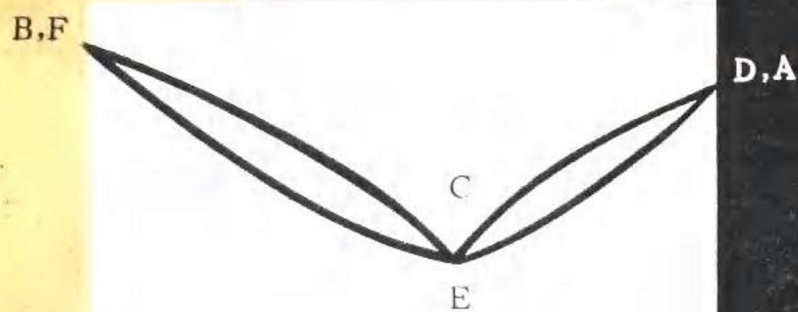




[美] Ernest G. Ehlers 著

地质学相图解释

地 质 出 版 社

地质学相图解释

[美] Ernest G. Ehlers 著

殷辉安 译

地质出版社

地质出版社

内 容 简 介

本书系根据美国俄亥俄州立大学Ernest G. Ehlers著《The Interpretation of Geological Phase Diagrams》一书译出。

书中较详细地论述了高温高压下岩浆、热液和各种含气体的体系中，各种矿物反应的性质和相平衡关系，着重于对简单相图和比较复杂相图的解释和理解。清楚地阐述了认识相图的各种基本原理，如Alkemade原理、切线法则、矢量规则等。全书共分十二章，计有相图251幅。主要内容包 括：有关定义和相律、二元体系、三元体系、围压下体系、含水体系、含CO₂体系、涉及氧化态变化的体系、含硫体系、具有两个挥发性组元的体系。

本书可供地质院校有关专业师生及从事岩石、矿物、地质工作的工程技术人员，以及陶瓷、玻璃、硅酸盐、冶金工作者参考，对从事化工研究的有关人员也有价值。

Ernest G. Ehlers

The Interpretation of Geological Phase Diagrams

W.H. Freeman and Company, San Francisco

1972

地质学相图解释

〔美〕 Ernest G. Ehlers 著

殷辉安 译

黄福生 校

*

地质部书刊编辑室编辑

责任编辑：王 曙

地质出版社出版
(北京西四)

地质印刷厂印刷
(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆·印张：12³/₄·字数：302,000

1981年6月北京第一版·1981年6月北京第一次印刷

印数1—4,880册·定价2.30元

统一书号：15038·新605

序

地质学课程目前所使用的大多数教科书，都包含有对相平衡相当简略的介绍，并且常常要求学生熟记几个相图，但他们对这些相图所记录的各种矿物学反应的本质却未能得到一点真正的理解。通常的岩石学课本与文献中的相平衡数据之间，也有很大的距离。近年来，随着有关高压体系、水热体系、以及各种含气体体系方面资料的迅速增长，这种距离就更大了。

本书打算作为研究生和在校大学生的岩石学课程的补充材料及作为参考书使用，重点放在对简单相图和较为复杂相图的解释和理解上。当然，对这一课题的论述并不企图包罗万象。选择来供讨论的例子，大多数都是与地质学有关的体系。为了说明一些特殊类型的相图或反应，也选择了另一些例子，其中有一些是假设的。对于处在流体压力或围压下的体系，也给予了很大的注意。书末列有文献目录，以使读者能够参阅原著中有关实验技术方面的更广泛的论述，或有关地质学方面实验室研究的情报资料。

这里所采用的方法，实质上是岩石学家的传统方法——描述体系在其受热和/或加压（或冷却和/或降压）时，沿平衡结晶（或熔化）途径所发生的相种和相数的连续变化。至于相关系中所涉及的热力学和结晶化学问题，在此不作讨论，可是，只要涉及这些课题，就一定在文献目录中列出。

我要感谢俄亥俄州立大学矿物学系和荷兰乌得勒支大学文宁·迈内斯实验室的工作人员和学生们所作的许多讨论和有益帮助。特别要感谢查尔斯·舒尔茨博士对原稿的关键性阅读、凯瑟林·乌奇纳夫人在打字方面的帮助、以及我的夫人黛安的耐心和鼓励。

Ernest G. Ehlers

1972年1月

目 录

1. 有关定义和相律	1
2. 二元体系	5
液固同成分熔融中间化合物	8
液固异成分熔融	9
完全互溶固溶体	11
有限互溶固溶体	13
复杂二元体系	15
液体不溶混性	17
3. 三元体系	19
液固同成分熔融化合物	28
液固异成分熔融	30
分枝反应点	40
不具固溶体的复杂三元体系	44
固溶体	57
4. 四元体系	68
5. 假体系	72
6. 围压下体系	76
单元体系	76
二元体系	80
三元体系	97
四元体系	106
7. 含水体系	111
二元体系	112
三元体系	123
四元体系	126
五元体系	141
8. 岩石的水热熔融	145
9. 含CO ₂ 体系	147
CaO-MgO-CO ₂ 体系	149
CaCO ₃ -MgCO ₃ -MnCO ₃ 体系	152
10. 涉及氧化态变化的体系	156
11. 含硫体系	171
12. 具有两个挥发性组元的体系	177
文献目录	194

1. 有关定义和相律

为了阅读有关相平衡的地质文献和理解相律（平衡关系分类的基础）的涵义，必须熟悉一些一般性的术语。这里规定了几个贯穿全书使用的术语，读者应事先加以理解。

体 系

体系，就是为了研究的目的而从整体中孤立出来的任何一个部分。所谓研究，就是研究这个部分随不同条件而发生的变化。一个体系可以是一个烧杯内的某种液体，也可以是一个岩浆房，甚至可以是整个行星。通常，我们把一个体系看作是一种特定的化学物质或一组化学物质，它的存在与其数量或位置无关^①。这样，就可以把CaO、Al₂O₃和SiO₂这三种氧化物的任一混合物看作是一个体系，它们可以一起共存于月球上，或共存于鄂霍茨克海深处的一种海底生物中。可以将体系进一步分成封闭体系和开放体系。封闭体系是只靠从外部环境接收能量或给予环境以能量而发生变化的体系。开放体系则同外部环境间，既可以有能量交换，也可以有物质交换。

