

试用教材

岩石化学

(岩矿专业适用)

王人镜 编著

武汉地质学院岩石教研室

1984年2月

目 录

前言	(1)
岩石化学发展简史	(2)
第一章 岩石化学分析数据的基础知识	(5)
一、岩石化学成分表示法	(5)
二、几个岩石化学分析数据问题	(6)
1. H_2O^+ 和 H_2O^-	(5)
2. 烧 失 量	(6)
3. Fe_2O_3 和 FeO 值的调整问题	(7)
三、全分析总和允许的误差范围及总和的计算方法	(8)
四、岩石的实际化学成分	(10)
五、岩石全分析样品的采集与加工	(11)
第二章 主要元素在岩浆岩造岩矿物中的岩石化学作用	(13)
一、硅 (Si)	(13)
二、钛 (Ti)	(13)
三、铝 (Al)	(13)
四、铁 (Fe)	(14)
五、锰 (Mn)	(14)
六、镁 (Mg)	(14)
七、钙 (Ca)	(14)
八、钠 (Na)	(15)
九、钾 (K)	(15)
十、磷 (P)	(15)
十一、氢 (H)	(15)
十二、微量元素	(15)
第三章 岩石化学基本知识	(17)
一、岩区、岩系、系列、组合概念	(17)
二、岩石化学指数	(18)
1. 钙碱指数 (CA)	(18)
2. 组合指数 (σ)	(19)
3. 碱度率 (A. R)	(23)
4. 分异指数 (DI)	(24)
5. 固结指数 (SI)	(27)

6. 长英指教 (FI) 和镁铁指数 (MF)	(29)
7. 镁铁比值 (M/F, m/f)	(30)
8. 氧化度 (O_x^2) 及氧化率 (O_x)	(30)
9. 拉森指数 (LI)	(33)
第四章 原始玄武岩浆及玄武岩分类	(35)
一、原始玄武岩浆	(35)
二、玄武岩分类	(37)
1. 化学成分分类	(37)
2. 标准矿物成分分类	(41)
3. 根据构造环境对拉斑玄武岩的划分	(44)
第五章 全岩岩石化学计算法及其应用	(46)
一、A. H. 札瓦里茨基岩石化学计算法	(46)
二、超基性岩岩石化学计算法	(57)
三、P. 尼格里“数”岩石化学计算法	(62)
四、CIPW标准矿物岩石化学计算法	(69)
五、巴尔特—尼格里标准矿物计算法 (阳离子标准矿物计算法)	(92)
六、T. F. W. 巴尔特岩石化学计算法 (氧法)	(102)
七、原子—重量法	(104)
第六章 火山岩岩系 (或系列) 的划分及碱性火山岩系的演化类型	(108)
一、区分碱性岩系和亚碱性岩系的图解	(108)
二、亚碱性岩系的再划分	(112)
三、碱性岩系的再划分	(114)
四、碱性火山岩系演化类型	(115)
1. 肯尼迪趋势	(115)
2. 库姆斯趋势	(116)
3. 跨越式趋势	(116)
第七章 岩石化学在岩石学及其它学科中的应用	(118)
一、岩石的化学分类	(118)
二、岩浆岩形成的构造环境及岩浆来源深度	(125)
三、确定岩浆岩的成因	(129)
四、确定岩浆岩的含矿性	(134)
五、确定矿物、岩石的形成温度、压力	(138)
六、原岩恢复	(144)
七、地幔岩中的某些应用	(149)
第八章 稀土元素在岩石学上的某些应用	(153)
一、概述	(153)
二、稀土元素数据整理方法及图解	(153)
三、稀土元素在岩石学上的某些应用	(157)
第九章 数理统计在岩石学中的应用	(163)
一、判别分析在岩体含矿性上的应用	(163)

二、判别分析在岩石定名上的应用	(166)
三、判别分析确定岩体的时代	(167)
四、判别分析确定花岗岩类的成因	(169)
五、点群分析在找矿上的应用	(169)
第十章 实验数据的近似数学表达式 (经验公式)	(172)
一、选点法	(172)
二、平均值法	(173)
三、最小二乘法	(175)
四、拟合曲线方程的求法	(177)
第十一章 岩石化学成分的对标标准——岩石平均化学成分	(182)
一、岩浆岩平均化学成分	(182)
二、地区性岩浆岩平均化学成分	(182)
参考文献	(185)
附表一 由氧化物重量百分数换算分子数表	(189)
附表二 根据CIPW标准矿物的分子数计算重量百分数表	(198)
附表三 戴里的火成岩平均化学成分表	(210)
附表四 诺科斯 (S. R. Nockolds, 1954) 的火成岩平均化学成分表	(214)
附表五 世界三十八类火成岩的平均化学成分 (R. M. Le Maitre, 1976)	(222)
附表六 中国主要岩浆岩种属的平均化学成分 (黎彤、饶纪龙, 1962)	(223)
附表七 岩浆岩中主要硅酸盐矿物及非硅酸盐矿物理论成分	
(硅酸盐矿物成分, 据 A·海德曼, 1969)	(224)

前 言

这本“岩石化学”讲义，是为岩矿专业高年级学生及研究生编写的。经过两年来校内外的讲授试用，听取了多方面意见，又搜集了国内外（包括我们自己）在岩石化学研究中的成果，特别是参阅了邱家骧老师有关未发表的专题讲稿提纲和学习笔记，对初版（1981）作了较大的修改和充实。但由于编者水平所限，还会有不少错误，敬请老师们、同志们指正。

全书由三部分组成。第一，岩石化学基础知识；第二，岩石化学计算方法；第三，岩石化学的应用。重点和主要篇幅在应用部分。

从接受任务到编写，直到这次修编，得到了邱家骧、周珣若、游振东等老师的鼓励和指教，还得到了教研室老师们的关心和帮助。初稿成文后，邱家骧老师及我院化分室杨博光工程师审阅了部分章节。这次陈云兰同志清绘了大部分图件，胡再云同志协助联系制版，在此一并表示感谢。

编著者

1983. 10.

