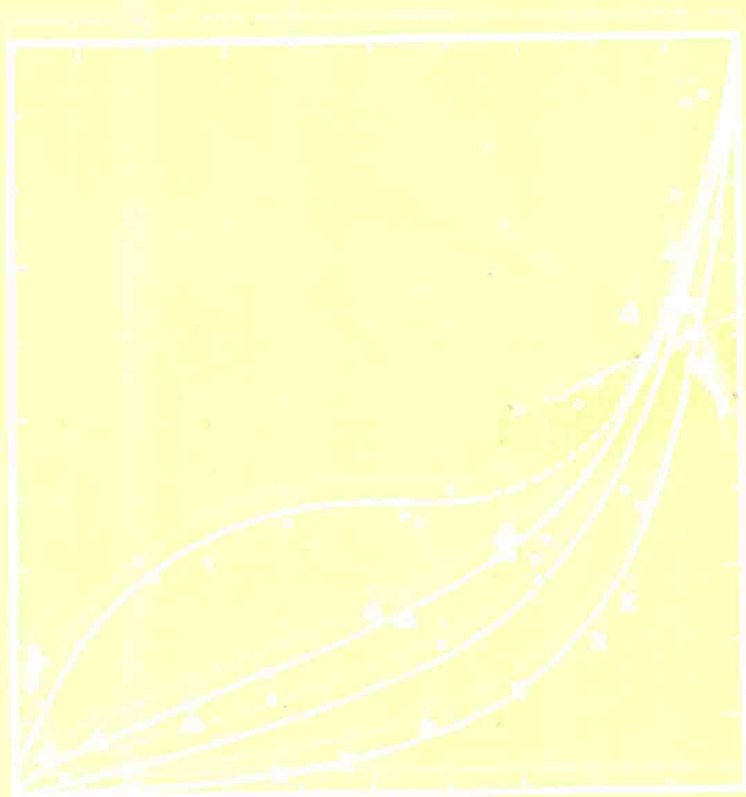


造岩矿物 固溶体热力学

廖卫斯纳 著



地质出版社



造岩矿物固溶体热力学

S. K. 萨克斯纳 著

邓 淦 泉 译

叶 大 年 校

地 质 出 版 社

内 容 简 介

本书从理论上探讨了相组成的改变对矿物共生体压力-温度稳定性影响,介绍了现今流行的固溶体热力学理论,并论述了应用这些理论于造岩矿物固溶体所遇到的各种专门问题。

本书提供的材料,有助于认识矿物-化学问题,并且有助于固溶体理论的发展。

本书对于矿物学、岩石学和地球化学领域内具有一定水平的高等院校师生和科学研究工作者具有参考价值。

S. K. Saxena

Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions

Springer-Verlag Berlin·Heidelberg·New York 1973

造岩矿物固溶体热力学

S. K. 萨克斯纳 著

邓淦泉 译

叶大年 校

*

国家地质总局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1979年9月北京第一版·1979年9月北京第一次印刷

印数1—4,690册·定价0.90元

统一书号: 15038·新440

前 言

本书是为矿物学、岩石学和地球化学领域内高年级学生和科学研究工作者而写的。它为读者介绍了现今流行的各种溶体理论,以及有关复合固溶体多相平衡的各种专门问题的论述。本书广泛引用了J. B. 汤普森 (Thompson)、D. 沃尔鲍姆 (Waldbaum)、R. F. 米勒 (Mueller)、R. 克雷茨 (Kretz)、E. J. 格林 (Green)、S. 戈斯 (Ghose) 新近发表的著作以及本人最近八年来发表论文中的研究成果和探讨心得。

大多数造岩矿物,都是由两种或多种组分混合而成的固溶体。在岩石学上,兰伯格和德沃尔 (Ramberg-DeVore, 1951) 首先应用了这样一个条件,即一种组分在处于化学平衡状态的共存固溶体中的分配,是受热力学定律支配的。他们从理论上进行探讨的重大意义,直到克雷茨 (1959) 和米勒 (1960) 证实了元素在高角闪岩和麻粒岩相内的共存矿物中作有序的分配以后,才为人们认识到。他们的研究,不但指出了化学平衡可以在认出有变质作用的物质中高度达到,而且还指出为了理解自然界的化学过程,这对于阐明溶体的性质是十分重要的。

