

内 容 介 绍

本书是作者在综合大量中外文献的基础上，结合自己多年的教学体会与科研成果编著而成的。全书共分12章，既反映了当代岩石物理化学的现状与水平，又密切联系结晶岩石学的实际问题。在深入浅出的讲述中，恰当地安排了一些实例与习题，有助于广大读者自学。

本书可作为岩矿、地化、矿产、地质等专业大学生和研究生的教材，也可供有关科研和生产单位的技术人员自学。

前 言

岩石物理化学,是岩石学尤其是结晶岩岩理学的理论依据,也是实验岩石学的理论基础。随着高温高压实验技术的不断发展,以及岩类学向岩理学的迅速过渡,岩石物理化学也在突飞猛进,日新月异。岩石物理化学在解决岩浆来源、岩石成因、温压条件、结晶过程、演化机理,以及板块构造、地球层圈、物相变化、深部地质、变质条件、矿床成因等问题上,已属缺之不可而日显重要了。可以说,作为地质工作者,不具备岩石物理化学基础,就难以理解理论岩石学的基本内容,也无法跟上当代岩石学的步伐。

国内外有关岩石物理化学及物理化学的专著及文献,已有相当数量问世。但前者侧重实际应用,而基础理论介绍不够;后者着眼于基础理论,而联系岩石实际不足。我们在长期教学、科研实践中深刻地体会到,在二者之间须要建立一座桥梁,使其能有机地结合起来。鉴于此,我们编写了此书。

本书是在综合大量中、外文献的基础上,结合作者多年来在教学中的体会和科研工作成果编写而成的。我们力求做到以下几方面:1.先进性:既反映当代物理化学现状,又能符合现代岩石学的水平;2.实用性:既系统阐述有关的物理化学基本原理,又密切联系结晶岩石学的实际问题;3.适用性:不仅在内容安排上由浅入深、循序渐进,而且通过具体实例及习题,有助于读者的理解与掌握。

全书共分12章:第一章介绍岩石的形成及其演化过程确立为化学反应式的方法;第二章结合岩石学及矿物学实际,介绍了经典热力学的一些公式和基本概念;第三章讲述了近代固溶体热力学及统计热力学中有关混合热力学的一些基本概念;第四章阐述了运用热力学计算方法解决岩石学问题的一些实例;第五章专门介绍了氧逸度和氧缓冲剂的基本概念、应用实例以及氧逸度的各种估算方法;第六章阐述了相律和相图的基本概念、制作相图的各种方法,包括由混合的Gibbs函数—组成曲线推导相图的方法;第七、八、九章除了系统地介绍了一元、二元、三元体系的一般相图类型,判读方法及其应用外,还吸收了当代实验岩石学的最新成果,补充了“干”与“湿”的高压相图以及它们的岩石学意义;第十章介绍了岩浆岩矿物和岩石的化学成分在相图上的投影方法及其应用;第十一章扼要介绍了岩浆粘度、过冷度的基本概念和实验研究的某些新成果,以及它们与成核密度、晶体生长速度、岩浆岩结构等方面的关系;第十二章详细阐述了与变质作用有关的矿物共生拓扑图解,把矿物共生规律的研究与几何学、高等数学及热力学结合起来。

本书可作为岩矿、地化、矿产、地质等专业大学生，及岩石、矿物、地化、矿床等专业研究生的专题教材，也可作为科研及生产单位广大地质、岩矿、找矿、勘探工作者的参考书。

书中第一、二、三、四、十二章由王方正执笔，第五、六、七、八、九、十、十一章由周询若编写。

在本书编写过程中，曾得到池际尚、苏良赫教授的关怀与支持。张昌明先生、游振东教授、孙作为教授及莫宣学副教授曾审阅过部分章节。本书完稿后，又承蒙王德滋教授、李纯用教授系统审阅了全文。文中插图由肖诗宇、彭泥泥、唐核芝清绘，柯国钧、郑济林、金志云协助清抄文字部分。在此，我们一并表示深切的谢意。