岩石化学发展简史

岩石化学 (Petrochemistry, Петрохимия) 是当代岩石学研究领域中不可缺少的一个组成部分。它的发展大体可分为两个阶段。

第一阶段, 从18世纪初到20世纪五十年代, 这阶段岩石化学主要是岩类学方面的研究。早期仅根据岩石化学分析结果, 以氧化物形式进行岩石的对比和分类。19世纪末以来, 随着硅酸盐物理化学和结晶化学的发展, 对组成岩石造岩矿物成分与化学成分之间关系的进一步了解, 把氧化物进行合理的归并, 换算成少数几个参数或换算为标准矿物成分, 便出现了不同类型的算法, 用以研究化学成分特点、岩石的化学分类以及涉及某些地质问题。显然这比以前已有了很大的进展。应特别指出的岩石化学算法是: CIPW标准矿物算法(1900), P. 尼格里 (瑞士) 算法 (1919), 巴尔特 (挪威) 算法 (1948), A. H. 札瓦里茨基 (苏联) 算法 (1935) 等。这个时期, 戴里 (R. A. Daly) 发表了141种平均的岩浆岩化学成分 (1933), 诺科斯 (S. R. Nockolds) 发表了更详细的世界平均岩浆岩化学成分 (1954)。还应该提到的是阿比赫 (Г. В. Абих, 1841)、巴蒙 (E. D. Beaumont, 1847)、森弗脱 (K. F. Senft, 1857)、罗斯 (J. Roth) 和列文生—列信格 (ф. Ю. Левинсон-Лессинг, 1890), 他们在研究岩石化学成分时发现 SiO_2 含量在火成岩分类上具有极重要的意义, 根据岩石中二氧化硅的含量 (称“酸度”) 把岩浆岩划分为酸性、中性和基性岩类, 分类界线和现代岩石学中岩浆岩的分类界线比较接近。也不能不提到奥赞 (A. Osann, 1933) 在岩石化学上的贡献, 他提出了 Al_2O_3 在组成造岩矿物中的双重作用: 当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (分子数) 时, 岩石为铝过饱和, Al_2O_3 除了形成长石外, 剩余的 Al_2O_3 与 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 相结合形成有色矿物; 在 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 时, 为铝不饱和岩石, Al_2O_3 的数量已满足不了形成长石的需要, 还剩余有 $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O}$ 等, 它们与 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 相结合形成有色矿物成分。S. J. 山德 (1927) 比奥赞更早地注意到岩浆岩中最丰富的 SiO_2 和 Al_2O_3 两种组份, 他依据 SiO_2 和 Al_2O_3 饱和度的情况对岩浆岩进行分类。根据 SiO_2 在岩石中的饱和情况把火成岩分为三类:

1. 过饱和岩石, 含有原生的 SiO_2 矿物 (如石英)。
2. 饱和岩石, 即不含石英又不含非饱和矿物。
3. 不饱和岩石, 含不饱和矿物 (如似长石、刚玉、富Al和Ti的普通辉石)。

根据 Al_2O_3 在岩石中的过量或不足, 又把火成岩分为与 SiO_2 饱和度无关的四个类型:

1. 过铝质岩石。 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (分子数, 下同); 出现刚玉标准矿物; 特征矿物是白云母、黄玉等。
2. 偏铝质岩石。 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 但 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; 标准矿物以钙长石为主; 典型暗色矿物有黑云母、角闪石等。
3. 亚铝质岩石。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$; 标准矿物钙长石少量; 主要含铝矿物是长

右及似长石。

4. 过碱质岩石。 $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$ ；普遍出现碱性铁镁质矿物，如霓辉石、钠闪石等。

