元系展开图的分析..... | (167) |
| 第十章 岩浆岩成分的相图投影及其应用 | (172) |
| 一、矿物成分..... | (172) |
| 二、化学成分..... | (174) |
| 第十一章 岩浆的粘度、过冷度及其岩石学意义 | (189) |
| 一、粘度..... | (189) |
| 二、过冷度..... | (195) |
| 矿物共生拓扑相图基本理论 | (201) |
| 矿物相及其共生关系化学组成的图示法..... | (201) |
| 矿物共生组合的规律性..... | (203) |
| 拓扑相图构成的基本原理和方法..... | (205) |
| 拓扑相图举例..... | (217) |
| 多系统 (multisystem) 相拓扑图构成简介..... | (221) |
| 造岩矿物和副矿物的热力学数据表..... | (224) |
| | (233) |

第一章 岩石学现象的化学表示

一、体系和环境的划分

热力学中把被研究的那部分物质对象称为热力学的体系，体系以外与体系有关的物体称为环境。

在实验室里划分体系和环境并不困难。在研究地质作用的产物岩石时，情况就复杂得多。对于同样的岩体，研究的问题不同，体系和环境有不同的划分情况。例如，要研究一个侵入岩的侵位时的温度、压力条件，该岩体有着结构不同的三个相带，三个带结晶的温压条件是不同的。每个相带均可单独当做一个体系来对待，只要研究清楚每个相带中矿物相与熔体相平衡的温压条件，这也就是每个岩带侵位的条件。同样还是这一个岩体，如果要用传热学的方法研究岩体从侵位开始到岩石全部固结为止持续的时间，那么体系的范围就不仅仅是岩体本身还要包括接触热变质作用所涉及到的全部围岩。

不同性质的体系与环境划分的情况亦不同。热力学中把在过程中既没有能量的带出、带入也没有物质的带出、带入的体系称为孤立体系；把只有能量带出、带入而没有物质带出、带入的称为封闭体系；把有物质带出、带入的称为开放体系。像一个等化学变化的变质作用形成的结晶片岩、片麻岩、麻粒岩，没有交代作用的岩浆岩岩体都是封闭体系的典型例子。但用热力学的方法在研究混合岩或矽卡岩的形成条件时，封闭体系的范围的确定，则需要详细的进行研究。只有当查明了混合岩或矽卡岩形成时所涉及到的交代作用的范围之后，才能将体系的界限标定。

体系的范围及性质的确定有着重要的意义。物理化学中的定律都是适用于一定性质的体系。不同的体系有着不同的定律和公式。例如哥尔特施密特矿物相律适用于封闭体系，而柯尔任斯基矿物相律才适用于有交代作用的开放体系。如果不注意这一点，将会出现十分荒唐的结果。

二、状态和状态函数

1. 状态

作为热力学体系的岩石形成和演化过程中，不同的阶段，其性质不同，这样一些性质的总和即称之为状态。状态可以用岩石所处的一系列性质来描述，这些性质可以是体积、压力、温度，组成岩石的矿物和其他物质的成分，岩石的总的化学成分，各个矿物的化学成分，各种组分的化学位，氧化—还原电位等等。诸如上述的一切性质就称为状态变量。

2. 相

相是指体系中能用物理手段单独分离出来且各种性质均一的那部分物质。一个相具有同样的成分和性质。

例如，辉长岩中的斜长石是一个相，透辉石和含钛的普通辉石又是另外的二个相。花岗岩中的条纹长石不是一个相，是由钾质的微斜长石为主晶，钠质的条纹状的碱性长石为客晶的

二个相的混合物。相不能同矿物完全等同起来，相除了指不同的矿物种外，还包括气态，液态的其他物质。

3. 状态参数

状态参数分二类：

1) 容量参数（容量性质），它由体系和组成体系的相的体积和质量决定，具有加和性。例如体系的质量、体积、热容、熵、内能、吉布斯自由能，体系所处的位置等等。

2) 强度参数，与容量参数相反，与体系和相的体积及质量无关，不具有加和性。例如体系的温度、压强、某组分的化学位等等。

容量参数与强度参数可转换，当体系的组成的物质为单位数量（1克，1摩尔等）时容量参数则转变为强度参数。例如，体积、热容为容量参数，而比容、比热、摩尔体积、摩尔热容即为强度参数。

容量参数与强度参数之间还可以用数学式将其联系起来。例如，容量参数热容（ C ）与强度参数温度（ T ）通过热效应（ dQ ）用下式联系起来：

$$dQ = CdT$$

类似上式， dQ 与 T 及熵（ S ）的关系为：

$$dQ = TdS$$

等等。总之，能量这一类表达成容量参数与强度参数的乘积的参数是联系这两类参数的一类状态参数。换言之，总可以找出一个能量参数来用一数学式将容量参数与强度参数联系起来。