实验岩石学家已注意到合成共生体中可变组成各相的问题。既然相图对于天然共生体的压力—温度效应能提供更多的信息,就应当有可能改变合成共生体中各相的组成。由于可能存在实验上的困难,最好通过理论来确定各相组成的变化对共生体的压力—温度稳定性的影响。矿物学家和岩石学家要想做到这一点,必须对溶体的热力学理论以及应用这种知识于造岩固溶体所遇到的各种问题作出一定的努力,否则就无能为力。著者期望,本书提供的材料,对于矿物—化学问题的认识以及对于固溶体理论的发展,都能有所帮助。

戈斯 (1961, 1965) 曾应用X射线法对镁铁闪石和正辉石内

Mg^{2+} - Fe^{2+} 的有序—无序作过一番有意义的研究。米勒 (1962) 也考虑过硅酸盐内 Mg^{2+} - Fe^{2+} 的有序—无序情形, 并且认为匀相平衡可以用吉布斯多相平衡的方法来探讨。戈斯的实验工作和米勒的理论研究近来已吸引了不少矿物学家的注意; 由汤普森 (1969)、松井和坂野 (1965)、米勒 (1967, 1969)、弗戈和哈夫纳 (Virgo-Hafner, 1969) 以及萨克斯纳和戈斯 (1971) 等人发表了一些重要论文, 探索和发展了匀相平衡或晶体内离子交换平衡的研究领域。本书第七、八两章讨论离子在晶体内分配的理论时, 著者直率地表达了自己的见解。希望读者通过这些章节, 对这一很少研究的矿物学领域内所遇到的各种问题, 能有一个清晰的概念。

有关这一专著的大部分内容, 是著者在瑞典乌普萨拉 (Uppsala) 矿物学研究所和美国格林贝尔特 (Greenbelt) 的戈达德 (Goddard) 太空飞行中心物理实验室中完成的。在化学热力学和矿物—化学问题方面, 著者和汉斯·兰伯格、R.F. 米勒、拉尔夫·克雷茨以及苏布拉塔·戈斯对本书都作过大有裨益的探讨。

本书原稿各个部分, 承蒙拉尔夫·克雷茨、理查德·沃尔纳 (Richard Warner)、霍华德·戴 (Howard Day)、R.F. 米勒、和苏布拉塔·戈斯大力协助惠予审阅、讨论并提出宝贵意见, 著者特别表示感谢!

S.K. 萨克斯纳

符号与表示法

上标

M	混合
IM	理想混合函数
EM	过剩混合函数

下标

α, β 表示相

其余下标按照顺序代表组分和相

其余符号与表示法

G 体系总的吉布斯自由能。本书中已略去“吉布斯”字样。

U 内能

H 焓

S 熵

V 体积

克分子数量以斜体字母出现

x 克分子分数

μ 化学势

N 或 n 原子数或组分数

a 活度

f 活度系数

W, W', w 第二章中所讨论的交换能

β 第二章中所讨论的溶体参数。注意 β 作为下标出现
时代表相

N 亚佛加德罗数

z 配位数

Z 成序参数

φ 接触分数（或第四章中的活度积）

q_1, q_2 接触因子

$E_{ij}, A_0,$

A_1, A_2 用克分子分数表示的混合自由能表达式中的常数

K 平衡常数

K_D 分配系数

P 压力

T 温度

R 气体常数

以上没有包括到的符号, 属于局部用法, 将在适当处加以说明
组分:

Fo——镁橄榄石 (forsterite, Mg_2SiO_4)

Fa——铁橄榄石 (fayalite, Fe_2SiO_4)

Alm——铁铝榴石 (almandine, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$)

Gr——钙铝榴石 (grossularite, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$)

Pyr——镁铝石榴石 (Pyrope, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)

Sp——锰铝石榴石 (spessertine, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$)