第二阶段，从廿世纪五十年代以来的近卅年间，岩石化学的研究突飞猛进，广泛的渗入到地质学的各个领域，主要表现出四大特点：1. 矿床的“火山成因说”已受到极大的重视，在加拿大、苏联等国家相继应用该学说找到许多矿床，或扩大了已有矿床的规模，其中火山岩的岩石化学研究成果起到了不可忽视的作用，从此岩石化学的研究走出了岩类学范围，与找矿工作紧密地结合起来。2. 岩石化学计算方法有新的进展，不仅对已有的方法加以修改完善，而且还出现一些新的算法，如超基性岩的岩石化学算法(H. И. 索波列夫, 1959; 吴利仁, 1963; 王恒升, 1966; 等)，研究交代作用的原子—重量法(傅德彬, 1981)，花岗岩类岩石化学算法(王炎庭等, 1975; 朱为方, 1979)，特别值得提出的是 A. 里特曼(A. Rittmann, 1973)对火成岩不同岩类的化学成分与造岩矿物成分间的关系进行了统计研究，提出了“火成岩的稳定矿物组合算法”，使计算出的矿物成分更接近实际矿物成分。3. 岩石化学研究已广泛深入到岩石学、地质学各个领域。例如可以研究岩石形成时的物理化学条件(B. A. Кутюлин, 1966; J. C. Stormer, Jr. and J. A. Whitney, 1975, 1977)、岩浆岩的成因(R. D. Rajn et al, 1972; B. W. Chappell and White, 1974; 石原舜三, 1977)、火山岩形成的构造环境(G. V. Cottine, 1968; A. Rittmann, 1973; H. K. Löffler, 1979)、岩浆的来源深度(Hatherlon等, 1968; D. Ninkovich等, 1972)、岩浆岩的含矿性(吴利仁, 1963; 南京大学, 1966; 梅厚钧, 1973; 池际尚, 1974; 西北地质科学研究所, 1974; 刘义茂, 1975; D. N. Juniper, 1979; 邱家骧, 1979; 白文吉, 1980; 邓晋福等, 1980)，总之应用岩石化学资料探索地质学各领域中的问题。4. 数学地质和电子计算机在地质科学上的广泛使用，也为岩石化学的研究开创了一个崭新的局面。

我国岩石化学的研究历史，大体与世界岩石化学发展史类似。在廿世纪六十年代前，研究者不多，主要也是岩类学方面的研究，主要代表要算赵宗溥教授(1956)了。六十年代以来，岩石化学研究在广度和深度上都有突飞猛进的发展。1962年第一次有了我国自己的岩浆岩平均化学成分(黎彤等, 1962)，也有了我们自己提出来的岩石化学算法。还应指出，随着国外矿床火山成因理论的兴起，1972年国家大规模地组织了教学、生产、科研单位在“宁芜地区”(南京—芜湖地区)进行多兵种的火山岩区工作方法及综合找矿方法的研究，有力地推动了火山岩研究和岩石化学研究。这个时期就是我国的“火山热”时期。短短的几年在这个地区完成了45个项目的专题研究，其中岩石化学研究涉及了构造环境、成因、岩浆来源深度、形成的物理化学条件、含矿性等等多种问题。这些成果大大缩短了我国与国外在火山岩研究方面的差距。之后，1974年在昆明组织了《全国火山岩地区铁铜矿工作经验交流会》，1980年在浙江杭州召开了《第一届全国火山岩会议》，1982年又在黑龙江五大莲池召开了《中国东部新生代玄武岩及其深源包体学术讨论会》，这些会议上发表的论文表明，岩石化学研究在广度和深度上大大前进了，缩短了与世界研究水平的差距。

那么，什么是“岩石化学”？它的研究任务又是什么？虽然“岩石化学”这一名词早已出现在岩石学文献中，可是直到今天还没有一个十分确切的定义。1946年A. H. 札瓦里茨基下过如下定义：“从广义来解释，岩石化学应该包括当研究岩石的化学性质时，我们所碰到的一切化学问题。”1956年G. И. 契特维里科夫认为：“查明各个岩石及天然组合(岩系)中

的全部化学联系属于岩石化学的研究领域。岩石化学的任务不仅在于研究岩石及其共生组合的化学亲和性，而且还要发现岩石组份和矿物成分中的规律性，并且查明它们在矿物成分上发生变化的原因”。目前所理解的“岩石化学”，是以全岩分析数据为基础，研究各种岩石及其自然组合中的化学联系、分类命名、成因、演化以及与成矿元素的内在联系的一门科学。然而，“岩石化学”到目前为止尚未形成十分完整的体系，与岩石学的其它分支学科相比还不够十分成熟，在一定程度上是作为一种方法运用于岩石学和地质学。

岩石化学的主要任务可概括为五个方面：

1. 研究岩石的分类和命名、岩石组合及岩系的化学分类；
2. 研究岩石化学成分与矿物成分之间的规律性联系；
3. 探索岩石化学计算方法；
4. 寻找岩石含矿性的岩石化学标志；
5. 探讨地质学、岩石学领域中的一些理论问题（如岩石形成的温压条件、岩石的成因、与构造的关系、岩浆的演化等）。

目前岩石化学的研究，主要侧重于岩浆岩方面，尤其是火山岩方面用得更广，只有很少一部分涉及变质岩的岩石化学问题。本讲义重点介绍岩浆岩的岩石化学问题。

第一章

岩石化学分析数据的基础知识

一、岩石化学成分表示法

岩石的化学成分是岩石的基本属性之一。

岩石的化学成分表示法有许多种。有用元素原子重量百分比、原子数百分比或原子体积百分比表示（表1—1）等，但在岩石化学研究中最常用的是氧化物重量百分比（表1—2）。例如从化学分析室发出的岩石分析报告都是用氧化物重量百分数表示（wt%—重量%的英文符号；Bec%—重量%的俄文符号）。

表1—1 戈尔德施密特计算的火成岩中主要元素原子的百分比

元 素	原 子 重 量	原 子 数	原 子 体 积
O	46.59	62.46	91.77
Si	27.72	21.01	0.80
Al	8.13	6.44	0.76
Fe	5.01	1.93	0.68
Mg	2.09	1.84	0.56
Ca	3.63	1.93	1.48
Na	2.85	2.66	1.60
K	2.60	1.13	2.14
Ti	0.63	0.28	0.22