平 衡

一个体系不是处于平衡，就是处于非平衡。平衡体系，就是以其最低能量状态同外加条件相一致的体系，它丝毫没有自发地发生变化的趋势。非平衡体系，则是或者正在变化，或者具有某种变化趋势的体系。同样地，体系可以定义为稳定体系、介稳体系和不稳定体系。稳定体系就是处于平衡的体系；而介稳体系则是看起来处于平衡，但实际上并未处于它的最低能量状态的体系（图1）。许多致密矿物，如金刚石、蓝晶石、硬玉或柯石英，仅在压力高于1大气压下才是真正稳定的，它们之所以能介稳地继续存在，是因为在低温低压下反应速度极其缓慢的缘故。同样地，许多在高温下生成的矿物，如透长石或方英石，在室温下则是介稳的。不稳定的矿物或矿物共生体，不是正处于向更稳定的结构变化过程中，就是正要发生这种变化的体系。

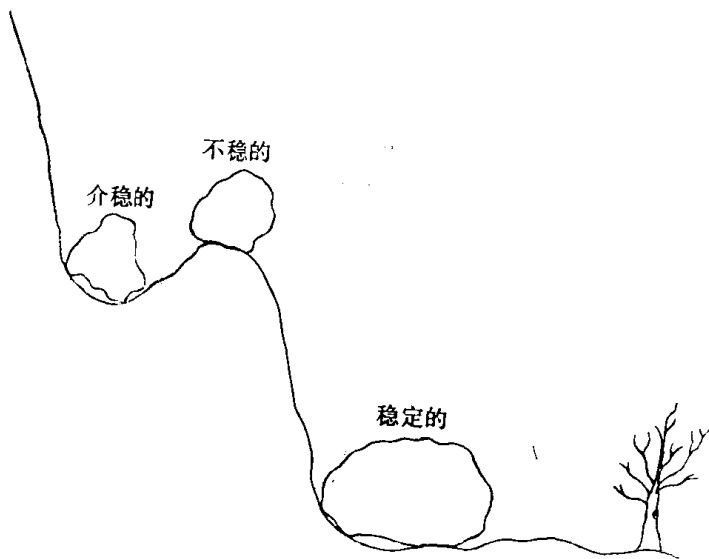


图1 各种平衡状态。假定地平面代表最稳定状态

① 通常象重力或磁力这样的变量是不予考虑的。

相

相, 是体系中在物理上与其它部分不同, 并可机械地同其它部分分离的任何部分。两种不同相之间存在着界面。相可以以固态、液态或气态存在。对气体不管其组成如何, 都可以彼此完全溶混, 因此, 在一个平衡体系中只可能存在单一的气相。虽然许多液体都可以以任何比例混合形成单一的液相, 但也有一些液体只能部分溶混, 有的甚至完全不溶混(如油和水), 这样的液体就依旧是一些独立的相, 其间有着明显的界面。某些固体有着非常严格的组成限制(如石英, 它只能以比较纯的 SiO_2 存在), 而另一些固体则在化学组成上显示广泛的变化, 如斜长石的组成可以从 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 变到 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。由于很多固相都有组成限制, 所以通常在一个体系中存在一个以上的固相。

相 图

相图, 是表示存在于体系中的相共生体(the assemblage of phases)与外加条件间呈函数关系的一种图形法。通常采用压力、温度和组成来作为描写体系的条件, 虽然还可采用其它的变量。相图上所指示的相共生体, 正常情况下指的是平衡(最低能量)共生体, 不过, 相图偶然也被用来表示非平衡关系。

相 律

在相图的分类和使用中, 一个重要的基本原理就是 J. Willard Gibbs 在十九世纪七十年代导出(见 Gibbs, 1961)、而后又为很多学者更加详细探究过的相律。相律的热力学基础, 在一般的物理化学教科书中均有论述。相律通常被陈述为:

$$P + F = C + 2$$

式中, P = 相数, F = 自由度, C = 组元的最小数目。组元 C 这个术语指的是, 足以描写体系内所有各相组成所必需的化学成分之最少数目。这就允许按照存在的化学分数来对任何体系加以分类。一个处在不同条件下的由水、冰或蒸汽构成的体系, 或者由它们作不同结合而构成的体系, 都必须划为一组元体系, 因为所有各相都由同样成分 H_2O 构成。

考察一个处在不同条件下含有石英(SiO_2)、磷石英(SiO_2)、方石英(SiO_2)和顽火辉石(MgSiO_3)的体系。由于有两种不同的代表性相组成, 故此体系应看作是二组元体系。在这个例子中, 通常选择 SiO_2 和 MgSiO_3 作组元。如果还有象镁橄榄石(Mg_2SiO_4)这样的另一个相有可能存在于此体系中, 则该体系仍须看作是二组元体系, 因为所有可能出现的相都可由 SiO_2 、 Mg_2SiO_4 或这两个组元的混合物(例如 $\text{SiO}_2 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2 \text{MgSiO}_3$)构成。往这个体系中增加矿物方镁石(MgO), 也不会改变其组元数, 因为所有的相都应看作由 SiO_2 、 MgO 或其混合物构成的。

假如考察这样一个体系, 在此体系中, 方解石(CaCO_3)受热分解为氧化钙^①(CaO)和 CO_2 。如果把它看作是一个三元体系($\text{Ca}-\text{C}-\text{O}$)是不对的, 因为所有各相的组成均可用两个组元 CaO 、 CO_2 或其混合物表示。相律并未规定所选择的具体组元的性质, 而仅仅规定了所必需的最少组元数。所以, 为方便起见, 在图形表示法中, 总是优先选择某些比较明显的组合。

① 原文为氢氧钙石——译者。

自由度数（变度） F 这个术语，最好能参照某个相图进行讨论。图2表示 SiO_2 单元系。图中温度指摄氏度数，以对数形式表示在纵轴上，向上增高；压力以千巴为单位，以对数形式表示在横轴上，从左至右递增。1巴“等于0.9869”“大气压”。图内每个点都代表某一具体的压力和温度。而且，图内区域又作了细分，以表示不同的 SiO_2 相的稳定范围。这样，相图就可用来确定任意温度和压力下处于平衡共存的那些相了。 SiO_2 除了可以以气相和液相存在外，固相 SiO_2 还可以以六种不同结构变体（多晶型体）存在。在A点（1000℃，5千巴），高温石英是稳定相。在B点，高温石英和鳞石英共存。而在C点，高温石英、鳞石英和方英石共存。