4. 状态函数

某一体系处于某种状态，它所具有的那些状态参数并不是孤立的，而是按照一定的函数关系互相联系（互相制约）。其中一些参数变化，另一些参数会按一定的数学关系随之而变化。后面的这类状态参数即为前者状态函数。例如体系的吉布斯自由能（ G ），与体系所处的 T 、 P 体系的组成 x_i 有关，那么

$$G = f(T, P, x_i, \dots)$$

即 G 为体系 T 、 P 、 x_i 的函数， T 、 P 、 x_i 变化必然会导致 G 的变化。且这一变化 dG ，与 dT 、 dP 、 dx_i 是严格按照一定的数学关系相联系。用物理化学中的热力学方法来解决岩石学问题，就是用岩石及组成岩石的矿物所具有的可测的性质（状态参数）用热力学的公式去求那些不可测的状态参数。

三、矿物、岩石成分的化学计量法

化验室提供给我们的矿物、岩石之化学成分的计量，是氧化物的重量百分数（ $Wt\%$ ）。岩矿工作者经常将 $Wt\%$ 换算为矿物的晶体化学式或各种岩石化学指数。但热力学计算中这些计量法多数不能直接引用。热力学中成分的计量常用的是摩尔数或摩尔分数。

摩尔（ mol ）：凡含有 6.024×10^{23} 个基本化学质点的物质为 $1 mol$ 。这些基本质点可以是分子、原子、离子等。在老的文献中，它们分别称为克分子、克原子、克离子，这儿统称摩尔。1摩尔物质的化学质点不同，其重量不同，若为分子则为分子量，原子则为原子量，离子则为离子量。已知物质组成的重量，除以摩尔量则得到摩尔数（ n_i ）。

摩尔百分数（ $mol\%$ ）：若体系中含有几种组分，其中组分 i 的摩尔数与所有组分摩尔数之总和的比，称为摩尔分数。这样的分数值通常以百分数表达，则为摩尔百分数。

i 组分的摩尔分数以 x_i 表示，

显然 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ 。

1. 造岩氧化物 x_i 的计算

将岩石化学成分的氧化物 $Wt\%$ 计算为氧化物 x_i 的步骤是:

- 1) 将氧化物的 $Wt\%$ 除以其分子量, 得到氧化物的摩尔数。或查表求其摩尔数(为前者 $\times 1000$)。
- 2) 将全部氧化物的摩尔数加和得 Σn_i 。
- 3) 用 Σn_i 分别除以各氧化物的摩尔数, 则计算出各氧化物的 x_i 。

如某花岗岩氧化物 $mol\%$ 的计算如表 1-1 所示:

C·I·P·W 标准矿物数字特征, 实质上也是一种标准矿物的 $mol\%$ 。在有些研究中可以直接引用。

表 1-1 花岗岩造岩氧化物 $mol\%$ 的计算

| 氧 化 物 | Wt% | mol | mol% |
|--------------------------------|--------|------|--------|
| SiO ₂ | 71.30 | 1187 | 76.53 |
| TiO ₂ | 0.31 | 4 | 0.26 |
| Al ₂ O ₃ | 14.32 | 140 | 9.03 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.21 | 7 | 0.45 |
| FeO | 1.64 | 23 | 1.48 |
| MnO | 0.05 | — | — |
| MgO | 0.71 | 17 | 1.10 |
| CaO | 1.84 | 33 | 2.13 |
| Na ₂ O | 3.68 | 60 | 3.87 |
| K ₂ O | 4.07 | 43 | 2.77 |
| H ₂ O ⁺ | 0.64 | 35 | 2.26 |
| H ₂ O ⁻ | 0.13 | — | — |
| P ₂ O ₅ | 0.12 | 1 | 0.06 |
| CO ₂ | 0.05 | 1 | 0.06 |
| 总 计 | 100.07 | 1551 | 100.00 |

2. 矿物端元组分 $mol\%$ 的计算

很多矿物存在着类质同像代替, 这实质上是一种固体溶液, 或者可理解为各种端元组分的混合。由单矿物的氧化物 $Wt\%$ 数计算为端元组分 $mol\%$ 的方法及步骤视矿物晶体化学的特点及各端元组分混合的行为不同而异, 下面将一些常见造岩矿物的计算方法介绍如下:

矿物端元组分 $mol\%$ 的计算, 既可以由其氧化物的 $Wt\%$ 的数据直接换算得到, 也可以先计算出矿物的晶体化学式, 而后根据晶体化学式中阳离子的系数换算得到。

1) 长石端元组分的计算

长石通常为钠长石 ($NaAlSi_3O_8$)、钾长石 ($KAlSi_3O_8$)、钙长石 ($CaAl_2Si_2O_8$) 三种端元的混合相, Sr、Ba、Rb 等亦可少量置换其中的 Na、K、Ca。一般的岩石学研究

