

岩浆物理性质和流体动力学

赵海玲 编著

北京)

11

2

地震出版社

台灣關係法與國際法

— —



岩浆物理性质和流体动力学

赵海玲 编著

地震出版社

1995

内 容 摘 要

岩浆物理性质和流体动力学是当前国际火成岩岩石学研究的前沿课题之一，是研究岩浆作用的重要方面。

本书收集了当前国际上发表的最新成果和动向，同时侧重强调了岩浆的物理性质和流体动力学机制的地质结果，利用岩浆的物理性质和流体动力学机制的新理论和新方法探讨和解决火成岩中长期以来存在的一些疑难问题。全书共分两大部分，第一部分为岩浆的物理性质，主要探讨影响硅酸盐行为的最重要的物理参数；第二部分为岩浆流体动力学，主要探讨岩浆房中流体动力学机制及流体动力学的地质结果。

本书是为岩石学专业研究生开设的学位课程而编写的，它也可以作为地质学、矿物学、地球化学和矿床学专业研究生、本科生的教材，同时也可供有关专业的研究人员参考。

岩浆物理性质和流体动力学

赵海玲 编著

责任编辑：姚家榴

*

地质出版社 出版

北京民族学院南路9号

中国地质大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 全国各地新华书店经售

*

787×1092 1/16 11.25 印张 288 千字

1995年8月第一版 1995年8月第一次印刷

印数1-500册

ISBN 7-5028-1103-6/P.670

(1496) 定价：13.50元

前 言

岩浆活动不仅是一个复杂的化学过程，而且是一个复杂的物理过程。近一个世纪来，火成岩岩石学主要研究岩浆体系的化学作用过程，包括成因岩石学、岩石物理化学与热力学和地球化学等，这些方面的研究已获得巨大进展和成功。当前火成岩岩石学已从描述性的岩相学研究中解脱出来，进入了岩石成因的研究和讨论，并提出了许多岩石成因模式。近几十年来，热力学在应用于火成岩的研究中已得到广泛应用并日趋完善。我们知道，热力学主要是解决岩石学中相与相之间的反应方向，然而，这种反应是否能实现，其实现的可能性热力学是不讨论的。例如：通过热力学计算可以知道岩浆形成时以及岩浆演化各阶段的温度、压力条件，可以确定原生岩浆形成时的局部熔融程度等；但是能否成为现实，岩浆能否从源岩中分凝出，能否到达地表。在岩浆房中，晶体的分离对流，以及岩浆的混合和同化混染作用等问题，必须涉及岩浆物理性质、岩浆化学性质和岩浆动力学的研究。因此，岩石学的研究发展到目前的阶段必将导致岩浆物理性质及流体动力学的研究，以解决火成岩岩石学中尚不能解决的问题，使火成岩岩石学研究的定量化大大向前迈进一步。目前，岩石物理性质和流体动力学的研究已成为火成岩岩石学研究的前沿课题之一。

目前，主要应用岩浆的物理性质和流体动力学研究岩浆产生和集聚机制、岩浆上升机制以及火山喷发的机制；利用流体动力学广泛研究岩浆房内的现象和作用，并根据实验讨论其物理过程和岩浆动力学问题，阐明岩浆房中存在的混合作用、同化混染作用和分离结晶作用，以及这些作用受流体动力学的约束条件，这些作用在岩石和矿床形成和演化过程中的制约；并且通过实验和观察，提出岩浆房的几何形态，岩浆的双扩散对流，岩浆的密度、粘度、熔体结构、边界流作用，母岩浆对岩浆房的多次贯入等是控制岩石和矿床形成的主要机制。同时把流体动力学与地质学、岩石学和地球化学有效地结合起来。

当前，流体动力学在火成岩岩石学研究方面的新成果引起了国际岩石学界的极大兴趣，是国际火成岩岩石学研究的一个新动向。然而，目前有许多工作正在进行，作为一个前沿学科尚需前进和验证，更详细的定量模拟实验尚需发展。

本书是为岩石学专业研究生开设的学位课程而编写的，也可作为地质学、矿物学、地球化学和矿床学等专业学位课程的教材、上述各专业本科生的参考教材，同时可供有关专业的研究人员参考。