表1—2 花岗岩的平均化学成分（重量%）（戴里，1936，569个平均）

氧化物	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
重量%	70.18	0.39	14.47	1.57	1.78	0.12	0.88	1.99	3.48	4.11	0.19	0.84

硅酸盐岩石全分析一般包括十三种主要组分：SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、FeO、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、H₂O⁺、H₂O⁻。它们的总和一般超过98%。有时在较详尽的分析报告中还包括有ZrO₂、Cr₂O₃、V₂O₅、NiO、CoO、BaO、SrO、BeO、Li₂O、F、Cl、S、CO₂等，但它们在岩石中的含量一般甚微，对于解决一般岩石化学问题并非不可缺少。对硅酸盐岩石一般分析前边十三种组份就够了。除此之外，还需要分析哪些项目，视具体情况而定，例如，某火山岩方解石杏仁体发育，那么CO₂组分的测定就不可少。

岩石的化学成分用氧化物重量百分数表示，这是人为假定的。实际上组成岩石的矿物根本不是以氧化物形式机械地组合，岩石熔融时也不是以氧化物形式分解。近代晶体化学、伦琴射线研究表明，硅酸盐熔融体中物质的状态有离子基团及非离子基团的存在，(SiO₄)⁴⁻和

$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ 等就是离子基团,熔体中并没有自由的氧化物。但是,由于岩石的化学成分用氧化物形式表示比较简便,且沿用已久,已为人们所习惯,因此,现在仍以氧化物形式表示岩石化学成分。

岩石化学成分除指常量元素之外,还应包括微量元素、稀土元素、同位素等,但后三种要求精度高,设备条件要求也高,使用还不普遍。因此,对于后者在本讲义的部分章节中仅作为次要部分涉及。

二、几个岩石化学分析数据问题

1. H_2O^+ 和 H_2O^-

岩石和矿物中的水有三种基本存在形式:结构水、结晶水及吸附水。根据水在矿物中的结合状态,把它们归并为吸附水和化合水两种类型。通常低温烘干测吸附水,高温灼烧测化合水,在化学分析报告中分别以 H_2O^- 和 H_2O^+ 表示。

H_2O^- :表示吸附水。吸附水呈中性水分子存在,它附着于矿物、岩石的表面或裂隙中,形成很薄的薄膜。吸附水在矿物、岩石中的含量是不固定的,随外界的温度、湿度的变化而变化,它不是岩石和矿物的固有组份。对于硅酸盐岩石,在常压条件下,当温度升高达105—110℃时,样品中的吸附水基本上全部挥发。

H_2O^+ :表示化合水。化合水包括结构水(如 OH^-)和结晶水(如 H_2O)两部分。结晶水是以中性水分子 H_2O 的形式存在于矿物的晶格中(如石膏, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),在晶体结构中占有固定的配位位置,数量一定,受到晶格的束缚,结合比较牢固,要使它失去,就需要加热比较高的温度,一般为200—500℃或更高。结构水是以 $(\text{OH})^{-1}$ 或 $(\text{H}_3\text{O})^{+1}$ 离子形式参加晶体结构,同样具有固定的配位位置和确定的含量,在晶格中结合得非常牢固,当加热到300—1300℃时才开始分解并放出水。因此,化合水是矿物的固有组份。

硅酸盐岩石化学分析报告中的 H_2O^+ 和 H_2O^- 是以105—110℃为界,当样品加热到105—110℃时所放出的水就是 H_2O^- ,温度高于105—110℃时,矿物分解放出的水就是 H_2O^+ 。由于各种矿物脱水温度各不相同,所以不同岩石的化合水排出温度也不同,对于新鲜的玄武岩,在900℃温度下灼烧10—15分钟时,全部水分均可放出。

应指出,红外光谱等研究表明(Наседкив, В. В. 1963; 谷口宏充1972; 赵礼, 1975等),火山玻璃中也有 H_2O^+ 。

2. 烧失量(灼烧减量)

样品一般加热到1000℃,灼烧40分钟左右,岩石所失去的重量百分数叫烧失量。

$$\text{烧失量} = \frac{\Delta G}{G} \times 100$$

ΔG :灼烧样品所失去的重量

G :样品重量

当试样加热到灼烧温度并保持一定时间,试样中的 CO_2 、 H_2O^+ 及S、F、Cl、有机物质都将分解放出。因此,所谓烧失量就是包括 CO_2 、 H_2O^+ 、S、Cl、F、有机质等这些组份(有的化验室在未烘干条件下灼烧,烧失量中也包括 H_2O^- 组份)。

一般说,岩石样品组分都比较复杂,因此灼烧过程中成分的变化也较复杂。例如, FeO 在灼烧过程中易氧化为 Fe_2O_3 ,灼烧后的重量反而增加了;如果样品中有机物较多, Fe_2O_3 会被还原为 Fe_3O_4 ,重量减少了。因此,在灼烧过程中样品重量的变化,实质上是灼烧过程中各种化学反应所引起的重量增加和减少的代数和。一般情况下,样品灼烧后总重量变轻,烧