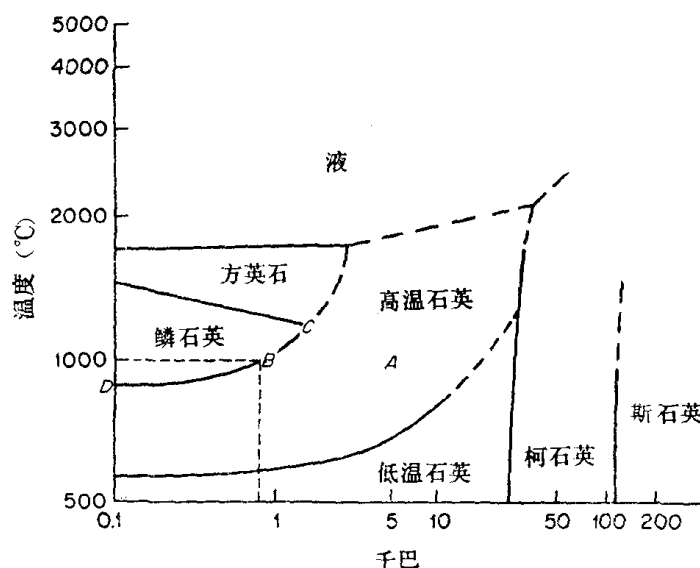


图2 SiO_2 单元系

〔依据Ostrovsky (1966)；柯石英—斯石英边界线已根据新数据作了修正（根据Ostrovsky的私人书信）〕

自由度数 F 这个术语可以定义为：为了完备地规定体系的某一特定状态所必须加以固定的最少变量数。有时指出存在的相数就足以做到这一点，但常常温度和压力也必须说出才行。

如果所规定的条件，诸如允许方英石、鳞石英和高温石英这样三个相同时共存，则在此相图上就只有一个C点才能满足这种规定。这三个相只能在特定压力和温度下共存，这一压力和温度可根据相图的坐标轴求得。由于确定体系的这一状态不必说出 PT 数值，所以其自由度数为零。该体系的这一状态是通过陈述三个相共存的方式而被完备地规定下来。这一结果可以根据相律通过代入适当的数值来导出：

$$P + F = C + 2$$

$$3 + F = 1 + 2$$

$$F = 0$$

在单元体系中三相共存便导致 $F=0$ 的无变度状态。C点是个无变度点。除非引起一个或两个相的消失，否则其 P 和 T 就都不可能发生变化（无自由度）。

反之，虽然鳞石英和高温石英在B点共存，但这两个相的共存并不能唯一地规定该共生体的 P 和 T ，因为沿CBD线，可以有各种不同的 P 和 T 组合，而都保持这两个相的共存。为了完备地规定该体系的这一状态，就必须会确定相共生体的压力和温度。而这可以通过规定这个两相共生体的压力或温度的办法来达到。如果鳞石英和高温石英在1000℃下稳定共存，则由相图就可推断出该体系的压力略低于1千巴。这里存在着一个自变量和一个因变量。一个自变量的另一种说法就是这个状态具有一个自由度或一个变度。因此，这种转换线叫做单变度曲线。将相律的各项代入适当的数值，便很容易导出这一状态：

$$P + F = C + 2$$

$$2 + F = 1 + 2$$

$$F = 1$$

图中的各转换曲线全都是单变度曲线，每条线都具有一个自由度。

对于体系的状态，如果仅仅说只有高温石英存在（如在A点），则还不足以完备地规定该体系的状态。因为高温石英可以在一个宽广变化的 PT 组合范围内存在，压力和温度都可以独自改变而相共生体不会发生变化。高温石英相区，同其它单相区一样，也是个双变度区。应用相律表明其自由度数为2。

相律不仅允许把体系分类，而且在解释体系的相图上也大有帮助。在 SiO_2 体系的相图（图2）中，可以注意到不存在三个以上的相同时稳定共存的区域或点。假如体系存在一个四相共生体，则相律指出，就稳定的共生体而言，这是一种不可能存在的状态，因为自由度成了负值：

$$P + F = C + 2$$

$$4 + F = 1 + 2, F = -1$$

由于术语 F 所给出的是为了规定体系状态所必须加以固定的最少变量数，所以此数必须为正值或为零。当 $F=0$ 时，体系中将出现稳定共存的最多相数。这个论点可应用于多元体系。例如，对于一个含20个组元的体系来说，可以立刻推断出其稳定共存的最多相数是22。如有额外的相存在的话，则该体系就未处于平衡。这一准则已在变质岩岩石学中被用来确定一个特定的矿物共生体是否已处于平衡（见Turer, P. 55, 1968）。如果出现的相数超过相律所限定的数目，就证明体系未处于平衡，但逆定理并不一定成立。虽然出现的相数可能与平衡条件一致，但在指定条件下有些相可能不稳定。要把相律应用于变质岩共生体，常常是困难的，原因在于缺乏出现的组元数的精确数据。

概括说来，可以根据组元数对体系加以分类。由相律和相数，就可以确定任一相共生体的自由度数。双变度相共生体（例如图2中的高温石英区）可有两个变量——压力和温度（或浓度——对组元数超过一个的体系而言）经受变化，而且这种变化可以独自发生。只有在一个变量的变化伴随有第二个变量的相应变化的条件下，单变度相共生体（图2中的 CBD 曲线）才能保持。一个无变度相共生体（图2之 C 点），则仅当压力、温度、组成或其它相关的变量都不准有变化时才能维持。实验研究者的任务正是要详细说明无变度和单变度的条件。

应告戒读者的是，虽然很多经过实验测定的反应均能满足相律的要求，但它们也许不代表真正的平衡关系。一个研究者仅在特定的压力和温度条件下反复地合成了某一个相，不一定就意味着在这些条件下那个相就是最稳定的相，或许它只不过表明这个相比原始物质更加稳定而已。若给以足够的时间（多半是若干年而非若干天），这矿物或许就会转变成更加稳定的相态。在低温水热反应中，介稳反应尤其重要。Fyfe(1960, P. 565)在他的一篇关于实验体系平衡测定问题的杰出论述中，用下面这句话作为结语：“在那儿，如象通常发生的，在实验结果同基于地质观察所作的推论相抵触时，实验工作者就负有仔细检查和清楚说明实验过程局限性的特殊责任”。

同样，野外工作人员在应用实验数据于野外问题时，也应想到这些局限性。

2. 二元体系

由于一组元（单元）体系通常用温度和压力两者的变化来描写，所以不在此处讨论，而留待第6章“围压下体系”中去处理。因此一开始就研究大气压下的二组元（二元）体系。对于大气压下的体系，相律（通常写成 $P + F = C + 2$ ）必然变为 $P + F = C + 1$ ，因为压力不再是一个变量。在这种状况下的相律叫做凝聚系相律，因为任何气相都可看成是已凝结了的液体或者其存在数量可以忽略不计。