可忽略不计。长石的类质同像代替发生在配位数为4的位置上是Al—Si代替，这种代替多为 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ，不超过 $\frac{1}{2}$ 。另一位置硅氧四面体之间的大的孔隙，配位数为6—9的位置上为K、Na、Ca的替代。而配位数为4的位置上Al—Si的代替是同K，Na—Ca的置换互相制约的。实际上K、Na、Ca的mol%比就是长石三种端元组分的摩尔比。

例题，见表1—2，长石端元组分mol%的计算

表1—2

| 氧化物 | Wt% | 阳离子mol | 氧原子mol | 晶体化学式中系数 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|----------|
| SiO ₂ | 65.52 | 1091 | 2182 | 2.951 |
| Al ₂ O ₃ | 19.39 | 380 | 570 | 1.028 |
| TiO ₂ | 0.09 | 1 | 2 | — |
| Fe ₂ O ₃ | 0.62 | 8 | 12 | 0.021 |
| CaO | 1.10 | 20 | 20 | 0.054 |
| Na ₂ O | 6.35 | 204 | 102 | 0.552 |
| K ₂ O | 6.58 | 140 | 70 | 0.379 |
| H ₂ O | 0.42 | — | — | — |
| 总计 | 100.07 | 1844 | 2958 | 4.985 |

$$2958/8=369.75$$

$$1844/5=368.8$$

$$X_{KAlSi_3O_8}(\text{mol}\%) = 0.379/0.985 = 38.44\%$$

$$\text{或} = 140/364 = 38.46\%$$

$$X_{NaAlSi_3O_8}(\text{mol}\%) = 0.552/0.985 = 56.04\%$$

$$\text{或} = 204/364 = 56.04\%$$

$$X_{CaAl_2Si_2O_8}(\text{mol}\%) = 0.054/0.985 = 5.52\%$$

$$\text{或} = 20/364 = 5.50\%$$

2) 石榴石端元组分的计算

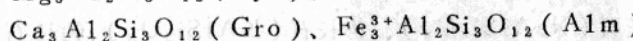
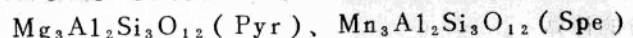
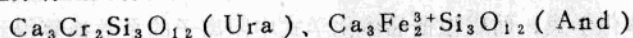
石榴石族矿物晶体化学式通式为 $X_3Y_2Z_3O_{12}$ ，X为8次配位的阳离子，可以是Ca²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺；Y为6次配位的阳离子，其中有Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Mg²⁺；Z为4次配位的阳离子，计有Si⁴⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺等。在晶体化学式计算中，需将其规范化，规范化的原则是：

①当Si⁴⁺不足3时，Al³⁺优先进入Z位，若Al³⁺有剩余进入Y位；若Al³⁺+Si⁴⁺仍不足3才是Fe³⁺、Ti⁴⁺等。

②Ti⁴⁺优先进入Y位，有剩余才进入Z位。

③Mg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺依次优先占据X位，剩余的进入Y位。

石榴石端元组分有30几种，但重要的仅6种：



计算它们的mol%时，考虑的原则是，第一：阳离子最大限度地配入端元分子；第二，在计

算常见端元之前首先用去罕见的原子Y、V、Zr等；第三，Cr³⁺及Fe³⁺在Al³⁺之前配入Y位组成Ura、And分子；第四，尽量避免形成钛榴石，万不得已，在Si耗尽的情况下，才考虑配成钛榴石。阳离子不能全部耗尽时，Fe³⁺、Fe²⁺及Ti⁴⁺及H⁺优先考虑留下来。

例題：常见六种端元组分配置的顺序为：

①以Cr³⁺为基准配Ura，

②以Fe³⁺为基准配And，

③以Mg²⁺（或Al）为准配Pyr，

④以Mn²⁺为准配Spe，

⑤以Ca²⁺（配去Ura、And剩余的）为准配Gro，

⑥以剩余的Al或以Fe²⁺配齐Alm。

例1：表1—3，以阳离子摩尔数直接计算石榴石的mol%

表1—3

| 氧化物 | Wt% | 阳离子mol | Ca ₃ Cr ₂ | Ca ₃ Fe ₂ ... | Mg ₃ Al ₂ | Mn ₃ Al ₂ | Ca ₃ Al ₂ | Fe ₃ Al ₂ |
|--------------------------------|--------|--------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SiO ₂ | 41.71 | 684 | 614.5 | 611 | 81 | 77 | | 12.5 |
| TiO ₂ | 0.56 | 7 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 20.36 | 399 | | | 45.7 | 43 | | 0 |
| Cr ₂ O ₃ | 4.00 | 53 | 0 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 1.15 | 14 | | 2.4 | | | | |
| FeO | 6.17 | 86 | | | | | | 21.5 |
| MnO | 0.27 | 4 | | | | 0 | | |
| MgO | 21.36 | 530 | | | 0 | | | |
| CaO | 4.67 | 83 | 3.5 | 0 | | | | |
| | 100.25 | 1867 | | | | | | |
| | | | 79.5 | 3.5 | 530 | 4 | 0 | 64.5 |
| mol% | | | 11.67 | 0.51 | 77.77 | 0.59 | 0 | 9.46 |