本书编写过程中，邓晋福教授给予了热情帮助和指教，并主审了全书。在出版过程中得到池际尚教授、周旬若教授、路凤香教授、莫宣学教授、赵崇贺教授、李家振教授、林培英教授的关心和支持，狄永军、胡泉作了许多具体工作，在此表示衷心感谢。

由于岩浆物理性质和流体动力学的研究在世界上刚刚起步，在国内尚属空白，国内外均无一部完整的教材或书籍可供借鉴，因此，错误和不妥之处，请同志们提出宝贵意见。

赵 海 玲

目 录

第一篇 岩浆的物理性质、熔体结构及其岩石学意义

第一章 岩浆的密度	(1)
一、概述	(1)
二、硅酸盐熔体密度	(2)
(一) 常压下无水硅酸盐熔体密度的计算	(2)
(二) 高压下含水硅酸盐熔体的密度	(11)
(三) 压力对熔体密度影响的岩石学意义	(19)
三、玄武岩岩浆的密度对喷出地表的岩浆组成的约束及上升机制	(25)
(一) 与分离作用相对应的熔体密度	(25)
(二) 玄武岩的组成	(28)
(三) 岩浆上升机制	(29)
(四) 分异密度	(30)
(五) 研究实例	(36)
四、钙碱性系列熔体密度对岩浆混合作用的影响	(43)
五、在上地幔深处科马提岩的形成和重力分异	(48)
(一) 硅酸盐的熔融曲线和高压下硅酸盐熔体的密度	(48)
(二) 上升底辟的分离和科马提岩岩浆的形成	(53)
(三) 上地幔中化学分层的可能性和 200km 处不连续性的解释	(55)
第二章 岩浆的粘度	(57)
一、流体的粘度	(57)
二、硅酸盐熔体的粘度	(59)
(一) 概述	(59)
(二) 硅酸盐熔体粘度的计算	(63)
(三) 影响熔体粘度的因素	(66)
三、高压下硅酸盐熔体的粘度	(68)
四、岩石学意义	(75)
(一) 源区岩浆的分凝	(75)
(二) 晶体下沉的速度	(76)
(三) 岩浆上升的速度	(77)
(四) 岩浆混合	(78)
第三章 硅酸盐熔体结构	(79)
一、概述	(79)
二、硅酸盐熔体结构的主要特征	(80)
(一) 桥氧、非桥氧和 NBO / T	(80)
(二) 阴离子结构单元	(81)

(三) 阳离子的结构作用	(81)
(四) 挥发分的作用	(87)
(五) 岩浆熔体结构	(87)
(六) 压力对熔体结构的影响	(93)
三、硅酸盐熔体结构对岩浆物理性质及化学性质的制约	(96)
(一) 岩浆的物理性质和熔体结构	(97)
(二) 氧化还原平衡和熔体结构	(101)
(三) 熔浆—矿物平衡和熔体结构	(104)
(四) 痕量元素的分配和熔体结构	(107)
(五) 用硅酸盐熔体结构探讨刚玉、锆石的成因	(112)
四、硅酸盐熔体结构研究的新进展	(112)
(一) 用高温拉曼光谱和核磁共振研究硅酸盐熔体结构和动力学机制	(113)
(二) 硅酸盐熔体的热力学和流变学性质	(113)
(三) 压力对硅酸盐熔体结构的影响及高压下熔体的流变学性质	(113)
(四) 含铁硅酸盐的熔体结构	(114)

第二篇 岩浆流体动力学

第一章 岩浆房中的流体动力学	(115)
一、岩浆的双扩散对流	(115)
(一) 流体的对流	(116)
(二) 双扩散对流、双扩散对流层、双扩散界面	(116)
(三) 双扩散对流层形成的条件	(117)
(四) 控制双扩散对流的理论	(120)
(五) 导致对流的可能机制	(122)
二、岩浆房的充填	(123)
(一) 判断流体流动性质的准则——雷诺数	(123)
(二) 均匀岩浆的快速充填	(125)
(三) 较重岩浆从岩浆房下面的贯入	(125)
(四) 较轻岩浆从岩浆房下面的贯入	(128)
(五) 地质上的应用	(129)
三、边界作用过程、不同几何形态对动力学的影响	(130)
(一) 垂直边界	(131)
(二) 水平边界	(133)
(三) 倾斜边界	(134)
(四) 岩浆房几何形态对动力学的影响	(136)
四、同化作用的流体动力学过程	(139)