Fs——铁辉石 (ferrosilite, $FeSiO_3$)

En——顽火辉石 (enstatite, $MgSiO_3$)

Ab——钠长石 (albite, $NaAlSi_3O_8$)

Or——正长石 (orthoclase, $KAlSi_3O_8$)

Di——透辉石 (diopside, $CaMgSi_2O_6$)

Hed——钙铁辉石 (hedenbergite, $CaFeSi_2O_6$)

溶体:

ol——橄榄石 (olivine)

gar——石榴石 (garnet)

opx——正辉石 (orthopyroxene)

cpx——斜辉石 (clinopyroxene)

pl——斜长石 (plagioclase)

or——碱性长石 (alkali feldspar)

bi——黑云母 (biotite)

目 录

第一章 热力学与固溶体的关系	1
1. 固溶体	1
2. 化学组分的选择	2
3. 溶体的通性	3
a) 化学势	3
b) 理想固溶体	4
c) 非理想溶体与过剩混合函数	5
d) 矿物中组分的化学势与活度	7
第二章 固溶体的热力学模式	10
1. 正规溶体模式	10
a) 零次近似法	10
b) 简单混合物模式	11
c) 准化学模式	12
2. 二元、三元与四元非理想固溶体的一般关系式	14
第三章 溶体的热力学稳定性	19
1. 临界混合	19
2. 一般条件	20
a) 简单混合物	20
b) 一般的非理想溶体	21
3. 旋节分解	21
4. 准化学近似情况下的临界混合	23
5. 三元固溶体中的不混溶性	24
6. 三元简单混合物情形中混溶性间隔的形成	25
7. 不对称三元溶体情形中混溶性间隔的形成	27
8. 矿物体系中的不混溶性	31
a) 矿物共生的顺序说明	31

b) 内在稳定性与外在稳定性	34
c) 石榴石中的不混溶性	34
第四章 共存相的组成	39
1. 理想溶体模式	39
a) 一组分在两个理想二元固溶体间的分配	39
b) 共存的三元理想溶体	41
2. 非理想溶体	42
a) 一组分在两个简单混合物间的分配	42
b) 共存的正规三元溶体	43
3. 一种阳离子在两个或多个多组分矿物间的分配	46
4. 火成岩中共存矿物的组成与化学平衡	50
5. 根据共存各相的组成推断矿物共生组合形成时的 物理化学条件	53
6. 正辉石的稳定性	55
7. 痕量元素的分配	59
第五章 利用共存矿物组成测定组分活度	63
1. 根据完全分配等温式可得到的组成数据	63
2. 关于完全分配等温线的组成数据与两共存相其中 一相的活度-组成关系	66
3. 计算范例	67
第六章 根据两相数据分析测定组分活度	74
1. 对称混合物	74
a) 简单混合物	74
b) 高度有序的对称混合物	75
2. 不对称溶体	75
a) 亚正规模式	75
b) 准化学近似法	77
3. 混合函数计算实例: CaWO_4 — SrWO_4 体系	78
4. 具有不同晶体结构的共存相	83
第七章 硅酸盐中的有序-无序	86
1. 有序-无序与固溶体模式	86

2. 结晶内的离子交换与位置活度	90
3. 混合热力学函数	92
4. 有序-无序动力学	96
第八章 辉石固溶体	99
1. 正辉石	99
a) 位置间的离子交换	99
b) 单个位置点上的有序-无序与溶体模式的选择	100
c) 受热正辉石中某个结晶学位置上占有率的测定	101
d) 按简单混合物情况处理时的结晶学位置	101
e) 同一结晶学位置按简单混合物情形处理时的混合热力学函数	103
f) 作为准化学近似溶体处理时的结晶学位置	112
g) 温度873°K下的活度-组成关系	114
h) 离析	115
2. 钙质辉石	116
a) Fe^{2+} 、Mg 和Ca 在晶体内的分配	117
b) 根据正顽火辉石-透辉石双结曲线上的数据求位置 M 2 中的混合热力学性质	120
第九章 橄榄石固溶体	125
1. 鲍温-沙伊尔 (Bowen-Schairer) 数据	125
2. 温度 1200°C 下的 Fe-Mg 橄榄石	127
3. 钙镁橄榄石 (CaMgSiO_4)-镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 体系	130
第十章 长石固溶体	133
1. 有序-无序	133
a) 钾长石	134
b) 钠长石	134
c) 钙长石	135
d) 成序过程	135
2. 长程成序参数与根据晶体结构数据计算 Al 位置 占有率	137