由于笔者水平有限，编写时间仓促，书中错误和不当之处，在所难免，敬请广大读者指正。

作 者

1985年9月于北京

目 录

前言

第一章 岩石学现象的化学表示	(1)
一、体系和环境的划分	(1)
二、状态和状态函数	(2)
1. 状态	(2)
2. 相	(2)
3. 状态参数	(2)
4. 状态函数	(3)
三、矿物、岩石成分的化学计量法	(3)
1. 化学热力学中的计量法	(3)
2. 造岩氧化物 x_B 的计算	(4)
3. 矿物端元组分 $x_B(\text{mol})$ 的计算	(5)
四、岩石在形成及演化过程中化学反应的类型	(11)
1. 固相—固相反应	(11)
2. 有流体相及气相参加的反应	(12)
3. 有离子存在的化学反应	(13)
五、建立岩石形成及演化的化学反应的方法	(15)
1. 岩相学、矿物学方法	(15)
2. 岩石化学方法	(17)
3. 几何法	(18)
4. 代数法	(20)
5. 实验矿物、实验岩石学方法	(24)
六、岩石中矿物的平衡和稳定	(25)
1. 平衡与稳定, 准平衡与准稳定	(25)
2. 平衡态的热力学标志	(26)
3. 平衡的岩石学、矿物学标志	(26)
第二章 矿物和矿物反应的热力学数据及其计算	(29)

一、概述	(29)
1. 标准状态	(29)
2. 比量、摩尔量、偏摩尔量	(31)
二、体积	(32)
1. 摩尔体积(V_m)	(32)
2. 体胀系数(α_V)	(33)
3. 压缩率(k)	(33)
4. 偏摩尔体积(V_B)	(34)
5. 化学反应标准摩尔体积的改变值(ΔV°)	(34)
三、热容(C)	(35)
1. 定义	(35)
2. 反应热容(ΔC_p)	(36)
四、生成热(ΔH_f°)与反应热(ΔH_r°)	(37)
1. 生成热(ΔH_f°)	(37)
2. 反应热(ΔH_r°)	(37)
五、热力学第三定律熵和反应熵	(38)
1. 第三定律熵的定义	(38)
2. 硅酸盐矿物第三定律熵的近似计算	(39)
3. 反应熵(ΔS_r)	(42)
六、生成Gibbs函数(ΔG_f°)和反应Gibbs函数(ΔG_r°)	(43)
1. Gibbs 函数的基本关系式及研究的意义	(43)
2. 任意温度下 Gibbs 函数的计算方法	(43)
3. 压力对反应 Gibbs 函数的效应	(45)
4. 反应 Gibbs 函数实验数据	(45)
七、热力学数据手册介绍	(46)
八、反应Gibbs函数(ΔG_r)的应用: 反应物—生成物稳定域的标 定($P-T$)	(47)
第三章 混合相热力学基础	(59)
一、固溶体热力学基础	(59)
1. 理想溶液	(59)
2. 非理想结晶溶液	(64)
二、气体混合的热力学基础	(74)
1. H_2O-CO_2 混合气相的热力学	(74)
2. CO_2 、 H_2O 的活度系数	(75)