失量定为正值，当样品中FeO很高时，灼烧后总重量可能增大，烧失量就可能出现负值。

什么情况下可测烧失量，什么情况下不应测烧失量？应视岩石组分而定。

当样品组分单一，F、Cl、S、CO₂等在样品中含量甚微，FeO含量也很低，可以测烧失量，此烧失量近似地代表H₂O⁺含量（样品先烘干）。当样品成分较复杂，如碳酸盐和硫化物共存，或FeO、MnO含量较高，不能测烧失量，应分别测定H₂O⁺、CO₂、S等项，因为成分复杂的样品灼烧时，哪些增重，哪些失重，情况复杂，很难明确确定，测烧失量就没有意义。

3. Fe₂O₃和FeO数值的调整问题

矿物或岩石中亚铁的测定，至今仍是化学分析中的难点之一。分析亚铁通常采用热硫酸和氢氟酸的混合酸来分解样品，由于溶解过程中Fe²⁺很容易被空气中的氧所氧化变为Fe³⁺，控制不好，所测的结果有时并不是岩石或矿物中的真正Fe₂O₃和FeO的含量。另一方面样品本身也可能有问题（如已遭受氧化的样品），所测的结果自然也不可靠。对于这些化学分析数据必须加以校正，否则数据无法利用。因为Fe₂O₃和FeO值的正确与否，直接影响岩石的氧化度（见第三章）和标准矿物的计算，进而导致岩石定名等问题的错误结论。

约得和蒂利（Yoder & Tilley, 1962）实验证明，同一块标本，经过不同的热处理，由于铁的氧化状态差别，使CIPW法计算的标准矿物在种类及含量上发生显著的变化（表1—3）。表1—3上A为天然的未经热处理的橄榄玄武岩，B为橄榄玄武岩加热到1100℃历时240小时后的样品，两者化学成分的差别仅仅在于Fe₂O₃和FeO的含量上。分别计算的标准矿物，差别较大。样品A含有橄榄石（ol），而无石英（q）；B正相反，含有q而无ol，而且紫苏辉石（hy）数量也相应减少，出现大量赤铁矿（hm）。因此，随着氧化程度的增加（即Fe₂O₃含量的增高），使ol和hy标准矿物减少，最后出现石英和赤铁矿，把橄榄玄武岩误定为石英拉斑玄武岩。

表1—3 天然橄榄玄武岩（A）及其热处理样品（B）的化学成分和标准矿物*

氧化物	样 品			标 准 矿 物	
	A	B		A	B
SiO ₂	50.87	50.87	q	—	5.82
TiO ₂	0.79	0.79	or	3.34	3.34
Al ₂ O ₃	17.62	17.62	ab	24.63	24.63
Fe ₂ O ₃	1.60	11.50	an	33.36	33.36
FeO	9.94	0.98	di	10.58	9.94
MnO	0.08	0.08	hy	18.90	11.00
MgO	6.25	6.25	ol	5.38	—
CaO	9.32	9.32	mt	2.32	1.16
Na ₂ O	2.94	2.94	hm	—	10.72
K ₂ O	0.59	0.59	il	1.52	1.52
总和	100.00	100.94			

* Yoder & Tilley, C.E., 1962. J. Petrol., 3, 342~532.

引起上述标准矿物成分和数量变化的原因在于，由于氧化使更多的FeO变为Fe₂O₃，从

而形成更多的 hm ，导致 FeO 分子数的减少，这样在以后所计算的 di 、 hy 和 ol 的含量也减少。 di 、 hy 和 ol 的减少，相应地消耗 SiO_2 也少，也就是增加了残余 SiO_2 的含量。可见，由于 Fe_2O_3 和 FeO 的变化，引起了一系列连锁反应，得到完全不同的结果。

为了充分利用受过不同程度氧化的岩石分析数据，必须对 Fe_2O_3 和 FeO 进行校正。怎样判断需要校正？如何进行校正？

欧文和巴腊加（Irvine和Baragar, 1971）依据长期的实践，找出了 Fe_2O_3 与 TiO_2 的关系，提出一个确定岩石中 Fe_2O_3 的上限值经验公式：

$$Fe_2O_3 = TiO_2 + 1.5$$

以后，澳大利亚的R. W. 里麦特尔（R. W. Le Maitre, 1976）结合岩石产状，依据26000个分析资料中 Fe_2O_3 对 TiO_2 的线性回归，修正了上述公式。

火山岩： $Fe_2O_3 = 0.64TiO_2 + 2.5$ （12961个样品）

侵入岩： $Fe_2O_3 = 0.83TiO_2 + 1.6$ （2904个样品）

火成岩： $Fe_2O_3 = 0.78TiO_2 + 2.1$ （24282个样品）

在岩石化学分析报告中，如果 Fe_2O_3 超过此公式允许的上限值，需将超过那一部分 Fe_2O_3 转换为 FeO 。转换公式为：

$$FeO = Fe_2O_3 (\text{超过的部分}) \times 0.8998$$

此外，还可以利用氧化率（OX）与 SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 的关系确定是否需要校正及如何校正。校正方法详见第三章氧化率部分。

三、全分析总和允许的误差范围及总和的计算方法

岩石化学全分析和其它定量分析一样，测得的结果不可避免的存在着误差，但人们总是要求尽可能的接近真实值。因此需要研究分析结果的准确度和精密度。

准确度是表示测量值与真实值之间的符合程度。愈符合，表示误差（测量值与真实值之差）愈小，准确度愈高；愈不符合，误差愈大，准确度愈低。因此准确度直接与误差相联系。误差是衡量准确度的标尺。