3. 理想构型熵.....	138
4. 二元长石的混合热力学函数	140
a) 单斜碱性长石.....	140
b) 斜长石.....	144
c) 三元长石.....	151
第十一章 固溶体与地质温度计	153
1. 晶体间的平衡	153
a) 一组分在共存简单混合物间的分配.....	153
b) 共存的斜长石与碱性长石.....	156
c) Fe 和Mg 在共存矿物中的分配.....	160
d) 其它元素的分配.....	164
2. 有序-无序	165
a) Fe-Mg 硅酸盐	165
b) Fe-Mg 在正辉石内的有序-无序	167
c) 长石中的有序-无序	168
3. 其他地质温度计	169
参考文献.....	171

第一章 热力学与固溶体的关系

本章介绍了一种组分在一种溶剂中的浓度及其化学势和其它混合热力学函数之间的热力学关系。关于统计热力学方法和简化的假设。已由一些热力学家特别是登拜 (Denbigh, 1965)、古根海姆 (Guggenheim, 1952, 1967) 和普里戈金与德菲 (Prigogine-Defay, 1954) 作了详细的介绍。新近, 汤普森 (Thompson, 1967) 也研究了简单溶剂的性质。著者除了把热力学与二元溶剂、三元溶剂以及多元溶剂的关系进行概括性的叙述以外, 还考虑到应用这些关系于硅酸盐矿物所遇到的各种困难问题。至于其中一些问题, 例如组分的选择和它在硅酸盐中的化学势的定义, 兰伯格 (Ramberg, 1952, 1963)、克雷茨 (Kretz, 1961) 和汤普森 (1969) 都曾有过探讨。

1. 固 溶 体

本书所指的固溶体, 是指能相互形成一类质同象系列的造岩硅酸盐矿物。这种固溶体具有一定的结构骨架, 而骨架上往往又有两种或多种不等效的结构位置。结构位置以及占据在它上面的离子的类型, 随固溶体的不同而不同。一种溶剂总的晶体对称性, 并不随组成的变化而变化, 虽然, 从微观的观点来看, 晶体内部某些细微部分, 也就是单个的结构位置的形状和大小, 也许会随组成的变化而有所不同。

正辉石 (opx) $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 可以看成是溶剂的一个范例。在这种晶体结构中, 存在有与 c 轴平行的单硅酸盐链, 这些链通过八面体配位的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 连结在一起。有两种结构上不等效的位置 M1 和 M2 被 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 所占有。M1 的八面体空间是近于规则的多面体, 但 M2 的空间却大大地受到歪曲变形。如

果晶体中 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 的含量发生改变, 晶体总的对称性虽不改变, 但多面体 M1 和 M2 却有明显的改变。在增大 Fe/Mg 比的情况下, M1 变得更有规则, 而 M2 变得更为歪曲。在同一晶体结构骨架内各个结构位置上这种微观的变化, 可以看成是连续的; 由此引起能量的变化, 是组分混合或溶解成固溶体的一种结果。

当形成固溶体的各个端元组分^①的晶体结构相同时, 即, 各种阳离子就占有相似的配位位置, 晶胞大小相近, 那么在很宽的温度范围内, 我们可以得到一个完整的固溶体系列。在结构不同的各种晶体之间, 也可能存在固溶体。在这种情况下, 存在一个临界温度, 在这种临界温度下, 溶体通常可以离析成两种不同的固溶体, 彼此具有不同的晶体结构。斜长石 ($NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$) 可以看成是这一类型的固溶体。在较高温度下 ($700^{\circ}C$ 及以上), 它的两种端元组分形成一个连续固溶体系列, 这种连续固溶体的结构从无序的 Al-Si 端元组分 (钠长石) 连续变化到有序的 Al-Si 端元组分 (钙斜长石)。在较低温度下 ($\sim 600^{\circ}C$ 及以下), 存在一种离析成中间固溶体的复合体。