三、硅酸盐熔体混合的热力学基础	(78)
1. 硅酸盐熔体的结构	(78)
2. 简单氧化物理想混合模型	(80)
3. 正规溶液模型	(81)
第四章 岩石中矿物平衡条件的热力学计算方法	(83)
一、平衡常数与范托赫夫 (Vant Hoff) 等温式	(83)
二、含有理想固溶体的反应平衡条件的计算	(84)
三、含有气相的反应平衡条件的计算	(87)
1. 参加反应的气体是理想气体	(87)
2. 参加反应的是实际气体	(91)
3. 参加反应的是混合气体	(93)
四、有离子参加的反应的平衡条件 (pH—Eh 的计算)	(97)
1. 化学反应平衡的 pH 条件的计算	(97)
2. pH—Eh 条件的估算	(98)
五、矿物或包体与岩浆平衡条件的计算	(100)
1. 活度方程	(100)
2. 熔浆中压力对硅酸盐组分活度的效应	(104)
3. 岩浆中矿物平衡条件的计算	(106)
六、交换反应平衡条件的计算——分配系数地质温度计和压力计	(113)
1. 交换反应的平衡常数与分配系数	(113)
2. 交换反应平衡条件计算	(114)
3. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 在共存的两种长石中分配的 P — T 条件计算	(115)
七、地质温度计和地质压力计对化学反应的选择	(116)
第五章 氧逸度 (f_{O_2}) 的估算及其应用	(119)
一、概述	(119)
1. 氧逸度的概念	(119)
2. 氧缓冲剂及其类型	(119)
3. 氧缓冲剂的 $\lg f_{\text{O}_2}$ — T 曲线	(120)
4. 压力对 f_{O_2} 的影响	(123)
二、估算方法	(123)
1. 利用钛铁氧化物的固溶体组成求 f_{O_2}	(123)
2. 利用极榄石的 Fa 量求 f_{O_2}	(126)
3. 利用无钙辉石的 Fs 量求 f_{O_2}	(128)
4. 利用黑云母成分求 f_{O_2}	(130)

5. 利用角闪石成分求 f_{O_2}	(132)
6. 利用岩石化学成分求 f_{O_2}	(133)
7. 利用稀土元素钕(E_u)求 f_{O_2}	(136)
三、应用实例	(143)
1. f_{O_2} 与岩浆岩相	(143)
2. f_{O_2} 与岩浆演化及岩浆成因	(144)
3. f_{O_2} 与岩浆岩暗色矿物种属	(147)
4. f_{O_2} 与花岗岩成因类型	(147)
5. f_{O_2} 与 f_{H_2O} 及岩浆侵入深度	(148)
6. f_{O_2} 与矿物稳定温度	(149)
7. f_{O_2} 与矿物共生组合	(150)
8. f_{O_2} 与含水暗色矿物热光性及相转变	(151)
第六章 相律和相图	(154)
一、相律的基本概念	(154)
二、相图的制作方法	(155)
1. 淬冷法	(155)
2. 热分析法	(156)
3. 算法	(158)
三、相图的热力学推导	(161)
1. 混合 Gibbs 函数—组成曲线概述	(161)
2. 二元低共熔系相图的推导	(164)
3. 二元分解熔融系相图的推导	(165)
4. 二元固态无限混溶系相图的推导	(166)
5. 二元具低共熔点的固态有限混溶系相图的推导	(166)
6. 具有液态不混溶区的二元系相图的推导	(168)
7. 旋节点及旋节曲线的推导	(169)
第七章 一元系 SiO_2 相图及其岩石学意义	(171)
1. 常压下 SiO_2 相图及其岩石学意义	(171)
2. 高压下 SiO_2 相图及其岩石学意义	(172)
第八章 二元系相图类型及其岩石学意义	(176)
一、二元低共熔系相图	(176)
1. 透辉石(Di)—钙长石(An)系	(177)
2. 透辉石(Di)—钠长石(Ab)系	(180)
3. 钠长石(Ab)— SiO_2 系	(181)