真实值是不知道的，但可以测出其算术平均值，每一次测量值与算术平均值之间的差值称为偏差。偏差与精密度相联系。精密度表示测定值与算术平均值之间的符合程度。偏差大，则精密度低；偏差小，则精密度高。

可见，准确度和精密度有着不同的含义。准确度表示测定结果的正确性，精密度表示结果的重现性。在一组测定结果中，准确度高，精密度一定高；反之，精密度高，准确度不一定高。但多数情况下两者是一致的。

通过对标准样品资料研究表明，组份的平均含量 X 与相对误差 ΔX 之间成反比关系（图1—1），组份含量高，相对误差就小，准确度就高。

岩石化学分析结果的精确度，直接影响着对它的使用。什么样的精确度合乎要求呢？这个问题不能简单的回答，因为目的不同，精确度的要求也不一样。对于硅酸盐岩石全分析要求：①一般要求每项精确到小数点后第二位；②分析报告中各组份的测定结果，必须在国家规定的允许误差范围之内；③全分析的总和也必须在国家规定的范围之内。全分析结果的总和应当接近100%，虽然接近100%不一定准确度高（因为误差相互抵消是常有的事），但离开100%太远，肯定误差大。对于岩石全分析，根据我国地质部的规定，各项重量百分数的总和为99.30—100.70%（I级要求，1983）。苏联规定总量应为99.2—100.5%。我国冶金部规定为99.25—100.75%（1973）。

目前我国积累了远远超出百万计的岩石全分析资料，在选用这些资料时，除了考虑选用允许误差范围内的资料之外，还应尽量选用近年的，少用老文献中的岩石化学资料。老资料不如近代分析技术更成熟更精确，即便数据总和在允许误差范围之内，有时往往是各种正负误差互相补偿的结果。

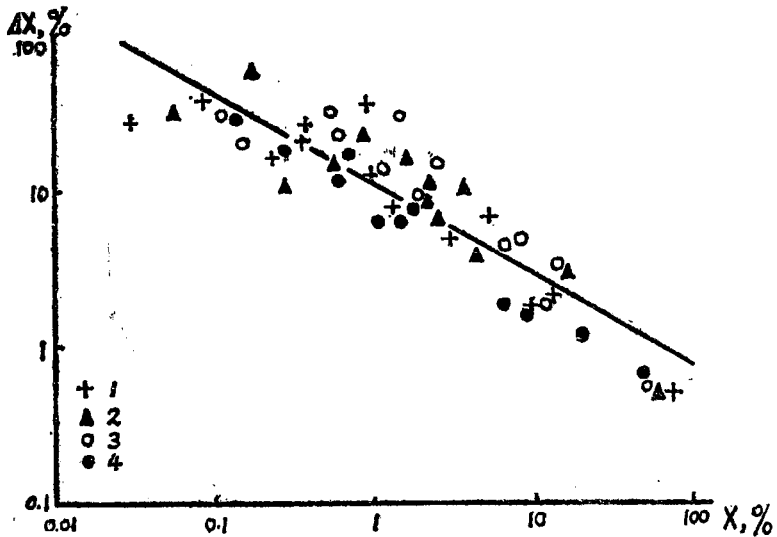


图1—1 氧化物测定精度与其含量的关系（国际标准分析资料，仿苏联1：5万区测方法指南，1974）。十字为花岗岩；黑三角也为花岗岩；黑点为碱性岩；圈为玄武岩。

一般讲，总和超过100%的是少数，大多数在100%以内。这是因为不能把样品中所有微量组份都进行测定所致。

怎样计算全岩分析的总和？不会总和的计算，就无法判断分析结果是否可用。总和不是简单的相加，一般有如下三种情况：

1. 分析各项都是氧化物，则总和等于所有氧化物含量直接相加之和。如福建牛头山拉斑玄武岩（表1—4），样品化验结果总和为99.82，符合精度要求，可以使用。

表1—4 福建牛头山拉斑玄武岩

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Σ
50.32	1.29	15.89	4.01	5.56	0.13	6.71	7.20	2.45	0.39	0.16	0.04	2.21	3.46	99.82

2. 分析结果除有氧化物各项之外，还有氟、氯、硫单质组分的含量，在计算分析结果总和时，不能简单直接相加，必须对F、Cl、S等单质进行校正。

因为在岩石中，F、Cl是以一个阴离子与金属阳离子结合成盐，但在化学分析报告中，金属阳离子以氧化物形式表示，而F、Cl以单质形式表示，这样氧化物中氧的量有一部分是额外加入的，必须从总量中把这部分氧含量扣除，也就是以相应的各种氧当量进行校正。

$$\text{氟氧当量} = \frac{\text{O}}{2\text{F}} = \frac{15.9994}{2 \times 18.9984} = 0.42$$

即全分析报告中若有1%的氟单质时，应从总量中减去0.42%。

$$\text{氯氧当量} = \frac{\text{O}}{2\text{Cl}} = \frac{15.9994}{2 \times 35.453} = 0.23$$

全分析报告中若有1%的氯单质时, 应从总量中减去0.23%。若有2%的氯单质时, 应从总量中减去 $0.23\% \times 2 = 0.46\%$ 。

关于对硫单质的校正, 分两种情况进行校正: (1) 如果样品中仅含有黄铁矿(或其它硫化物含量低到可以忽略不计)。由于黄铁矿的化学式是 FeS_2 , 分析报告中铁是以 Fe_2O_3 形式表示, 硫以单质形式表示, 则2个 FeS_2 生成1个 Fe_2O_3 。

$$\therefore \text{硫氧当量} = \frac{3 \times \text{O}}{4 \times \text{S}} = \frac{3 \times 15.9994}{4 \times 32.064} = 0.37$$