兹以 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ （钙长石）- CaSiTiO_5 （榍石）二元体系的行为为例，对最简单类型的平衡关系加以说明，如图3所示。横坐标表示组成，左端点为纯的 CaSiTiO_5 ，右端点为

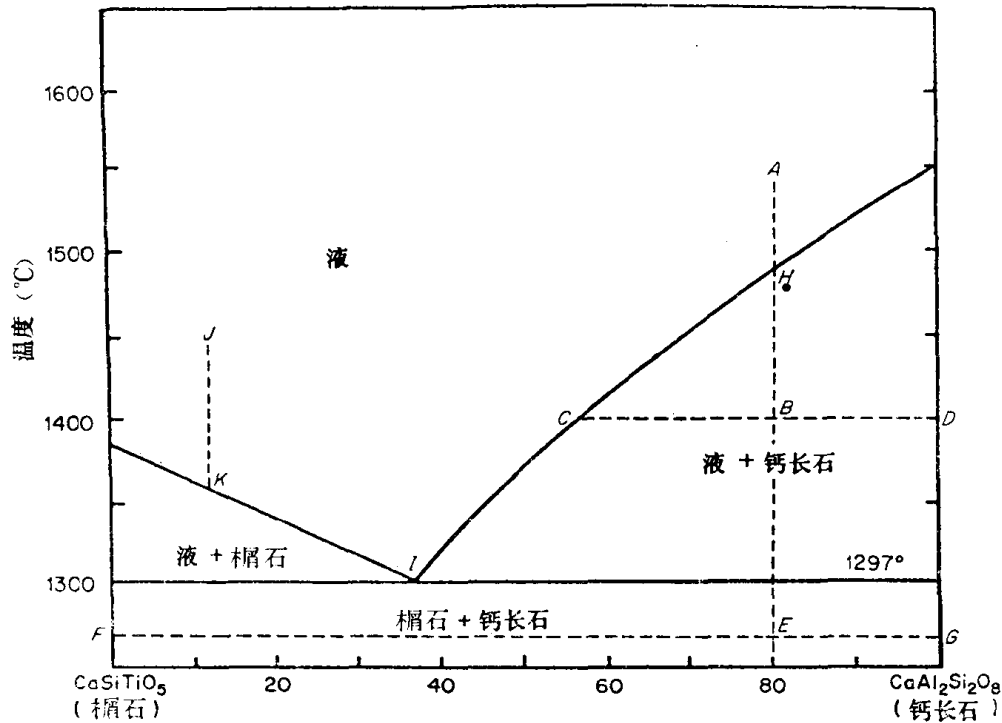


图3 CaSiTiO_5 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 二元体系

〔依照 Prince(1943)〕

纯的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。组元 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的百分含量自左至右递增，以带有数字的标尺表示。另一个组元的百分含量则从右至左增加，但未用数字标尺表示。在大多数相图中，组元的百分含量都以重量百分数表示；在某些相图中，也有用克分子百分数表示的。纵座标指示温度。在大多数相图中，温度皆指摄氏度数；但在专为陶瓷学使用的相图中，温度也可以用华氏度数表示。

相图内的任意一点，都指示了组成和温度。图内的实线勾划出若干个温度—组成区域或范围，并用符号标明在这些区域内平衡共存的相共生体。由于在这里仅考虑凝聚体系，所以这些区域就限于四种共生体——液体、液体与固体、固体，以及液体与液体（很少见）之内。但一个相图所包含区域的数目，取决于体系的复杂程度，可以不止一个。将不

同混合比的矿物、化学药品或玻璃体的试样加热到特定的温度，然后测定特定温度下存在的相共生体，再根据所获得的数据制作相图。对于硅酸盐体系通常采取把试样加热，并迅速冷却（淬火）的办法来完成，这样做，可使高温的相共生体在低温下介稳地保存下来。

首先，可以注意图3的不同区域分为两类：即由一相构成或由两相构成一液相、液相和榍石、液相和钙长石、以及榍石和钙长石。在单相区内的任一点皆仅由一个相构成，其组成直接由它下面的横坐标指示。与相图内A点相对应的试样是个液相，其组成为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 80%（重量百分比下同）和 CaSiTiO_5 20%。同一总组成但处于低温（B点）下的试样，位于一个两相区内；两相的组成可以这样求得：通过该点作水平线至该区域的终点——在此例中为C和D点。这样的线叫做联系线，有时也叫联结线（conode）。这条线指示彼此处于平衡的两相的组成。由C点所指示的液相，其组成可根据横坐标求得，约为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 57%和 CaSiTiO_5 43%。D点所指示的固相，其组成为纯钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 100%。假如同一个总组成的试样，冷却到榍石和钙长石两相区内的E点，则它将由这两个结晶相构成，其组成可分别由相图左右两端点F和G处读出。这两个点由一条通过E点的联系线来连接。

联系线不仅指示两相区内任一点上共存相的各自组成，而且还指示平衡条件下存在的每一相的相对“含量”。现在再考察联结液相C同与之共存的钙长石D的那条联系线。显而易见，如果试样的总组成（由B点指示）比较接近这两相中某一相的组成，那末与该试样总组成最接近的那一相就必然以最大含量存在。如果试样总组成正好位于两相组成的中点，则这两相就以等量存在。因此，可以沿联系线测量从试样总组成点到每个相组成点间的距离来确定每个相的相对量。在此例中，CB的长度就是钙长石相对量的量度，BD是液相相对量的量度，CD则为总量。换句话讲，我们可以说，

$$\frac{BC}{CD}(100) = \frac{2.25\text{cm}}{4.15\text{cm}}(100) = 54.2\% \approx 54\% \text{ (钙长石)}$$

$$\frac{BD}{CD}(100) = \frac{1.90\text{cm}}{4.15\text{cm}}(100) = 45.8\% \approx 46\% \text{ (液相)}$$