例2：表1—4，以晶体化学式中阳离子的系数计算石榴石mol%

表1—4

| 氧化物 | Wt% | 阳离子mol | 晶体化学式中系数 | Ca ₃ Cr ₂ | Ca ₃ Fe ₂ ... | Mg ₃ Al ₂ | Mn ₃ Al ₂ | Ca ₃ Al ₂ | Fe ₃ Al ₂ |
|--------------------------------|--------|--------|----------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SiO ₂ | 37.34 | 622 | 2.94 | | 0.63 | 0.32 | 0.06 | 1.03 | 0.96 |
| TiO ₂ | 0.39 | 5 | 0.02 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 17.41 | 342 | 1.61 | | | 0.217 | 0.04 | 0.687 | 0.66 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.15 | 89 | 0.42 | | 0.42 | | | | |
| FeO | 14.62 | 203 | 0.96 | | | | | | 0.96 |
| MnO | 0.88 | 13 | 0.06 | | | | 0.06 | | |
| MgO | 2.75 | 68 | 0.32 | | | 0.32 | | | |
| CaO | 19.76 | 352 | 1.66 | | 0.63 | | | 1.03 | |
| | 100.43 | 1694** | 8.00 | | | | | | |
| | | | | 0.00 | 0.63 | 0.32 | 0.06 | 1.03 | 0.96 |
| mol% | | | | 0.00 | 21.00 | 10.67 | 2.00 | 37.67 | 32.00 |

**1694/8=211.75

（以标准阳离子8为基准的换算系数）

3) 辉石端元组分的计算

辉石的晶体化学式的通式： $M_2^{VI} M_1^{VI} T_2^{IV} O_6$ 。若缺少定位的元素分布的测定数据，只有矿物硅酸盐分析数据，其规范化为： $Li, Na, K, Ca, Mg, Fe^{2+}$ 占据 M_1 位， $Mg, Fe^{2+}, Ti, Al^{VI}, Cr, Fe^{3+}$ 分布在 M_2 位上， Si, Al^{IV} 分布在 T 位上。且 Si 不足2时， Al 优先进入 T 位为 Al^{IV} 。 Fe^{2+}, Mg 优先进入 M_2 位，剩余的 Fe^{2+}, Mg 占据 M_1 位。另一较常用的方法是以全岩的 $Mg/(Fe+Mg)$ 作为 M_1, M_2 位内的 $Mg/(Fe+Mg)$ ，据此分配 Fe^{2+} 和 Mg 到 M_1, M_2 。 Fe^{2+}, Mg 在 M_1 位和 M_2 位的分配是随温度的变化而变化的，一般按无序分布处理。

(1) 约德 (Yoder)、蒂利 (Tilley) 法

计算的端元组分是：

$Di (CaMgSi_2O_6), Hd (CaFeSi_2O_6), Ac (NaFe^{3+}Si_2O_6),$

$Jd (NaAlSi_2O_6)$ ，契尔马克分子 (Tsch)： $(Ca, Mg)Al(Al, Si)O_6$

此法适用的辉石最好是富Ca的辉石。

计算的程序是：

①用标准氧法计算辉石的晶体化学式，将计算结果中 $Al(Fe^{3+})$ ，必要时还有 Ti 和 Si 一起配足2，将 Na, K, Ca 放入 M_1 ，不足1时，以 Fe^{2+}, Mg 补足，将剩余的 $Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr, Al, Mn, Ti$ 放入 M_2 。