(一) 岩浆房内的同化作用	(139)
(二) 流动期间 (岩墙内) 的同化作用	(145)
第二章 流体动力学机制的地质结果	(148)
一、地幔对流	(148)
二、成矿作用	(151)
三、硅质岩浆房的组成成分带	(152)
四、层状侵入体	(156)
(一) 再充填作用导致的成层	(156)
(二) 就地结晶作用导致的成层	(157)
(三) 组成梯度和双扩散流体层导致的成层	(157)
(四) 沉积作用产生的成层	(157)
(五) 堆积后的结晶作用	(158)
五、火山学中的流体动力学	(158)
(一) 火成作用的热柱	(158)
(二) 火山喷发柱	(158)
(三) 岩浆房热柱	(161)
(四) 科马提岩熔岩流	(162)
附录	(164)
主要参考文献	(169)

第一篇 岩浆的物理性质、熔体结构 及其岩石学意义

岩浆的粘度、密度是硅酸盐熔体的基本性质，是影响硅酸盐熔体动力学行为的最重要的物理参数。在岩浆起源和演化的一系列动力学过程中，都受到了岩浆的粘度、密度等物理性质的制约。因此，要讨论岩浆动力学问题，首先必须了解岩浆的这些基本的物理性质。而这些物理性质又都与熔体结构有关，受到熔体结构的制约，所以研究硅酸盐的熔体结构，弄清硅酸盐的熔体结构对岩浆的物理性质以及化学性质的制约是十分重要的。本篇主要介绍硅酸盐的熔体结构、粘度、密度的基本概念，影响因素，研究方法及其在火成岩岩石学应用中的实例。这里尚需要指出，岩浆的物理性质包括的范围很广，这里只讨论和流体动力学有关的岩浆的一些最重要的物理性质。

第一章 岩浆的密度

一、概述

流体的密度是代表流体质量性质的，在流体中任取一个流体微团，其微元的体积为 ΔV ，微元质量为 ΔM ，当微元无限小而趋近 $P(x, y, z)$ 点成为一个质点时，将该点上流体密度定义为：

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V} = \frac{dM}{dV} \quad (I-1-1)$$

不同点上的密度 (ρ) 随各点的温度、压力的条件而发生变化。

如果流体是均质的，则流体密度：

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (I-1-2)$$

均质流体只是在空间上质量的分布是均匀的，但流体的密度仍是随温度、压力而发生变化的，流体密度随温度与压力的变化，其原因是由于流体内部分子间存在着间隙。压力增大，分子间距减少，体积压缩变小，密度变大；温度升高，分子间距增大，体积膨胀，密度变小。因此，流体密度随温度和压力而发生变化，主要是由于流体具有压缩性和膨胀性，即与流体的热膨胀系数和压缩系数有关。

二、硅酸盐熔体密度

硅酸盐熔体密度的获得主要有两个途径,一是通过实验的方法进行硅酸盐熔体密度的测定,二是利用实验结果拟合的密度公式进行硅酸盐熔体密度的计算。实验测定的方法:在压力大于1大气压时,可用落球法测量密度,在常压下可用阿基米德原理测定。

(一)常压下无水硅酸盐熔体密度的计算

1. 基于组成的偏摩尔体积与总组成无关的计算方法

该方法的前提是,在测定的误差范围内,偏摩尔体积与总组成无依赖关系。从热力学角度来看,就是要证明多组分硅酸盐熔体是理想混合的,即熔体中无过剩的偏摩尔体积存在,其表达式为:

$$\bar{V}_i^{xs} = \bar{V}_i - V_i^0 = 0 \quad (I-1-3)$$

$\bar{V}_i^{xs}$: 硅酸盐熔体中组分*i*的过剩体积, $\bar{V}_i$: 组分*i*的偏摩尔体积, V_i^0 : 为纯组分*i*的摩尔体积。