人们把这一简单而极其有用的关系叫做杠杆规则。

图3表明榍石在 1382°C 熔化，钙长石在 1550°C 熔化。纯榍石或纯钙长石熔体将分别在此温度下完全凝固或熔化。这两种矿物的混合物熔化后所形成的液体是完全溶混的，在相图中就用单一而连续的液相区表示。居间组成的熔体具有复杂的凝固或熔化行为。图3中标以A的熔体由 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 80%和 CaSiTiO_5 20%构成。虽然此熔体主要含钙长石，但它并不象纯 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 那样在 1550°C 熔化。掺和 CaSiTiO_5 的结果，使熔体的凝固点比纯 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的凝固点低。液相可以冷却到大约 1490°C （H点）时，才开始凝固。当温度稍低于 1490°C 时，这个相图就显示一个液相+钙长石的区域。所以结晶作用以析出钙长石晶体开始。由于钙长石结晶从熔体中移走了 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 组元，剩下的熔体就变得更富于 CaSiTiO_5 ，因此其组成点便向相图的左边移动，同时，凝固点也下降。残余液相在组成和凝固点上的这些变化可以沿HCI线去追踪。这条线表明，当从体系中移走热量和钙长石继续析出时液相会发生什么变化。应用杠杆规则，可以确定两相区内任何温度下各相的组成和每一相的相对含量比例。

如果热量继续移走和钙长石不断析出，最后将导致液相的组成到达I点。I点是液相

区的最低温度点，即低共结点或低共熔点。在低共结温度以下液相不可能存在。通过 I 所作的水平线叫固相线，它规定了在此线以下的各个区域只含有固相。标明单一液相区下限的那两条倾斜的曲线叫做液相线。

在低共结点处，两种固相开始从残余的熔体中同时结晶，在共结点析出的这两个固相的相对含量可借助于通过 I 点作联系线，并测出它的两个臂长来确定，其结果为含钙长石 37%，含榍石 63%。由于这两个相以固定的比例结晶，故液相组成保持不变，凝固温度也保持不变直至最后一滴液体耗尽为止。在液体耗尽之后，进一步移走热量，温度就下降。但不管体系进一步冷却到什么程度，榍石和钙长石都将会继续在稳定平衡中共存。最终的相共生体将含钙长石 80% 和榍石 20%，这可由象 FEG 这样的联系线的两臂长度来读出。每个固相的最终百分含量是低共结温度下以固定比例形成的量，加上在低共结温度以上（在此为温度区间 HI 内）早就形成的量的总和。如果原始熔体正好是低共结组成，则最终结晶混合物只能是低共结比例。

前已指出，两共存相的相对含量总是可以迅速地借助杠杆规则来确定（如对 B 点和 E 点）。对于在三相共存的无变度点（如 I 点）出现的反应，相的比例或百分含量则不能用杠杆规则来确定，因为这些相的相对量取决于从体系中已经移走热量的多少。但在这样的反应开始或结束时的比例则可以确定。

一个液相，例如 A 的结晶过程可以在实验过程中通过观察冷却速度的变化来推断。假设让熔体 A （图 3）自然冷却，并用一个热敏装置（如热电偶），和一个连续条式图形记录器来监测。以温度对时间作图所得到的曲线即冷却曲线，如图 4 所示。最初，熔体冷却

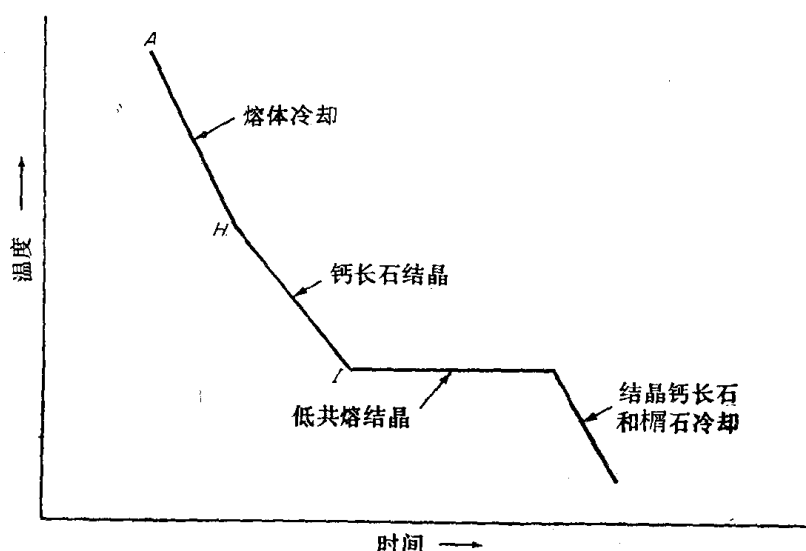


图 4 二元系 $\text{CaSiTiO}_5\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中样品 A 的冷却速度示意图
标以字母的点与图 3 中的相应

得很快，但当钙长石开始结晶时（在 H 处），冷却速度就会因结晶放热而变慢。当熔体冷至低共结温度 I 时，钙长石和榍石就同时结晶且温度保持不变，直至液相被耗尽为止，应用凝聚系相律就能看出 $P + F = C + 1$, $3 + F = 2 + 1$, $F = 0$ 。结晶完毕后，体系又以很快的速度冷却。

任意选定组成的熔体都会按照试样 A 所显示的那种一般格式结晶。例如，组成为 J 的熔体（图 3），当冷至液相线上的 K 时，便以析出榍石开始，继续移走热量，则有更多的

榍石形成，因而余下的液相变得富含 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。如同液相线所示，直到体系冷却到低共结温度 T 以前，液相组成不断在改变。而后，榍石和钙长石在固定温度下以固定的比率同时析出，直至结晶作用结束为止。

一个组成正好与低共结点的组成相当的液相，当冷却至低共结温度时，其全部结晶过程就在一个固定的温度下进行。如应用凝聚系相律所已经证明的，三相共生体没有自由度，因此是无变度的，三相共生体的温度和组成就必然保持恒定，直到至少其中某一相消失为止。

$\text{CaSiTiO}_5\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系的熔化过程（图 3）正好同凝固过程相反。假设固体是榍石和钙长石的一种均匀混合物，当加热到低共熔温度时，两种矿物将同时开始熔化，而且液相将具有低共熔混合物的组成。继续加热，其中一个固相最终将消失，随后熔体就按照相应的液相线（这取决于榍石过量还是钙长石过量）改变其组成和温度，直至最后一粒晶体熔化为止。

非常快速冷却（淬火）会导致高温平衡相共生体介稳地保存下来。因此，可以对熔体 A （图 3）淬火，而使它以玻璃态保存下来。与之类似，可以对熔体和钙长石共生体（点 B ）淬火使成为在玻璃基质中含钙长石斑晶的共生体。

从一个正在冷却的简单二元系熔体中移走晶体，对于结晶过程并无影响；但对于组成则一直在被冷至低共结温度以前都沿着液相线连续不断地改变，其原因在于晶体一经形成就不再同余下的液体起化学反应。由于在许多其它的体系中，会发生液-晶反应，因此无论晶体在熔体中存在与否，都会明显地影响结晶过程。