②以 $Na(K)$ 为准配成 $Jd+Ac$ 。

③以 Al^{VI} 全部配成Tsch分子： $CaAl_2SiO_6, MgAl_2SiO_6$ 。

④以 M_2 位的 Fe, Mn 配成 Hd 。

⑤以 M_2 位的 Mg, Cr 配成 Di 。

例题：表1—5，约德、蒂利法辉石端元组分mol%的计算

表1—5

| 氧化物 | Wt% | 氧原子 mol | 阳离子 mol | 晶体化学 式中系数 | Jd+Ac | Tsch | Hd | Di |
|--------------------------------|--------|------------|------------|----------------|-------|----------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 48.61 | 1618 | 809 | 1.817 | 0.104 | 0.183 | 0.458 | 1.072 |
| Al ₂ O ₃ | 4.80 | 141 | 92 | 0.183 0.028 | 0.006 | 0.183 0.022 | | |
| TiO ₂ | 1.91 | 48 | 24 | 0.054 | | 0.054 | | |
| Fe ₂ O ₃ | 2.75 | 52 | 35 | 0.077 | 0.046 | 0.031 | | |
| Cr ₂ O ₃ | 0.09 | 2 | 1 | 0.003 | | | | 0.003 |
| FeO | 7.14 | 99 | 99 | 0.223 | | | 0.223 | |
| MnO | 0.20 | 3 | 3 | 0.006 | | | 0.006 | |
| MgO | 13.42 | 333 | 333 | 0.616 0.132 | | 0.076 0.132 | | 0.540 |
| CaO | 20.38 | 363 | 363 | 0.816 | | 0.051 | 0.229 | 0.536 |
| Na ₂ O | 0.63 | 10 | 20 | 0.046 | 0.046 | | | |
| K ₂ O | 0.11 | 1 | 2 | 0.006 | 0.006 | | | |
| H ₂ O ⁺ | 0.00 | | | | | | | |
| H ₂ O ⁻ | 0.03 | | | | | | | |
| | 100.07 | 2670* | 1781** | 4.000 | 0.208 | 0.732 | 0.916 | 2.151 |
| mol% | | | | | 5.2 | 18.3 | 22.8 | 53.7 |

*2670/6=445(以氧6为标准的换算系数)

**1781/4=445.25(以阳离子为4作标准的换算系数)

(2) 久城育夫 (Kushiro, 1962)法

适用于较多的辉石系列, 其计算的程序为:

①将化学分析Wt%换算为阳离子mol数,

② $K+Na, Mn+Fe^{2+}, Cr^{3+}+Al,$

③按下列顺序分配阳离子:

Ac ($NaFeSi_2O_6$); Jd ($NaAlSi_2O_6$);

钛辉石: ($CaTiAl_2O_6$);

CaFeAl (Tsch) 分子: ($CaFeAlSiO_6$);

CaAl (Tsch) 分子: ($CaAl_2SiO_6$);

CaFe (Tsch) 分子: ($CaFe_2^{3+}SiO_6$);

Wo ($Ca_2Si_2O_6$);

En ($Mg_2Si_2O_6$);

Fs ($Fe_2Si_2O_6$).

例题1: 表1-6, 久城法计算辉石端元mol%表

表1-6

| 阳离子 | 晶体化学式中系数 | Ac | Jd | CaTiAl ₂ | CaAl ₂ Si | Wo | En | Fs | 剩余 |
|------------------|----------|------|------|---------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Si | 1.79 | 0.16 | 0.06 | 0.00 | 0.105 | 0.475 | 0.72 | 0.22 | 0.055 |
| Al | 0.36 | | 0.03 | 0.12 | 0.21 | | | | 0 |
| Ti | 0.06 | | | 0.06 | | | | | 0 |
| Fe ³⁺ | 0.08 | 0.08 | | | | | | | 0 |
| Fe ²⁺ | 0.22 | | | | | | | 0.22 | 0 |
| Ca | 0.64 | | | 0.06 | 0.105 | 0.475 | | | 0 |
| Mg | 0.72 | | | | | | 0.72 | | 0 |
| K | 0.01 | | | | | | | | |
| Na | 0.10 | | 0.03 | | | | | | |
| | | 0.08 | 0.03 | 0.06 | 0.105 | 0.24 | 0.36 | 0.11 | |
| mol% | | 8.00 | 3.00 | 6.00 | 10.50 | 24.00 | 36.00 | 11.00 | |

例题2: 表1-7. 修正后的久城法计算辉石的mol%

本例是考虑到岩浆岩中很少发现Ca以Wo形式存在, 又有Mg及Fe²⁺存在时应首先形成Di和Hd, 因之将久城的方法略加修正后的方法。

另外还有一些矿物, 像橄榄石、云母等可以当成Fe—Mg二种端元组分的固溶体, 矿物的含铁量, 即 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ 就代表铁端元的mol%。角闪石类矿物因类质同像复杂, 还没有有效的计算方法。

4) 固溶体矿物端元组分mol%计算的意义:

①可定量地确定矿物的亚种。

②可在矿物成分变异图上研究不同成因、产状的矿物成分标型。

③热力学计算中, 计算成分可变的固溶体矿物之平衡条件。

表 1-7

修正后的久城法计算辉石的 mol%

| 阳离子 | 晶体化学式系数 | Ac | Jd | CaTiAl ₂ | CaAl ₂ Si | CaFe ₂ Si | Di | En | Fs | 剩余 |
|------------------|---------|-------|------|---------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|--------|
| Si | 1.782 | 0.098 | | | 0.127 | 0.019 | 1.268 | 0.141 | 0.153 | -0.014 |
| Al | 0.317 | | | 0.064 | 0.253 | | | | | 0 |
| Ti | 0.032 | | | 0.032 | | | | | | 0 |
| Fe ³⁺ | 0.087 | 0.049 | | | | 0.038 | | | | 0 |
| Mg | 0.775 | | | | | | 0.634 | 0.141 | | 0 |
| Fe ²⁺ | 0.150 | | | | | | | | 0.150 | 0 |
| Mn ²⁺ | 0.003 | | | | | | | | 0.003 | 0 |
| Ca | 0.812 | | | 0.032 | 0.127 | 0.019 | 0.634 | | | 0 |
| K | 0.002 | | | | | | | | | 0 |
| Na | 0.047 | 0.049 | | | | | | | | 0 |
| | | 0.049 | 0.00 | 0.032 | 0.127 | 0.019 | 0.634 | 0.070 | 0.077 | |
| mol% | | 4.86 | 0.00 | 3.17 | 12.60 | 1.88 | 62.90 | 6.94 | 7.64 | |