即全分析结果中有1% S单质, 则应从总量中减去0.37%。

(2) 如果样品中只含有磁黄铁矿, 磁黄铁矿分子式为 Fe_7S_8 , 则2个 Fe_7S_8 生成7个 Fe_2O_3 ,

$$\therefore \text{硫氧当量} = \frac{21 \times \text{O}}{16 \times \text{S}} = 0.66$$

当不知硫存在于什么矿物中时, 取这两种硫氧当量平均值(0.52)校正。

以下列分析结果(表1—5)为例, 求其总和。

表1—5

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O^+	H_2O^-	S
44.99	1.37	17.68	8.03	1.77	0.07	3.43	6.66	2.84	0.39	0.20	0.71	2.84	8.68	0.16

如果把上边各项分析结果直接相加, 其和为99.88, 因有S单质存在(假若以黄铁矿形式存在), 必须减去0.06($0.16 \times 0.37 = 0.06$), 所以正确的总和是 $99.88 - 0.06 = 99.82$ 。

3. 化学分析结果中, 有烧失量, 同时还有 CO_2 、 H_2O^+ 、 H_2O^- 以及F、Cl、S等等单质, 在计算总和时, 烧失量参加计算, 而 CO_2 、 H_2O^+ 、 H_2O^- 及F、Cl、S等不参加总和计算, 因为烧失量中包括了它们(一般情况下, 有F、Cl、S单质, 则在烧失量值中已经扣除了相应单质的校正值)。例如某花岗闪长岩分析结果如下(表1—6):

表1—6

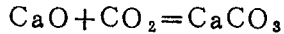
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	烧失
64.92	0.75	15.95	1.57	1.84	0.05	1.34	2.96	5.17	3.55	0.35	0.67	0.26	1.08

如果直接相加, 为100.46。因为烧失量中包括有 H_2O^+ 和 H_2O^- , H_2O^+ 和 H_2O^- 就不应再参加总和计算, 所以正确的总和为 $100.46 - 0.67(\text{H}_2\text{O}^+) - 0.26(\text{H}_2\text{O}^-) = 99.53$ 。

四、岩石的实际化学成分

由化学分析室发出的一个岩石样品分析数据, 一般可以代表岩石真正固有的化学成分, 但有的也并非如此。例如表1—4分析结果中的 H_2O^- , 就不是矿物岩石的固有组分; 另外, 若在偏光显微镜下还观察到方解石组成的杏仁体, 杏仁体是这种玄武岩形成之后次生的充填物, 不是原生成分, 因此还应当把 CO_2 及形成方解石杏仁体相应的CaO量扣除, 再将其它组分重新换算为100%, 换算后的数值(观察 Fe_2O_3 和 FeO 是否要调整, 若需调整, 此处的“数值”指调整以后的“数值”)才代表岩石的实际化学成分。依据岩石的实际化学成分再进行岩石化学方面的研究或计算标准矿物等。当 H_2O^- 和 CO_2 含量甚微, 换算后对其它各项组分影响可以忽略不计时, 可不必重新换算。

有了 CO_2 重量百分数, 通过下边反应式可计算形成方解石杏仁体需要的CaO重量百分数。



设 CO_2 重量%为 a ，形成方解石需要的 CaO 重量%为 x ，又已知 CO_2 分子量为44.01， CaCO_3 分子量为56.08，则 $44.01 : 56.08 = a : x$ ，

$$\therefore x = \frac{56.08}{44.01} \times a = 1.27a$$

为避免计算，可查表1—7。

表1—7 由 CO_2 重量百分数求构成方解石需要的 CaO 重量百分数

%	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0	0.01	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.09	0.10	0.11
0.1	0.13	0.14	0.15	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.23	0.24
0.2	0.25	0.27	0.28	0.29	0.31	0.32	0.33	0.34	0.36	0.37
0.3	0.38	0.40	0.41	0.42	0.43	0.45	0.46	0.47	0.48	0.50
0.4	0.51	0.52	0.54	0.55	0.56	0.57	0.59	0.60	0.61	0.62
0.5	0.64	0.65	0.66	0.68	0.69	0.70	0.71	0.73	0.74	0.75
0.6	0.76	0.78	0.79	0.80	0.82	0.83	0.84	0.85	0.87	0.88
0.7	0.89	0.90	0.92	0.93	0.94	0.96	0.97	0.98	0.99	1.01
0.8	1.02	1.03	1.04	1.06	1.07	1.08	1.10	1.11	1.12	1.13
0.9	1.15	1.16	1.17	1.19	1.20	1.21	1.22	1.24	1.25	1.26
1.0	1.27	1.28	1.30	1.31	1.32	1.33	1.35	1.36	1.37	1.38

表中第一纵行的数字为 CO_2 重量百分数小数点后第一位前的数字，上列横行为 CO_2 重量百分数的小数点后第二位数字，两者垂直相交数字代表所求的 CaO 重量百分数。例如， CO_2 重量百分数为0.13，形成方解石需要的 CaO 重量百分数为0.17。