由于有的氧化物在高温下会发生分解(如 K_2O),有的因熔点太高无法测定(如 MgO),因此用实验方法很难测定纯氧化物熔体的密度。Nelson 和 Carmichael (1979)、莫宣学 (1984) 用下列两种方法来判断过剩偏摩尔体积是否存在。(1) 将天然硅酸盐熔体体积的测定值和根据偏摩尔体积资料计算出的这些熔体的摩尔体积相比较,二者的差值在1%以内,见表 I-1-1。(2) 将根据偏摩尔体积计算出的熔体的摩尔体积与根据其熔融曲线和克拉贝龙方程计算出的体积进行对比。根据 $(dT/dP)_{T_m, 0.1MPa} = T_m \Delta V_m^0 / \Delta H_m^0$ 可算出 V_i^0 , dT/dP 为熔化曲线的起始斜率, ΔH_m^0 : 0.1MPa 下纯固相熔化时的熔化热, T_m : 熔化温度。对于已知矿物来说, ΔH_m^0 和 dT/dP 均为已知的,例如: 对于透辉石 (Di) 和铁橄榄石 (Fa), ΔH_m^0 和 dT/dP 均为已知,故可算出 ΔV_{Di}^0 和 ΔV_{Fa}^0 。根据表 I-1-5 可计算出 $\Sigma \bar{V}_i = V_i^0$, 如: 对于 Di 熔化时摩尔体积的改变值为: $\Delta V_m^0 = (\bar{V}_{CaO} + \bar{V}_{MgO} + 2\bar{V}_{SiO_2}) - V_{固}^0$ 。表 I-1-2 是利用上述两种方法求得的 Di 和 Fa 的 ΔV_m^0 , 两者计算的数值基本上在实验的误差范围内。Nelson 等用上述两个事实来说明对于体积来说,多组分硅酸盐熔体是理想混合的。因此,可以将不同成分的熔体资料放在一起,运用 $V = \sum_{i=1}^n \bar{V}_i X_i$ 进行多元线性回归求出各组分的 $\bar{V}_i$, 因此 $\bar{V}_i$ 适用于各种成分的熔体。

在上述的假定条件下,最早由 Bottinga 和 Weill (1970) 提出了一种计算方法,并获得了广泛的应用。这里需要指出的是,这个计算方法是在一定的假定条件下获得的。通过实验一旦获得了新的关系和参数,证明这个假定条件不存在,就会获得新的进展,向真实情况更逼近一步,又在一个新的假定基础上进行研究。

Bottinga 和 Weill(1970)利用已公布的二元和三元硅酸盐熔体中测定的密度资

料,用回归方法计算了不同温度下 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SrO 、 CaO 、 FeO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 的偏摩尔体积 ($\bar{V}$)，这些偏摩尔体积 (Li_2O 除外) 表明，当液体在 40–80mol% SiO_2 的范围内时,它对组成的依赖性很小,在 1200—1700℃ 时,相应的热膨胀系数如表 I-1-3。

根据 $V_m(T) = V_m^0(298\text{K})(1 + \alpha\Delta T)$ ，即可求出各组分的偏摩尔体积。另外，对 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 的偏摩尔体积通过计算获取后，就可以算出液体的密度，其表达式为：

$$\rho = \Sigma X_i M_i / \Sigma X_i \bar{V}_i = \Sigma X_i M_i / V(T) \quad (\text{I} - 1 - 4)$$

式中， ρ ：熔体密度； X_i ：组分 i 的摩尔分数(mol fraction)； M_i ：组分 i 的摩尔质量； $\bar{V}_i$ ：组分 i 的偏摩尔体积。

据公式 (I-1-4) 推导成简化公式的步骤：令组分 i 的重量百分数为 Y_i (为化学分析结果 $W_B\%$)，则：

$$\begin{aligned} X_i &= (Y_i / M_i) / \Sigma (Y_i / M_i) \\ X_i M_i &= [(Y_i / M_i) \cdot M_i] / \Sigma (Y_i / M_i) = Y_i / \Sigma (Y_i / M_i) \\ X_i \bar{V}_i &= [(Y_i / M_i) / \Sigma (Y_i / M_i)] \bar{V}_i \\ \rho &= \Sigma [Y_i / \Sigma (Y_i / M_i)] / \{ \Sigma [(Y_i / M_i) / \Sigma (Y_i / M_i)] \bar{V}_i \} \\ &= \Sigma Y_i / [\Sigma (Y_i / M_i) \bar{V}_i] \end{aligned} \quad (\text{I} - 1 - 5)$$

表 I-1-1 三种天然熔体克式量体积(cm^3 / gtw)的实测值与计算值比较
(据 Nelson 和 Carmichael, 1979)