练习题:

1) 试计算下列成分 Wt% 的长石 An, Ab, Or 的 mol%:

| | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|--------|-------|--------|
| SiO ₂ | 65.76 | 64.28 | 51.00 |
| TiO ₂ | -- | -- | 0.06 |
| Al ₂ O ₃ | 20.84 | 19.40 | 30.99 |
| Fe ₂ O ₃ | -- | 0.34 | 0.30 |
| FeO | -- | -- | 0.21 |
| MgO | -- | -- | 0.13 |
| CaO | 0.50 | 0.48 | 13.83 |
| Na ₂ O | 7.59 | 2.74 | 3.29 |
| K ₂ O | 5.49 | 11.80 | 0.20 |
| H ₂ O ⁻ | -- | 0.58 | 0.14 |
| 总计 | 100.09 | 99.62 | 100.16 |

2) 试计算下列辉石的端元 mol% (用久城法):

| | Wt% | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| SiO ₂ | 51.20 | 51.91 | 51.55 |
| TiO ₂ | 0.91 | 0.91 | 0.31 |
| Al ₂ O ₃ | 3.01 | 0.38 | 2.44 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.46 | 27.79 | 2.03 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| FeO | 5.32 | 1.48 | 7.28 |
| MnO | 0.00 | 0.58 | 0.24 |

| | | | |
|-------------------------------|-------|--------|--------|
| NiO | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| MgO | 15.78 | 3.08 | 13.56 |
| CaO | 20.73 | 5.53 | 21.73 |
| Na ₂ O | 0.34 | 10.46 | 0.52 |
| K ₂ O | 0.00 | 0.22 | 0.00 |
| H ₂ O ⁺ | 0.51 | 0.00 | 0.26 |
| H ₂ O ⁻ | 0.00 | 0.06 | 0.00 |
| 总计 | 99.96 | 100.51 | 100.03 |

3) 试计算下列石榴石的端元组分 mol%

| | Wt% | | |
|--------------------------------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| SiO ₂ | 37.47 | 39.25 | 36.24 |
| TiO ₂ | 0.39 | 0.00 | 0.28 |
| Al ₂ O ₃ | 17.41 | 27.42 | 20.36 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.15 | 0.31 | 1.80 |
| FeO | 14.62 | 14.30 | 2.90 |
| MnO | 0.88 | 0.37 | 30.45 |
| MgO | 2.75 | 13.29 | 3.29 |
| CaO | 19.76 | 8.00 | 4.45 |
| H ₂ O ⁺ | 0.00 | 0.00 | 0.04 |
| 总计 | 100.43 | 100.24 | 99.84 |

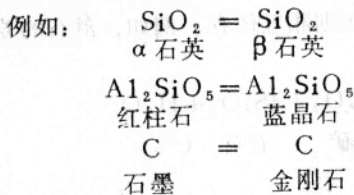
四、岩石形成及演化过程中化学反应的类型

大量的岩石学实际资料，实验岩石学及实验矿物学资料告诉我们，岩石和矿物的形成和演化过程，一类是结晶作用（重结晶作用），另一类是化学反应。这两类过程大多可用化学反应来描述。按照参加反应的相的状态可以分为：

1) 固相—固相反应

这是一类反应物和生成物均是固相的反应，属于此类的反应有：

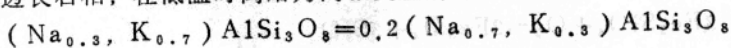
(1) 固相同质多像转变



控制这类反应的主要因素是 T 、 P ，研究这类反应平衡的 $P-T$ 条件，既可研究同质多像变体的稳定 $P-T$ 条件，亦可研究它们的转变条件，为研究含这些同质多像变体的岩石稳定条件提供信息。

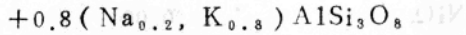
(2) 固溶体的离熔作用

例如，高温的透长石相，在低温时离熔为两相交生的条纹长石。



透长石

低钠长石



微斜长石

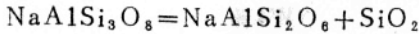
控制这种作用的主要因素是温度，不同的 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 对这类反应的平衡温度亦有影响。