在这类体系的结晶过程中，由于迅速冷却所产生的非平衡效应问题，Buckley(1951) 和Turner及Verhoogen(1960, pp. 47—49, 97, 98) 都已作过详细论述。一种借助于过冷而生成层状火成岩体的方法已由Taubenick和Poldervaart(1960, p. 1317) 作过讨论。

液固同成分熔融中间化合物

略为复杂的简单二元系的一个例子是 $\text{CaSiO}_3\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ （图 5）。这一体系与其说对于地质学，倒不如说对于水泥工业更具有重要意义。在这两个端元——硅灰石(CaSiO_3)和 CaAl_2O_4 之间，存在一个中间化合物——钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)。加热时，钙铝黄长石在1595℃完全熔化，形成一种组成与该固相组成完全一样的液相。这种类型的熔融可视为“正常”熔融，称为同成分熔融（不分解熔融）。两端元化合物也是同成分熔融化合物。

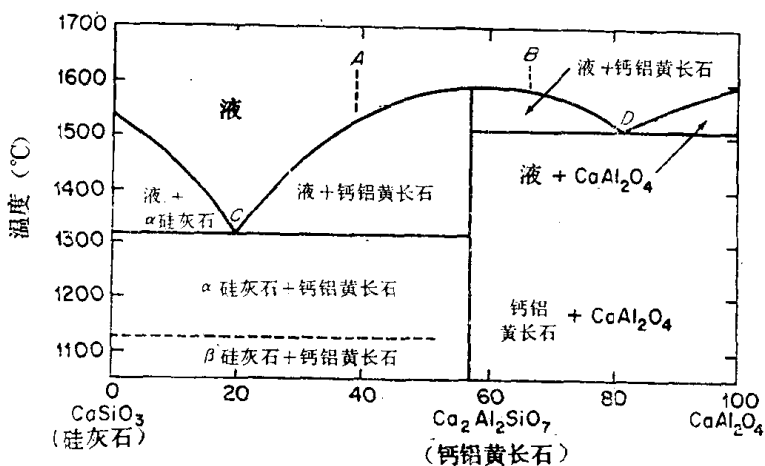


图 5 $\text{CaSiO}_3\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ 二元系
〔依据 Rankin and Wright(1915);
曾由 Osborn and Schairer(1941) 作过修改〕

这个体系可视为两个简单二

元系 $\text{CaSiO}_3\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 来处理。当较钙铝黄长石更富含二氧化硅的液相（如A）结晶时，其组成可以一直改变到二元低共结组成C，反之，当液相比钙铝黄长石更富含氧化铝（如B）结晶时，其组成则一直改变到二元低共结组成D。随初始熔体中两种组元的比例不同，其最终的结晶固相可以是硅灰石和钙铝黄长石的混合物，也可以是钙铝黄长石和 CaAl_2O_4 的混合物，或者是纯钙铝黄长石、纯硅灰石或纯 CaAl_2O_4 。

这个图上另一个重要的特征，是 CaSiO_3 的同质多晶现象。此化合物大约在 1125°C 时发生结构变化。在相图的左下部分成两个区域，即钙铝黄长石同低温 β 型 CaSiO_3 共存的区域和钙铝黄长石同高温 α 型 CaSiO_3 共存的区域。从一种多晶型体到另一种多晶型体的转变是在固态条件下发生的，这种转变对结晶或熔融关系都没有任何影响。

液固异成分熔融

$\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$ 二元体系（图6），由于其中间化合物——钾长石的行为而具有特殊意义。它不同于图5体系内的中间化合物。当钾长石被加热至大约 1150°C 时，它将起反应形

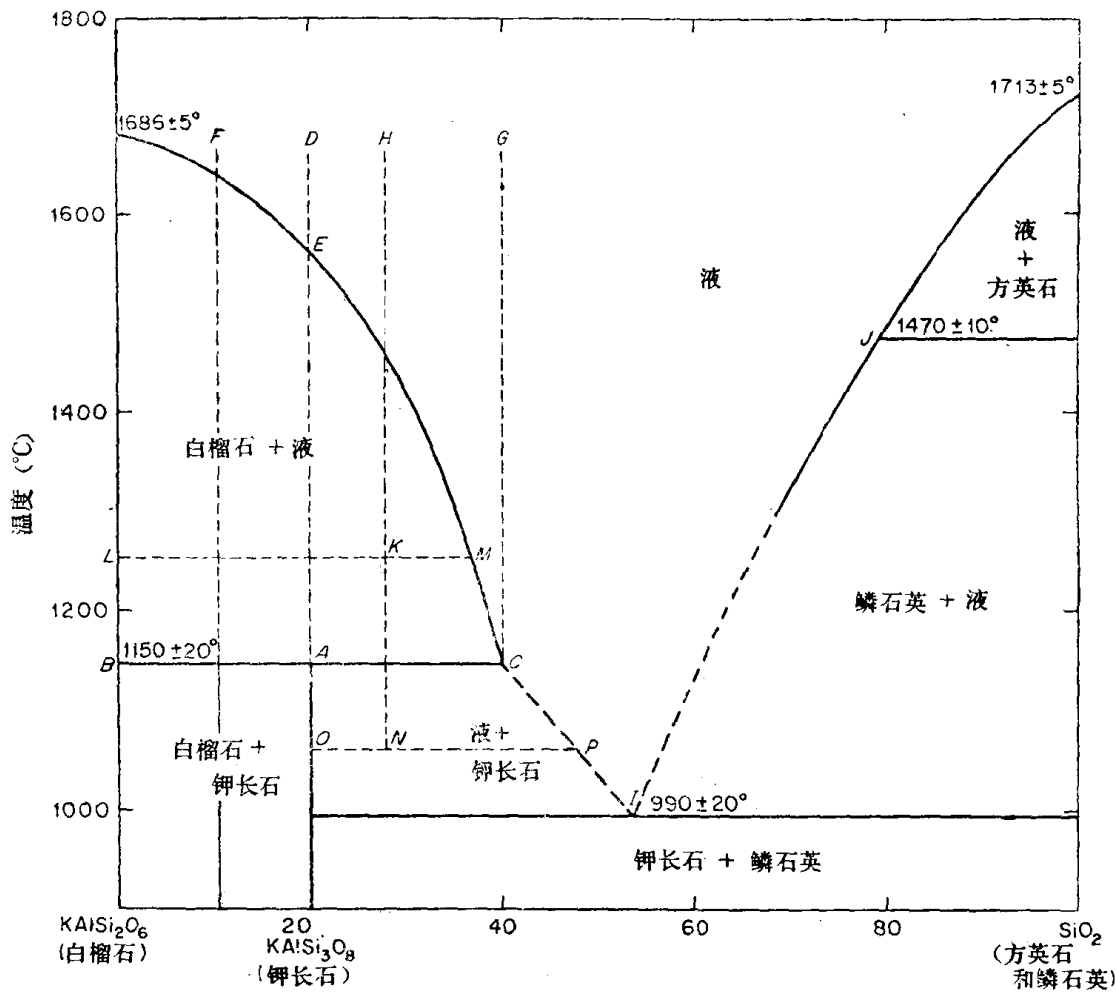


图6 $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$ 二元系
[Schairer and Bowen(1948)]