熔 体		1573K	1673K	4773K
夏威夷玄武岩熔体	实测值	23.19	23.44	23.69
	计算值	23.25	23.42	23.62
	差(%)	+0.3	-0.1	-0.3
哥伦比亚河玄武岩熔体	实测值	23.88	24.06	
	计算值	23.71	23.87	
	差(%)	-0.7	-0.8	
月岩熔体	实测值	21.52	21.59	
	计算值	21.59	21.78	
	差(%)	+0.3	+0.9	

表 I-1-2 由克拉贝龙方程和偏摩尔体积分别求出的熔化时体积的变化
(据 Nelson 与 Carmichael, 1979)

	$(dT / dP)_{0.1\text{MPa}}$	ΔH_m^0 (cal)	ΔV_m^0 (据克拉贝龙方程) (cal / MPa)	ΔV_m^0 (据偏摩尔体积) (cal / MPa)	差值(%)
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0.0157	34085	3.215 ± 0.004	3.248	-1.0
Fe_2SiO_4	0.0062	22030	0.917 ± 0.004	0.887	+3.3

1cal = 4.1868J

表 I-1-3 某些组分的热膨胀系数($T=1200-1700^{\circ}\text{C}$)

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	FeO	Li ₂ O	K ₂ O
$\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-5})$	0.9	2.6	24	18	13	16	24	30

表 I-1-4 列出了 40-80mol% SiO₂ 范围内硅酸盐液体中氧化物的偏摩尔体积($\bar{V}$), 并根据 $V_m = \sum X_i \bar{V}_i$ (V_m 为熔体的摩尔体积)估算出了在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\bar{V}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 52.0\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ (推测其偏摩尔热膨胀与 Al₂O₃ 相似), $\bar{V}_{\text{MnO}} = 14\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ (推测其偏摩尔热膨胀与 MgO 相似), $\bar{V}_{\text{TiO}_2} = 21.0\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ (推测其偏摩尔热膨胀与 MgO 相似)。

表 I-1-4 硅酸盐熔体中氧化物组分的 $\bar{V}_i$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)

	1250 $^{\circ}\text{C}$	1300 $^{\circ}\text{C}$	1400 $^{\circ}\text{C}$	1500 $^{\circ}\text{C}$	1600 $^{\circ}\text{C}$
SiO ₂	26.77	26.78	26.80	26.83	26.86
Al ₂ O ₃	37.80	37.86	37.96	38.06	38.16
MgO	11.15	11.30	11.60	11.80	12.12
CaO	16.05	16.20	16.50	16.80	17.10
SrO	20.35	20.50	20.75	21.00	21.28
FeO	12.5	12.6	12.8	13.0	13.2
Li ₂ O	16.52	16.73	17.14	17.56	17.97
Na ₂ O	27.86	28.21	28.90	29.58	30.27
K ₂ O	43.95	44.60	46.00	47.40	48.75

由上述已知, 计算熔体密度的关键在于熔体组分的偏摩尔体积。Nelson 和 Carmichael (1979) 在 1000-1600 $^{\circ}\text{C}$ 下, 测定了 21 个硅酸盐熔体的密度, 所研究的组成从 2 个到 8 个氧化物组分, 这比 Bottinga 和 Weill (1970) 利用的二元和三元氧化物组分大大地前进了一步。其组分范围为 (mol%): SiO₂: 35-79, TiO₂: 4-36, Al₂O₃: 5-25, FeO: 11-41, MgO: 7-28, CaO: 7-35, Na₂O: 5-50, K₂O: 4-20, 这已超出了岩浆中每个氧化物含量的上限, 密度测定的精度 $\leq \pm 1\%$ 。从测定的密度和熔体的化学组成计算出了摩尔体积, 并综合了文献中已有的 96 个硅酸盐熔体资料, 采用多元线性回归的方法, 计算了 5 个温度下组分 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、FeO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O 的偏摩尔体积 (见表 I-1-5), 其标准差为摩尔体积的 1.8%, 它大致等于由组成的不定性和仪器的不定性引起的总误差。这些偏摩尔体积用于计算天然硅酸盐熔体的摩尔体积, 在测定值的 1% 内是符合的。Nelson 等 (1979) 没有作出 Fe₂O₃ 的偏摩尔体积, 他按 Bottinga 和 Weill (1970) 提出的 $\bar{V}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 50.32 + 1.02 \times 10^{-3} T(\text{K})(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$ 对所有含 Fe₂O₃ 的组成, 在回归计算以前, 从摩尔体积中先扣除 Fe₂O₃ 对体积的贡献。