2. 化学组分的选择

矿物组分的定义或确定法, 并不只是唯一的。拿正辉石来说, 它的组分既可以看成是分子 $MgSiO_3$ 和 $FeSiO_3$, 也可以看成是 MgO 、 FeO 和 SiO_2 , 还可以看成是离子 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Si^{4+} 和 O^{2-} 。在岩石学的研究中, 组分的选择是根据有关矿物的已知化学反应或假定的化学反应来确定的。在正辉石的情形中, 用 $FeSiO_3$ 或 FeO 作为组分比较方便, 即使在正辉石的晶体结构中并不存在这类独立的单元。不过, 当考虑硅酸盐固溶体的热力学性质时, 只有把离子视作组分才是符合真实情况的 (见Bradley,

① 由两种或多种简单化合物形成一系列同晶形固溶体时, 这种简单化合物就称为端元组分 (end members)——译者注

1962)。诚然,值得注意的是,如果在正辉石中阳离子 Fe^{2+} 被 Mg^{2+} 置换而不引起硅酸盐构架的任何改变,或者即使有微小的变化,其变化也是与 Fe/Mg 比的变化成正比,这时确定 FeSiO_3 或 Fe^{2+} 作为组分的任何一种选择法意义都相同(见 Saxena-Ghose, 1971)。然而,这一情况在其他某些固溶体例如斜长石的情形中就不真实了,在这一情形中, Na/Ca 比的变化,既导致 Al-Si 构架结构上的变化,也导致组成上的变化。

3. 溶体的通性

a) 化学势

当描述溶体的混合特性时,我们特别注重某一组分 n_1 的偏克分子吉布斯自由能 G_1 , 它由下式表示:

$$G_1 = \left[\frac{\partial G}{\partial n_1} \right] T, P, n_2, n_3, \dots \quad (\text{I}-1)$$

式中 G 为体系总的自由能。 G_1 通常简略成 μ_1 , 称为组分 n_1 的化学势。显然,化学势 μ_1 就是当过程在 $T, P, n_2, n_3, \dots$ 恒定不变的条件下进行时,由于在一定的体系内加入无穷小量的组分 n_1 所引起体系总的自由能的变化。 μ 是一种强度变量,它只与 P 和 T 有关,而与 n 无关。用功的术语来表示化学势,可以体会成由于加入了无穷小量的该组分所引起每克分子相增加的作功能力。有关内能 U 、熵 S 和体积 V 的基本方程式,可以表达成

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I}-2)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I}-3)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I}-4)$$

一种组分在溶体中的化学势,是一种很有用的热力学量,因为化学势所表现的性质恰好就是该组分在溶体中存在时所表现出来的偏克分子吉氏自由能。换句话说,某一组分的化学势,可以看成是溶体总的吉氏自由能中由于该组分的存在所赋予的那一部

分。

b) 理想固溶体

理想溶体模式，是一种很有用的参考状态，特别对于固溶体来说是如此。和液态溶液不同，这里我们可以想像， A 和 B 两种原子或两种以上的原子的混合作用，是混晶中可以为 A ， B 原子占有的位置的数量关系。设想有一种纯的晶体，其中含 A 原子数为 N_a ，另一种纯的晶体，其中含 B 原子数为 N_b 。当两者混合后，在混合晶格中 A 和 B 都会存在；如果这两种原子就其体积和作用力方面都非常相似，而且两者的晶体构架在几何形状上也都相象，在这种混合过程中，则晶体构架总的几何形状实质上仍将保持不变；这就会有如下关系：