(3) 矿物有序度的变化

这实质上是有序度不同的同质多像转变，像长石、橄榄石、斜方辉石、斜方角闪石等矿物均存在这种情况。控制这种过程的主要因素是温度。一般情况下高温为无序，低温则有利于有序度的升高。矿物有序度的研究对矿物形成的温度条件是一个很好的标志。

(4) 固相—固相反应

最著名的例子是：



钠长石 硬玉 石英

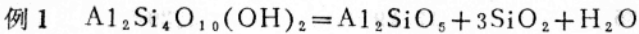
控制这种反应的主要因素是 $T-P$ ，当 ΔV 很小，研究这类反应可当做地质温度计，当 ΔV 很大，研究这类反应可做地质压力计。

2) 有流体相及气相参加的反应

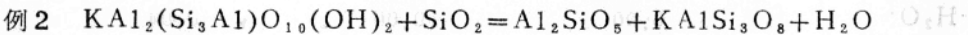
流体相包括气相、液相及硅酸盐熔融相，据参加反应的流体相的状态还可以分成：

(1) 脱水反应（水化反应）

这类反应在变质作用、次生变化和风化作用中是常见的。



叶腊石 蓝晶石 石英 (液)

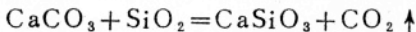


白云母 石英 矽线石 钾长石 (液)

控制这类反应的主要因素是 T 和 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ，研究这类反应对探讨变质作用的 $T, P_{\text{H}_2\text{O}}$ 条件是很有意义的。

(2) 碳酸盐化和脱 CO_2 反应

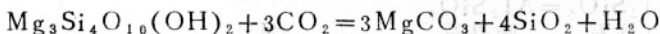
碳酸盐岩变质作用和其他岩石次生变化可见此类反应。例如，硅质灰岩中硅灰石的形成



方解石 石英 硅灰石 (气)

地质过程中，控制此类反应的主要因素是 T 和 $P_{\text{CO}_2}(f_{\text{CO}_2})$ 。

当 CO_2 及 H_2O 同时存在时，脱水反应和脱 CO_2 反应则相互依存，例如，滑石的菱镁矿化：

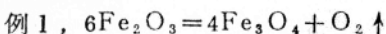


滑石 (气) 菱镁矿 石英 (气)

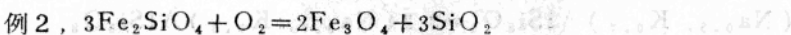
控制这类反应的主要因素是 $T, f_{\text{CO}_2}, f_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

(3) 氧化还原反应：

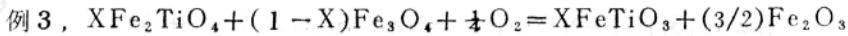
实际上是含有氧气的一种化学反应，在火山活动中以及风化及变质作用中、沉积作用中是广泛存在的。



赤铁矿 磁铁矿 (气)

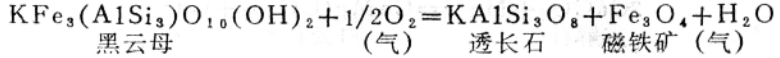


橄榄石 (气) 磁铁矿 石英



钛铁晶石—磁铁矿固溶体 (气) 钛铁矿—赤铁矿固溶体

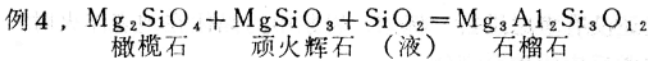
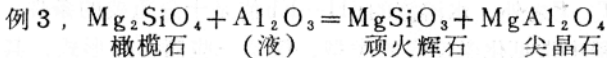
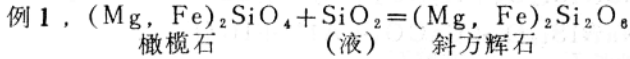
还有一种情况是氧化作用和脱水反应同时进行, 例如火山岩中黑云母暗化边的形成:



控制有 O_2 参加的反应的主要因素是 T 及 $f\text{O}_2$, 还有 P 。

(4) 有硅酸盐熔融相参加的反应

这是岩浆作用中常见的反应类型, 研究这类反应, 对研究岩浆形成及演化的机理是重要的。这类反应的例子很多, 如:



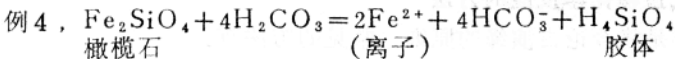
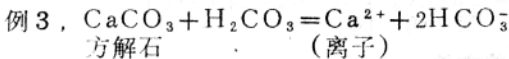
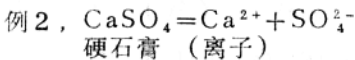
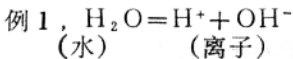
控制这类反应的因素除 T 、 P 外, SiO_2 , Al_2O_3 等熔融相的活度是十分重要的因素。