表 I-1-5 硅酸盐液体中氧化物组分的 $\bar{V}_i$ (cm^3/mol): 括号内数字表示标准误差

	1250℃	1300℃	1400℃	1500℃	1600℃
未加权值					
SiO ₂	27.26(0.18)	27.24(0.18)	27.19(0.18)	27.16(0.22)	27.12(0.27)
TiO ₂	21.71(1.05)	22.02(1.02)	22.63(1.06)	23.24(1.25)	23.84(1.54)
Al ₂ O ₃	35.45(0.44)	35.71(0.43)	36.23(0.44)	36.80(0.52)	37.37(0.65)
FeO	12.25(0.32)	12.39(0.31)	12.60(0.30)	12.92(0.38)	13.19(0.47)
MgO	11.79(0.40)	11.90(0.39)	12.09(0.41)	12.28(0.48)	12.46(0.60)
CaO	15.19(0.28)	15.51(0.27)	16.16(0.28)	16.80(0.33)	17.45(0.41)
Na ₂ O	27.51(0.30)	27.87(0.29)	28.57(0.30)	29.28(0.36)	29.97(0.44)
K ₂ O	43.70(0.66)	44.31(0.64)	45.50(0.67)	46.69(0.79)	47.87(0.97)
加权值					
SiO ₂	27.20(0.14)	27.18(0.13)	27.14(0.14)	27.11(0.16)	27.07(0.19)
TiO ₂	23.57(0.59)	23.84(0.57)	24.37(0.58)	24.88(0.66)	25.36(0.80)
Al ₂ O ₃	35.85(0.32)	36.11(0.31)	36.64(0.32)	37.21(0.36)	37.79(0.44)
FeO	12.38(0.23)	12.60(0.22)	12.97(0.22)	13.48(0.26)	13.92(0.31)
MgO	12.17(0.32)	12.16(0.31)	12.15(0.32)	12.13(0.37)	12.12(0.44)
CaO	15.21(0.23)	15.52(0.22)	16.15(0.23)	16.77(0.26)	17.42(0.31)
Na ₂ O	27.54(0.26)	27.88(0.25)	28.56(0.26)	29.24(0.30)	29.92(0.36)
K ₂ O	45.17(0.54)	45.68(0.52)	46.66(0.53)	47.67(0.60)	48.69(0.73)

表 I-1-6 偏摩尔体积的热膨胀

	$a \times 10^4$	$b \times 10^8$	$\alpha_i = a + bT_K$ 由表 I-1-5, 在误差范围内, $d\bar{V}_{\text{SiO}_2}/dT = 0$ 故 SiO ₂ 没有计入
TiO ₂	3.87	-7.07	
Al ₂ O ₃	1.89	-2.24	
FeO	2.86	-4.40	
MgO	1.98	-2.43	
CaO	6.58	-15.40	
Na ₂ O	3.45	-5.93	
K ₂ O	3.75	-6.67	

(表 I-1-5 和表 I-1-6 转引自 Nelson 等, 1979)

表 I-1-7 主要氧化物组分在硅酸盐熔体中的偏摩尔体积(cm^3/mol)

	1523K	1573K	1673K	1773K	1873K
SiO ₂	27.07(0.14)	27.04(0.14)	27.01(0.14)	26.99(0.18)	27.01(0.23)
TiO ₂	21.67(0.83)	22.00(0.79)	22.64(0.83)	23.23(1.02)	23.79(1.29)
Al ₂ O ₃	35.81(0.35)	36.09(0.33)	36.64(0.35)	37.18(0.43)	37.70(0.55)
Fe ₂ O ₃	42.86(1.07)	43.16(1.06)	43.89(1.23)	44.37(1.70)	44.68(2.52)
FeO	13.28(0.20)	13.44(0.19)	13.73(0.20)	14.27(0.27)	14.81(0.36)
MgO	11.25(0.33)	11.32(0.31)	11.46(0.32)	11.57(0.40)	11.62(0.51)
CaO	15.38(0.21)	15.70(0.20)	16.32(0.21)	16.96(0.27)	17.57(0.34)
Na ₂ O	27.74(0.24)	28.10(0.23)	28.80(0.24)	29.48(0.29)	30.10(0.37)
K ₂ O	44.18(0.82)	44.79(0.50)	45.97(0.52)	47.12(0.64)	48.18(0.82)