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad (I-5)$$

为了使式(I-5)能够成立，有必要：(a)原来的两种晶体和溶体的结构相同；(b)各种原子在结晶学位置间能够相互交换而不引起原子能态或分子能态或体系总体积的任何改变。在这些假定情况下，混合熵就由下式来表示(见Denbigh, 1965)：

$$\Delta S = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) \quad (I-6)$$

式中 x_a 为原子比 $N_a/(N_a + N_b)$ ；同理， x_b 为原子比 $N_b/(N_a + N_b)$ 。若(a)和(b)两假定真实，则求 ΔS 的上一表达式，是预料中的结果，从而 A 和 B 的分配是随机性的。

吉氏自由能的变化为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

应用式(I-5)和(I-6)，得

$$\Delta G = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) \quad (I-7)$$

令 μ_a 和 μ_a^0 分别代表 A 在混合物中和在纯晶体中的化学势(两者均在相同的压力和温度下)。则从式(I-1)可得

$$\mu_a - \mu_a^0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_a} \right)_{T, P, x_b} \quad (I-8)$$

或

$$\mu_a - \mu_a^0 = RT \ln x_a$$

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln x_a \quad (\text{I}-9)$$

这些式子, 可用来定义理想溶液。根据关系式 (I-9), 若溶液中每一组分的化学势都是它的克分子分数对数的线性函数, 则该溶液就是理想溶液。

溶液的吉氏自由能, 可以表达成

$$G = \sum_i (x_i G_i) + G^M \quad (\text{I}-10)$$

式中 x 为克分子分数, G_i 为纯组分 i 的自由能, G^M 为混合过程中的自由能变化。 G^M 可以表达成

$$G^M = \sum_i x_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (\text{I}-11)$$

对于理想溶液的情形来说, 混合自由能 G^M 由下式表示:

$$G^M = RT \sum_i (x_i \ln x_i) \quad (\text{I}-12)$$

式 (I-11) 中的量 $(\mu_i - \mu_i^0)$, 表示在压力和温度不变的条件, 由于混合过程的结果一克分子组分 i 的自由能的固有变化。

c) 非理想溶液与过剩混合函数

溶液中组分 i 的化学势与其活度的关系, 由下式表示:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{I}-13)$$

理想溶液是一种极限情况, 此时 a_i 即等于克分子分数 x_i 。在所有其余情形中, a_i 与 x_i 之间的关系由下式联系:

$$a_i = f_i x_i \quad (\text{I}-14)$$

式中 f_i 为溶液中组分 i 的活度系数。

溶液的混合克分子自由能 G^M , 由下式表示:

$$\begin{aligned} G^M &= RT \sum_i (x_i \ln a_i) \\ &= RT \sum_i (x_i \ln x_i) + RT \sum_i (x_i \ln f_i) \end{aligned}$$

$$=G^I M + G^{EM} \quad (\text{I}-15)$$

式中 G^{EM} 为 $RT \sum (x_i \ln f_i)$, 称为过剩混合自由能。过剩性质的定义, 规定为溶体的实际性质与理想溶体性质之差 (见 Prigogine-Defay, 1954)。各种不同的过剩混合函数, 可表示于下:

(a) 过剩熵:

$$\begin{aligned} S^{EM} &= - \frac{\partial G^{EM}}{\partial T} \\ &= -RT \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right) - R(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2) \end{aligned} \quad (\text{I}-16)$$

(b) 过剩焓:

$$H^{EM} = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G^{EM}}{T} \right)}{\partial T} = -RT^2 \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right) \quad (\text{I}-17)$$

(c) 过剩体积:

$$V^{EM} = \frac{\partial G^{EM}}{\partial P} = RT \left(x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial P} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial P} \right) \quad (\text{I}-18)$$

吉布斯—杜埃姆 (Gibbs-Duhem) 方程把活度或活度系数与克分子分数关联起来, 很为有用。这些方程是

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right) = 0, \quad (\text{I}-19)$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (\text{I}-20)$$

如果知道其中一种组分的活度或活度系数随克分子分数而变的关系, 那么, 就可以利用积分求出另一变化关系中的活度或活度系数如下 (见 Wagner, 1952),

$$\ln f_1 = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} dx_2 \quad (\text{I}-21)$$