二、二元一致熔融系相图	(182)
1. 霞石(Ne)— SiO_2 系	(182)
2. 硅灰石(Wo)— CaAl_2O_4 系	(184)
3. FeO — SiO_2 系	(184)
三、二元分解熔融系相图	(185)
1. 镁橄榄石(Fo)— SiO_2 系	(186)
2. 石榴石(Lc)— SiO_2 系	(189)
四、二元固态无限混溶系相图	(191)
1. 钠长石(An)—钙长石(An)系	(191)
2. 镁橄榄石(Fo)—铁橄榄石(Fa)系	(196)
五、二元有限混溶系相图	(197)
1. 液态有限混溶系	(197)
2. 固态有限混溶系	(198)
六、二元具低共熔点的固态有限混溶系相图	(199)
1. 钾长石(Or)—钠长石(An)系	(200)
2. 霞石(Ne)—钠长石(An)系	(202)
3. 普通辉石—易变辉石系	(204)
七、二元具转熔点的固态有限混溶系相图	(205)
第九章 三元系相图类型及其判读方法	(207)
一、浓度三角形概述	(207)
二、具三元低共熔点的三元系相图	(209)
1. 立体相图的构成要素及底面投影	(209)
2. 结晶过程分析	(211)
三、具一致熔融二元化合物的三元系相图	(212)
1. 相图特点	(212)
2. 结晶过程分析	(212)
四、具一致熔融三元化合物的三元系相图	(213)
五、具分解熔融二元化合物的三元系相图	(213)
1. 相图特点	(213)
2. 结晶过程分析	(216)
六、具分解熔融三元化合物的三元系相图	(219)
七、具多形转变的三元系相图	(220)
八、具固溶体的三元系相图	(221)
1. 相图特点	(221)

2. 平衡结晶过程分析	(221)
3. 分离结晶过程分析	(225)
九、具液态有限混溶的三元系相图	(227)
十、霞石(Ne)—钾霞石(Kp)— SiO_2 三元系相图	(228)
1. 相图特点	(228)
2. 结晶过程分析	(230)
第十章 岩浆岩成分在相图中的投影及其应用	(233)
一、矿物相图	(233)
1. 长石类相图	(233)
2. 辉石类相图	(242)
二、岩石相图	(247)
1. 玄武岩类相图	(247)
2. 花岗岩类相图	(258)
3. 碱性岩类相图	(266)
第十一章 岩浆的粘度、过冷度及其岩石学意义	(270)
一、粘度	(270)
1. 粘度的概念	(270)
2. 影响岩浆粘度的因素	(270)
3. 岩石学意义	(276)
二、过冷度	(279)
1. 过冷度的概念	(279)
2. 泰曼曲线及其岩石学意义	(280)
3. Swanson图解与岩浆岩结构	(281)
4. Fenn图解与岩浆岩结构	(284)
第十二章 矿物共生拓扑图基本理论	(286)
一、矿物相及其共生关系化学组成的图示法	(286)
1. 固溶体矿物在化学组成图上的表示法	(286)
2. 矿物共生关系在组成图上的表示法	(287)
二、矿物共生组合的规律性	(288)
1. 矿物共生组合的物理化学分类	(288)
2. 封闭体系的矿物相律	(289)
3. 开放体系的矿物相律	(289)
4. 组合律	(289)
三、矿物共生拓扑图构成的基本原理及方法	(290)

1. 矿物共生拓扑图的基本格局	(291)
2. 基本公理	(291)
3. 施赖纳玛克斯法则	(291)
4. 单变线的排列	(293)
5. 二元系矿物共生拓扑图的基本样式	(293)
6. 三元系矿物共生拓扑图的基本样式	(295)
7. 组成退化(简并)体系矿物共生拓扑图基本样式	(297)
8. 单变线的斜率及不变点的确定	(302)
四、矿物共生拓扑图举例	(305)
五、复式体系(Multisystem)矿物共生拓扑图构成简介	(309)
1. 复式体系不变点数的计算及不变、单变、双变平衡的表示法	(309)
2. 复式体系矿物共生拓扑图不变点之间的联接法则	(311)
3. 例题	(311)
附录 I 本书所用的物理化学量代号	(313)
附录 II 岩石学常见造岩矿物和副矿物的热力学数据表	(314)
主要参考文献	(328)