3) 有离子存在的化学反应

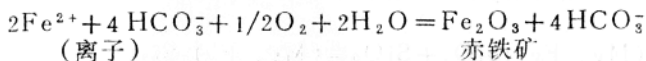
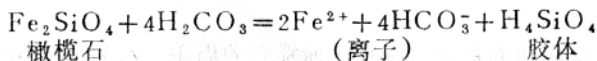
这类反应常常在水溶液中进行。在变质过程中, 特别是交代作用中, 沉积、搬运, 成岩后生、风化过程中, 这类反应是常见的。

① 离解作用

是矿物或水本身离解为离子状态的过程, CO_2 的存在将有利于它的发生。例如:



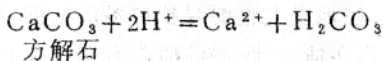
水溶液中有氧气存在时, 离解作用可促进氧气作用的进行, 例如含铁硅酸盐矿物在有 CO_2 和 H_2O 存在时的氧化作用, 实质上是下面二步反应所构成:



② 离子交换反应

这里的离子专指阳离子, 这类反应在热液蚀变、矽卡岩化、成岩、后生及次生变化中例子不胜枚举。

例 1, 方解石在有 H^+ 存在时的离解:



例 2, 斜长石的钠长石化:

MgO与SiO₂结合的结果。

2. 岩石化学的方法

将岩石变化的不同阶段的岩石之岩石化学特点进行对比，这是研究交代岩形成机理的常用方法。因为交代岩石矿物关系复杂，单矿物分离困难，矿物含量变化大，矿物含量统计工作量大，而岩石化学方法则是较为方便的。该法建立化学反应式的原理是，按岩石中氧化物组合为矿物的规律，计算相应的造岩矿物的含量，将这些含量进行对比，则可看出矿物反应的关系。同样，也要与其他岩石学、地质学特征进行对照、综合分析最后确立反应式。

例如，某超镁铁岩发生蚀变依次由纯橄榄岩变为叶蛇纹岩，叶蛇纹岩变为滑石菱镁岩，滑石菱镁岩变为石英菱镁岩，且变化过程中岩石裂隙发育，不是等体积变化，因此无需测定岩石的比重。岩石学研究还表明，滑石菱镁岩中主要造岩矿物是滑石和菱镁矿，菱镁矿的成分为(MgCO₃占90%，FeCO₃占10%，mol%)，滑石的成分接近于理想分子的组成。此外，尚有少许钛铁矿、尖晶石、金属硫化物，次生变化主要为碳酸盐(以方解石为主，少量铁白云石)。石英菱镁岩中造岩矿物为石英、菱镁矿(MgCO₃:FeCO₃=9:1)、少量滑石，付矿物同滑镁岩。两种岩石的岩石化学数据见表1-9。

表1-9

| 岩石 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | CO ₂ | H ₂ O |
|-------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|-----------------|------------------|
| 滑镁岩 | 32.84 | 0.74 | 5.68 | 0.09 | 31.59 | 0.20 | 18.55 | 2.05 |
| 石英菱镁岩 | 29.38 | 0.92 | 3.52 | 0.60 | 29.60 | 0.04 | 31.85 | 1.09 |

• TiO₂、Cr₂O₃、CoO、NiO等数据从略。

据付矿物的情况，TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃、CoO、NiO、Ca均成付矿物及次生矿物，因此算时主要考虑SiO₂、MgO、FeO、CO₂、H₂O等。

建立滑镁岩变为石英菱镁岩化学反应式可按下列程序进行：

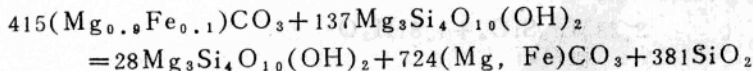
①滑镁岩中矿物摩尔数的计算

将SiO₂、MgO、FeO、CO₂的Wt%换算为mol，据滑石的晶体化学式：Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂，其中MgO:SiO₂:H₂O=3:4:1，按SiO₂的mol数=547为准计算滑石的分子数为：547/4=137；用去的MgO为137×3=411；剩余的MgO=784-411=373；它全部组成MgCO₃(∵菱镁矿中：Mg/Fe=9/1)，故真正的菱镁矿mol数为373/0.9=415。

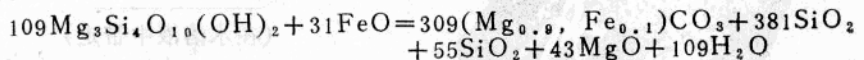
②石英菱镁岩中矿物摩尔数的计算

将Wt%数换算为mol数：SiO₂(489)，MgO(734)，CO₂(724)，FeO(49)。以CO₂为准计算出菱镁矿mol数为724，用去MgO=724×0.9=652，剩余的MgO为734-652=82，组成82/3=27个滑石分子，用去27×4=108个SiO₂，实际组成石英mol数：489-108=381。

得出如下关系：



配平系数后为：



带走