五、岩石全分析样品的采集与加工

野外采集岩石全分析样品的重量一般100—200克左右就够了，采样时必须注意：

1. 新鲜：选择最新鲜的岩石采样（研究风化、蚀变者除外）。
2. 代表性：所采的样品要能够代表所研究的地质体，例如要确定某层熔岩的岩石名称，最好是采熔岩层中部的岩石。
3. 系统性：在一个剖面上要从下到上系统采样，在侵入体上从内向外系统取样，便于对比和研究其演化规律。
4. 综合性：每采一个岩石全分析样品，同时应取一块岩石薄片样，有条件时，还可配合取光谱样、稀土样、重砂样、电子探针样、同位素样等，以便综合研究，全面分析。
5. 纯净：样品不应有外来杂质，对火山岩来说，含捕虏体、捕虏晶、深源包体、杏仁体等不能做为化学分析样，必须把它们挑出。

野外采集回来的全岩化学样品，一般送化验室处理，但最好自己加工处理后再送化验室。经过破碎→研磨→过筛→缩分→送样。研磨后一般过160—200目，缩分为20克送交化验室（稀土元素样5克即可）。样品加工过程中注意三点：

1. 不能在铁乳钵中砸样，要在碎样机上进行。
2. 每加工一个样品，必须把碎样机、研磨机、筛子等用具清扫干净 防止样品互相污

染。这一步是细致、麻烦然而又是非常重要的一环，否则化学分析结果不可靠，得出的规律可能是虚假的，甚至是完全错误的。

3. 每个样品如果过160目，其所有磨碎的样都要过160目，若最后仍有很少量残余样稍大于160目时，也不能把这部分残余的样扔掉，仍要混在原样中。

作业一

根据下边给出的某熔岩岩石化学分析报告（表1—8）要求：

1. 判断岩石全分析结果是否能用；
2. 求该岩石实际化学成分（镜下见杏仁体为方解石）。

表1—8 某熔岩化学成分分析报告

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	CO ₂	F
48.45	2.62	15.11	5.04	5.48	0.05	5.97	7.33	3.02	2.36	0.45	2.83	1.08	0.25	0.02

第二章

主要元素在岩浆岩造岩矿物中的化学作用

化学元素有100多种,然而仅有少数元素是岩石的主要成份。研究岩浆岩的化学成份,发现只有12种是其构成主要造岩矿物的元素,它们是O、Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P、H。它们在组成岩浆岩造岩矿物中的行为是不同的。

一、硅(Si)

硅在岩浆岩中的分布仅次于氧。硅和氧一起组成硅酸盐结构中的基团。这些基团为四面体,氧原子位于其顶点,硅原子(部分被铝原子置换)则居于四面体中心。硅氧四面体或成为彼此隔离的岛状,或彼此结合成不同的样式(如链状、层状、架状等),构成硅酸盐及铝硅酸盐结构的矿物。硅除了与其它元素组成硅酸盐及铝硅酸盐外,过剩的硅(SiO_2 过饱和条件下)可形成石英类(SiO_2)矿物。

二、钛(Ti)

常见的独立钛矿物有钛铁矿(FeTiO_3)、榍石($\text{CaOTi}(\text{SiO}_4)$)、钛磁铁矿(含 TiO_2 可达16%)、钙钛矿(CaTiO_3)和金红石(TiO_2)。前两种更常见。钛也可以作为类质同象混入物(主要是代替镁)而参与辉石、角闪石及云母的成份,如钛辉石(TiO_2 可达1—5%),三斜闪石(TiO_2 达7%),锂云母(TiO_2 可达2—4.5%)。碱性岩中也出现含钛矿物,如黑榴石、闪叶石和星叶石等,但很罕见。

三、铝(Al)

铝的含量在岩浆岩中仅次于硅元素,主要加入铝硅酸盐矿物中(如长石类、斜长石类)。铝硅酸盐约占全部岩浆岩组成的 $\frac{1}{2}$ 。部分铝参与镁铁硅酸盐矿物组成(如辉石类、闪石类),极少部分形成尖晶石类、石榴石、刚玉等矿物。

铝在造岩矿物中有两种绝然不同的作用。一种作用,也是主要的作用,是在硅酸盐中取代硅氧四面体中的硅,形成络阴离子,起着和硅相同的作用,称为“酸性作用”。和硅离子一样,铝离子为四个氧离子围绕,铝的配位数是4。要使这种结合稳定,必须在晶体结构格架中加入补充离子,以抵偿铝离子取代硅离子原子价之差。碱金属元素就是所需要的补充离子,因此,铝常和碱金属元素(首先是钾,然后是钠)结合成固定的组合,当钾、钠离子含量不足时用钙离子来补偿,构成铝硅酸盐矿物。研究铝硅酸盐矿物的化学式,发现铝离子数与钾、钠、钙离子数有固定的关系(表2—1)。正长石和钠长石,白榴石和霞石中有一个铝离子取代硅,对应的必有一个碱金属钾或钠来补偿,每一个钙长石中有两个铝离子取代硅,对应有一个二价钙来补偿。

铝的另外一种作用是,在硅酸盐结构中取代镁、铁离子,而不是取代硅离子,其作用和镁、铁相同,为阳离子,这叫“盐基性”作用。这种性质的铝离子周围不是四个而是六个氧离子围绕,配位数是6,尖晶石类中的铝就是这样,它不需要有钾、钠、钙来补偿。有些矿