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质称为环境。

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，情况就复杂的多。对于同样的岩体，因研究的问题不同，体系和环境的划分也不一样。例如，要研究一个侵入岩侵位时的温度、压力条件，而该岩体有着结构不同的三个相带，三个相带的温压条件是不同的。所以每个相带均可单独当作一个体系来对待，每个相带中的矿物相与熔体相平衡的温压条件，就是每个相带侵位时的条件。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之间的关系亦不同：热力学中把过程与环境之间既没有能量交换，又没有物质交换的体系，称之为孤立体系；把只有能量交换，而没有物质交换的体系，称之为封闭体系；把既有能量交换，又有物质交换的体系称之为开放体系。例如，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等，都是封闭体系的典型例子。但用热力学方法研究混合岩或矽卡岩的形成条件时，封闭体系的范围确定，则需要详细研究，只有在查明了混合岩或矽卡岩形成时所涉及的交代作用的范围之后，才能标定体系的界线。

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的，即不同的定律和公式适用于不同的体系。例如戈尔德施米特矿物相律适用于封闭体系，而柯尔任斯基矿物相律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，在其形成和演化过程中，不同的阶段，岩石的性质和状况是不同的，岩石的这些性质和状况的总和称之为状态。状态可以用岩石的一系列性质和参数来描述，这些性质和参数可以是体积、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，各种组分的化学势，氧化——还原电位等等。上述的一切性质统称为状态变量。

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两个相。花岗岩中的条纹长石不是一个相，它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两个相的混合物。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、液态等其他物质。

3. 状态参数

状态参数分两类：

(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所决定，具有加和性。例如体系的质量、体积、热容、熵、内能、Gibbs 函数、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，不具加和性。例如体系的温度、压强、某组分的化学势等等。

容量参数与强度参数可以转换，当体系的组成物质为单位数量（1千克，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、比热容、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，并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）的。若其中一些参数发生变化，则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之状态函数。例如体系的 Gibbs 函数(G)，与体系所处的 T 、 P 及体系的组成 x_B 有关，即

$$G=f(T, P, x_B, \dots).$$

也就是说 G 为体系 T 、 P 、 x_B 的函数， T 、 P 、 x_B 的变化必然会导致 G 的变化。且微变化 dG 与 dT 、 dP 、 dx_B 是严格按照一定的数学关系相联系的。所谓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 B 的质量百分数 w_B 。地质工作者经常将 $w_B\%$ 换算为矿物的晶体化学式或各种岩石化学参数。但在热力学研究中，这些计量法多数不能直接引用。热力学研究中常用的是物质的量或摩尔分数（详释见后）。

1. 化学热力学中的计量法

(1) 摩尔 (molar) 摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予以指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合等等。当然，对于一特定的矿物亦可使用摩尔来表示其物质的量。

(2) 物质的量 (n) 在系统中的单元(entity) B 的物质的量，是以对系统中的单元 B 的数目 N_B 的比例所定义的量，即

$$n_B=(1/L)N_B.$$

式中的 L 称为 Avogadro 常数，其值为 $(6.02204 \pm 0.000031) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。凡是说到系统中单元 B 的物质的量 n_B 时，对单元 B 都应指明它的具体对象，即是原子、分子、离子、原子团，还是电子、光子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合等等。对一个自然界的矿物，说到其物质的量时都必须指明其具体的晶体化学式，即使对含有该物质的量的所有其他导出量，例如物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数（摩尔分数）、摩尔量、偏摩尔量或反应速率等，都要给出其化学式。

物质的量的单位是摩尔。注意，物质的量的定义，同其他任何量的定义一样，与单

位的选择无关，特别是与其单位摩尔的选择无关。因此将物质的量 n_B 称为摩尔数，这如同将B的质量 w_B 称为千克数一样，在概念上是错误的。

(3) 元素的相对原子质量(A_r) 在以前的文献中称为原子量。它的定义是：元素的平均原子质量与核素 ^{12}C 原子质量的1/12之比。元素的相对原子质量是无量纲。