成液体和晶体的混合物，而且没有一个相的组成具有原始固相的组成。这类反应称为**异成分熔融**。但体系中的端元则是同成分熔融合合物。在异成分熔融点 A 处所形成的相，其组成可由通过此点的水平联系线的末端处求得：一个相是白榴石（在 B 点），另一个相是组成 C 的液相。这两个相的相对比例可运用杠杆规则来求得（见 p. 6）。

这种长石的异成分行为在凝固和熔化时都可观察到。考察一个组成与钾长石相同的液相 D 。当此液相被冷却到液相线上的 E 点时，开始析出白榴石晶体。随着继续冷却，液相变得愈加富含 SiO_2 组元，如象倾斜的液相线所示，最后获得如 C 点所示的组成。在此温度下钾长石稳定，并且发生如下反应：



由于这个反应含有三个相，所以是无变度的，因而反应过程是在固定温度下进行，这可由相图明显地看出。长石一经生成，则在冷至室温的整个过程中都保持稳定。液相到达 C 点所发生的反应叫做**转熔反应**，而不叫低共熔反应， C 点叫做**转熔点**或**反应点**。

当然，只要通过有关组成作垂线（这种组成不变的线叫“**等浓线**”），通常即可确定在加热或冷却时的正确相顺序，但要注意在加热或冷却过程中必然会遇到的区域。然而，这并不能直接揭示出现的特殊反应，而宁可说是相共生体的顺序——这可由该线所穿过的区域读出。例如可以看到，当组成为 F 的液相（图 6）冷却时，生成白榴石 + 液相，而最终则生成白榴石 + 钾长石。组成位于白榴石和钾长石之间的任一受到冷却的液相，最终都将形成白榴石和钾长石的混合物（在平衡条件下）。在冷却过程中，此组成范围内的液相最初都析出白榴石，并同时改变其组成至转熔点 C ，在 C 点发生反应形成钾长石。正如由该液相的原始组成所表明的那样，由于白榴石比液相过量，因此，在反应形成长石的过程中，白榴石不会被液相全部耗尽。最终的结晶混合物将由转熔反应形成的长石加上转熔反应中未耗完的过量白榴石构成。

同样地，组成在 D 和 G 之间的液相，当冷却至室温时，形成钾长石和 SiO_2 混合物。事实上，这对于任一较 D 点更富含 SiO_2 的组成来说都是正确的。当液相 H 冷却至液相线时，开始析出白榴石，随着白榴石的不断析出，液相组成向转熔点 C 转变。由于液相过量，所以，所有白榴石都将同液相起反应形成钾长石。当反应在 C 点温度下完成和所有白榴石都被耗尽时，仍然有过量的液相残存。随着进一步冷却，这些液相结晶形成更多的长石，同时液相沿长石的液相线改变其组成，一直到达低共结组成 I 为止。在低共结温度下，长石和磷石英以低共结比例结晶，直到该批试样全都固化为止。

对相图中富含二氧化硅部分的考察表明，在图示温度范围内，二氧化硅以两种不同的结构状态即多晶型体存在。大约在 1470°C 以上，方英石是稳定相，低于此温度磷石英是稳定相。在 1470°C 以上析出的都是方英石。相图表明，在平衡条件下冷却时，二氧化硅的结构会发生重排，由方英石转变成磷石英。然而，事实上这种转变进行得极其缓慢，所以方英石介稳地持续存在至室温的情况是屡见不鲜的。在 1470°C 以下析出的二氧化硅都将是磷石英。这两种多晶型体都将在温度未降到室温以前转变成石英，虽然这种转移在相图上未标出。

体系中方英石和磷石英两者的液相面（the liquidus surface）可理解为一从纯二氧化硅熔点至低共熔点 I 的连续曲线。对于大多数在液相线温度下发生多晶转变的体系，液相线的斜率在转换温度处都略有改变。这可在图 9 中的 D 点见到。

研究图6所示相图底部的稳定区域可以看到：在平衡条件下进行的反应，其最终产物可能是纯白榴石、纯钾长石、纯磷石英、钾长石同白榴石的混合物、或钾长石同磷石英的混合物。由相图表明，白榴石和二氧化硅多晶型体决不会在一起稳定共存。但自然界并非所有的反应都在平衡条件下进行，因而，偶然会产生非平衡的矿物集合体——特别是当其冷却过程进行得过快以至不能保持平衡时。假设组成为D的液相已冷却到转熔温度，在此温度下由白榴石和液相构成，在平衡条件下，此液相和白榴石将在该温度下完全反应形成钾长石。但如果体系在此阶段冷却得太快，则反应就不可能进行完全。在此情况下就仅仅在白榴石晶体的表层可以转变成长石，在白榴石晶体表面进行液-晶反应从而形成长石的反应边。为使反应进行得完全，液相就必须透过这一外层扩散到晶体内尚未起反应的中心部分。如果给予足够的时间，这一过程是会实现的，原有的白榴石晶体会完全转变成钾长石。但倘若冷却得过于迅速，则这一过程就是不完全的，从而形成了穿盔甲的晶体。剩下的液体可以淬火成玻璃体，或沿液相线从C到I继续析出钾长石，直至最终在低共结点处发生钾长石和磷石英的共结。在这两种可能的非平衡途径中，假如液体遵循后一种途径，则最终共生体就应由钾长石、白榴石和磷石英构成。非平衡条件下形成的相，其比例不能用杠杆规则计算，它们将随冷却速度而异。与之相仿，若加热速度过快，钾长石就有可能直接转变成同样组成的液相而不必先生成中间矿物白榴石。

完全互溶固溶体

有些矿物的组成是一定的，而另一些矿物的组成却是可变的。所谓组成可变的矿物是指固溶体。斜长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)显示在纯钠和纯钙端元间形成完全互溶固溶体。事实上，最普遍的斜长石都具有居间组成而不是纯的端元，其组成常以缩写形式给出，例如 An_{67} ，表示的是一种由 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ （钙长石）67%和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ （钠长石）33%构成的斜长石。 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系（图7）首先由Bowen(1913)进行研究，而且也是为了解释地质学和陶瓷方面的现象而最先被研究的体系之一。

对于这类体系首先要注意的是，任何组成的液相都能晶出组成与它相同的斜长石。只有在非平衡条件下，可从单一液相中产生两种不同组成的斜长石。

最简单的固溶体系相图，是用两条曲线来表征的。上曲线——液相线以上是液相区；下曲线——固相线以下是固相区。在液相线和固相线之间，液体和固体以各种混合物共存。共存的液固两相的组成和相对量，可通过作水平联系线的方法求得。组成和温度为A的试样（图7），由组成为B的液相和组成为C的晶体构成。由杠杆规则可知，AC的长度与液相的量成正比，而BA的长度与晶体的量成正比。

在这类体系中，液相线和固相线的排列产生了一种很有意义的结晶类型。液相D冷却到液相线上的E点时开始结晶，最初形成组成为F的晶体，由于这些晶体比原始液相更富含 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 组元，就使得剩下的液相更富含 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 组元。液相组成的这种变化导致其凝固点循着液相线所示的途径降低。但仔细考察一下水平联系线就会发现，液相不可能与先前析出的晶体平衡共存。就是说，组成为G的液相只能与组成为H的晶体稳定共存，而不能与先前形成的组成为F的晶体稳定共存。液相线显示了液相在受到冷却时其组成如何改变。在液相线上的每个点，液相只能析出与之平衡的晶体（即液相G可以析出

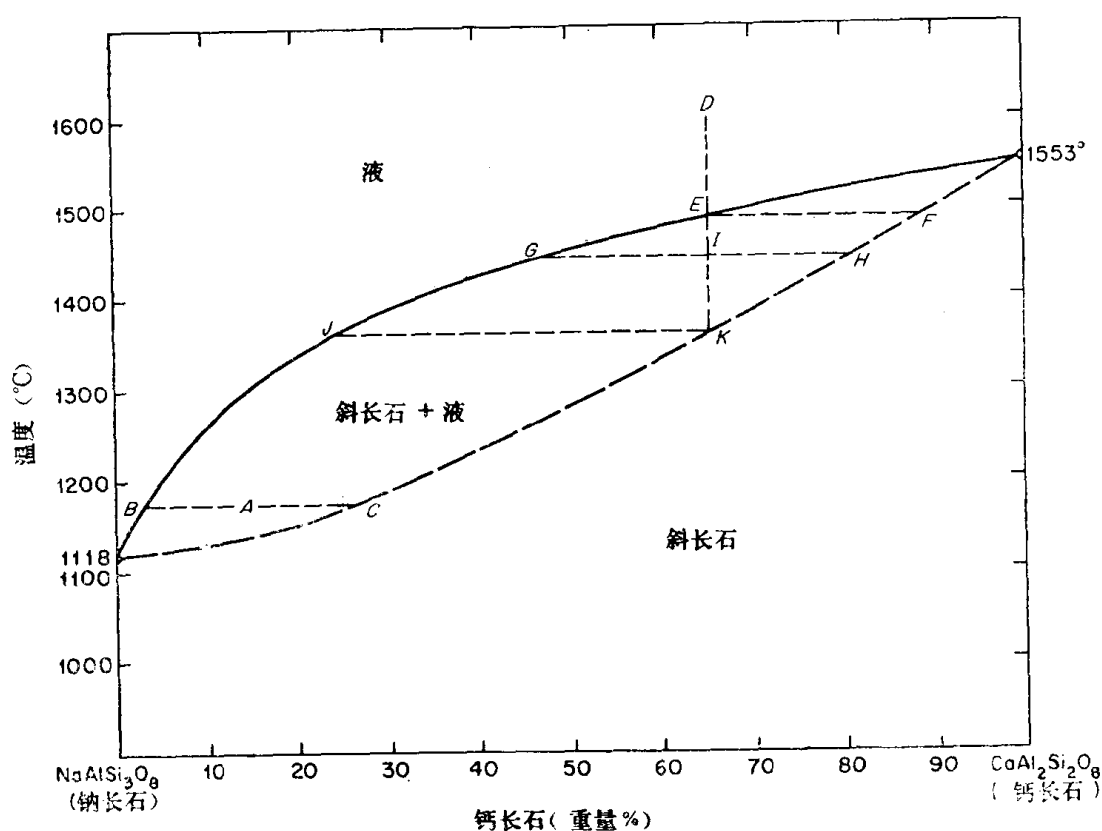


图 7 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 二元系
〔依据Bowen(1913)〕

H、液相J可析出K，等等)。同时液相通过扩散方式与先前形成的晶体反应而改变它们的组成。这样，当液相组成沿液相线连续地从E改变到J时，所有刚析出的和先前析出的晶体之组成也都同时连续地从F改变到K。当这些晶体的组成变到K时，它们的组成已与原始液相(D)的组成一致，最后一滴液体就消失。在冷却至室温的整个过程中，斜长石始终保持稳定(暂不涉及这个图上没有表示的各种低温结构的变化)。

在这类正在变化的熔体同先前形成的晶体间发生连续反应的体系中，总是存在着由于非平衡条件而造成反应不能进行完全的可能性。在天然的和人工合成的含斜长石的体系中，由于结晶速度变化的结果，反应不完全是很平常的现象。由于这类冷却中的熔体同先前形成的、富钙晶体间发生不完全反应，其最终产物就是在组成上分带的斜长石，这种斜长石的外缘比核部更富含钠。这样的组成分带依据冷却史的不同，可以是明显的也可以是渐变的。若斜长石晶体的核部比体系总组成富钙，则外缘部分就比总组成富钠。这就要求最终熔体的组成，进一步向着比平衡条件下所预期的组成还要富含钠的方向变化。

这类相图的两个变种见图8。二者都是完全互溶的二元固溶体体系，一个具有最高温度点，另一个具有最低温度点。其熔化或结晶顺序如同斜长石体系所示，唯一的不同点在于：具有最高或最低温度点组成的液相，将直接结晶出同样组成的固相。注意：这样的最低点不是低共结点，因为冷却时只生成单一固相，而在二元低共结点生成两个固相。