(4) 物质的相对分子质量(M_r) 在以前的文献中称为分子量。它的定义是：物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的1/12之比。它也是无量纲。

注意，不能把元素的相对原子质量以及物质的相对分子质量，称为摩尔质量(M)，因为摩尔质量是指物质的质量除以物质的量($M=m/n$)。

(5) 摩尔百分数(mol%) 若体系中含有几种组分，其中组分*i*的摩尔与所有组分摩尔之总和的比，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。

B组分的摩尔分数以 x_B 表示，为

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_B}.$$

显然 $x_1 + x_2 + \dots + x_B = 1$ 。

2. 造岩氧化物 x_B 的计算

将岩石化学成分的氧化物 w_B 计算为氧化物 x_B 的步骤是：

①将氧化物的 w_B 除以其相对分子量，得到氧化物物质的量。或查表求其物质的量（为前者 $\times 1000$ ），

表1-1

花岗岩造岩氧化物mol%的计算

氧化物	w_B	$n_B(\text{mol})$	mol%
SiO_2	71.30	1187	76.53
TiO_2	0.31	4	0.26
Al_2O_3	14.32	170	9.03
Fe_2O_3	1.21	7	0.45
FeO	1.61	23	1.48
MnO	0.05	—	—
MgO	0.71	17	1.10
CaO	1.84	33	2.13
Na_2O	3.68	60	3.87
K_2O	4.07	43	2.77
H_2O^+	0.61	35	2.26
H_2O^-	0.13	—	—
P_2O_5	0.12	1	0.06
CO_2	0.05	1	0.06
总计	100.07	1551	100.00

②将全部氧化物的物质的量加和得 Σn_B ;

③用 Σn_B 分别除以各氧化物的物质的量, 计算出各氧化物的 x_B 。

如某花岗岩氧化物mol%的计算(表1-1)。

CIPW标准矿物数字特征, 实质上也是一种标准矿物的 w_B 。在有些研究中可以直接引用。

3. 矿物端元组分 x_B (mol)的计算

很多矿物存在着类质同象代替, 这实质上是一种固体溶液, 或者理解为各种端元组分的混合。由单矿物的氧化物 w_B 数计算端元组分 x_B (mol)的方法及步骤, 因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 x_B 的计算, 既可以由其氧化物的 w_B 的数据直接换算得到, 也可以先计算成矿物的晶体化学式, 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($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、钾长石(KAlSi_3O_8)、钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)三种端元组分的混合相; Sr、Ba、Rb等亦可少量置换其中的Na、K、Ca。但其含量一般者, 岩石学研究可忽略不计。长石的类质同象代替, 发生在配

数为4的位置上的是Al—Si代替, 这种代替多为 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$, 不超过 $\frac{1}{2}$ 。另一位置是硅氧

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 x_B 就是长石三种端元组分的 x_B 。

例题: 见表1-2 长石端元组分mol%的计算

表1-2

$w_B / M_r = \text{物质的量}$

氧化物	w_B	阳离子物质的量 mol	氧原子物质的量 mol	晶体化学式中系数
SiO_2	65.52	1091	2182	2.951
Al_2O_3	19.39	380	570	1.028
TiO_2	0.09	1	2	—
Fe_2O_3	0.62	8	12	0.021
CaO	1.10	20	20	0.054
Na_2O	6.35	204	102	0.552
K_2O	6.58	140	70	0.379
H_2O	0.42	—	—	—
总计	100.07	1844	2958	4.985

$$2958/8 = 369.75$$

$$1844/5 = 368.8$$

$$x_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} (\text{mol}\%) = 0.379/0.985 = 38.44\%$$

$$\text{或} = 140/364 = 38.46\%;$$

$$x_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} (\text{mol}\%) = 0.552/0.985 = 56.04\%$$

$$\text{或} = 204/364 = 56.04\%;$$

$$x_{\text{CaAl}_2\text{O}_8} (\text{mol}\%) = 0.054/0.985 = 5.52\%$$

$$\text{或} = 20/364 = 5.50\%.$$

(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表示8次配位的阳离子, 可以是 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} ; Y表示6次配位的阳离子, 其中有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} ; Z表示4次配位的阳离子, 有 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 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 Si^{4+} 不足3时, Al^{3+} 优先进入Z位, 若 Al^{3+} 有剩余时进入Y位; 若 $\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ 不足3时由 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等补充。

② Ti^{4+} 优先进入Y位, 有剩余才进入Z位。

③ Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 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 x_B 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, 在计算常见端元组分之前首先用去罕见的原子Y、V、Zr等; 第三, Cr^{3+} 及 Fe^{3+} 在 Al^{3+} 之前配入Y位组成Ura、And分子; 第四, 尽量避免形成钛榴石, 只有在Si耗尽的情况下,

表1-3

氧化物	$w_B\%$	阳离子物质的量/(mol)	Ca_2Cr_2	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}$	Mg_3Al_2	Mn_3Al_2	Ca_3Al_2	Fe_3Al_2
SiO_2	41.71	694	611.5	611	81	77		12.5
TiO_2	0.56	7						
Al_2O_3	20.36	399			45.7	13		0
Cr_2O_3	4.00	53	0					
Fe_2O_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
$x_B(\%)$			11.67	0.51	77.77	0.59	0	9.46

才考虑配成钛榴石。阳离子不能全部耗尽时, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Ti^{4+} 、 H^{+} 优先考虑留下来。

例题: 常见 6 种端元组分配置的顺序为:

- ①以 Cr^{3+} 为基准配 Ura;
- ②以 Fe^{3+} 为基准配 And;
- ③以 Mg^{2+} (或 Al) 为基准配 Pyr;
- ④以 Mn^{2+} 为基准配 Spe;
- ⑤以 Ca^{2+} (配去 Ura、And 剩余的) 为基准配 Gro;
- ⑥以剩余的 Al 或 Fe^{2+} 配齐 Alm。

例 1: 以表 1-3 中阳离子物质的量直接计算石榴石的 $x_B(\%)$

例 2: 以表 1-4, 晶体化学式中阳离子的系数计算石榴石 $x_B(\%)$

表 1-4

氧化物	w_B	阳离子物质的量/mol	晶体化学式中系数	Ca_3Cr_2	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\cdots$	Mg_3Al_2	Mn_3Al_2	Ca_3Al_2	Fe_3Al_2
SiO_2	37.34	622	2.91		0.63	0.32	0.06	1.03	0.96
TiO_2	0.39	5	0.02						
Al_2O_3	17.41	342	1.61			0.217	0.04	0.687	0.66
Fe_2O_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						
$x_B(\%)$				0.00	0.63	0.32	0.06	1.03	0.96
				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 辉石晶体化学式的通式是 $\text{M}_2^{\text{M}}\text{M}_1^{\text{M}}\text{T}_2^{\text{V}}\text{O}_6$ 。若缺少定位元素分布的测定数据, 只有矿物硅酸盐分析数据, 其规范化原则为: Li、Na、K、Ca、Mg、 Fe^{2+} 占据 M_1 位, Mg、 Fe^{2+} 、Ti、 Al^{V} 、Cr、 Fe^{3+} 分布在 M_2 位上; Si、 Al^{V} 分布在 T 位上。Si 不足 2 时, Al 优先进入 T 位为 Al^{V} ; 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 $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 作为 M_1 、 M_2 位内的 $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$, 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。

A·约德(Yoder)、蒂利(Tilley)法——计算的端元组分是:

$\text{Di}(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$, $\text{Hd}(\text{CaFeSi}_2\text{O}_6)$, $\text{Ac}(\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{Jd}(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6)$, 奥尔马克分子(Tsch): $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_6$ 。此法适用的辉石最好是富 Ca 的辉石。