括号内的数字表示标准误差(据莫宣学等, 1982)

表 I-1-8 偏摩尔体积和温度关系的最小二乘法方程
 $V_i = a' + b'T \text{ (K)}$

氧化物组分	a' (cm^3/mol)	$b' \times 10^3$ ($\text{cm}^3/\text{mol K}$)
SiO ₂	27.33	-0.1793
TiO ₂	12.46	6.0634
Al ₂ O ₃	27.59	5.4061
Fe ₂ O ₃	34.79	5.3463
FeO	6.56	4.3622
MgO	9.61	1.0890
CaO	5.84	6.2646
Na ₂ O	17.46	6.7659
K ₂ O	26.76	11.4590

表 I-1-9 固体氧化物的摩尔体积(cm^3/mol)

氧化物	298K	1673K	液/固 1673K
SiO ₂ (cristobalite)	25.73	27.14	0.99
SiO ₂ (glass)	27.27	27.32	0.99
TiO ₂ (anatase)	20.52	21.30	1.06
Al ₂ O ₃	25.58	26.46	1.38
Fe ₂ O ₃	30.27	32.76	1.34
FeO	12.00	12.79	1.07
MgO	11.25	11.95	0.96
CaO	16.76	17.70	0.92
Na ₂ O	25.88	—	—
K ₂ O	40.38	—	—
Al ₂ O ₃ : Fe ₂ O ₃	0.845	0.807	
$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} / V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ (溶体中, 1220-1580}^\circ\text{C)}$ 0.838			

注: 表 I-1-8 和表 I-1-9 引自莫宜学 (1984)

由表 I-1-5 的资料, 利用 $(1/V_i) (\partial \bar{V}_i / \partial T)_P$ 可以计算出偏摩尔体积的热膨胀(表 I-1-6), 由于它不是从每个熔体组成的 $(1/V) (V/\partial T)_P$ 的回归计算出, 所以这些数值不是精确的热膨胀值。一般来说, 从实验很难精确地从积分性质确定微分值, 例如: 从体积的积分求其微分的精确数值。表 I-1-6 的 α_i 值是表 I-1-7 的 $\bar{V}_i$ 相符合的。

Nelson 和 Carmichael (1979) 的上述研究和 Bottinga (1970) 的研究一样尚缺乏 Fe₂O₃ 的偏摩尔体积。在美国著名岩石学家 Carmichael 教授的指导和支持下, 1982 年莫宜学教授在伯克利大学进行了含 Fe₂O₃ 的多元硅酸盐熔体的密度实验, 并综合前人的实验资料, 采用多元线性回归的方法, 获得了 Fe₂O₃ 的偏摩尔体积, 同时订正了前人工作中的某些错误, 提出了 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、FeO、MgO、CaO、Na₂O、K₂O 等九种主要氧化物在不同温度下的偏摩尔体积 (见表 I-1-7) 及其与温度关系的最小二乘法方程 (见表

I-1-8)。表 I-1-9 列出了固体氧化物的摩尔体积及 1673K 时液体的偏摩尔体积与固体摩尔体积的比值。该次工作与 Nelson 和 Carmichael (1979) 的工作一样, 同样证明了在目前密度实验精度的条件下 ($\pm 1-2\%$), 没有发现熔体成分对偏摩尔体积的影响, 即没有发现熔体系统中过剩体积 (V^{xs}) 的存在。

2. 对铝硅酸盐体系改进的密度计算方法

前面的计算方法基于组分的偏摩尔体积与总组成无关。Bottinga 和 Weill (1982) 基于前人研究的大量密度资料, 考虑了 Al₂O₃ 的偏摩尔体积随总组成而变化, 对铝硅酸盐组成的熔体提出了改进的方法。其主要理由: ① Askay (1979) 的测定结果指出, 在 SiO₂-Al₂O₃ 体系中, 即使在限定的 35-85% 摩尔数的组成范围中, 偏摩尔体积强烈地依赖于组成(图 I-1-1)。从图 I-1-1 中可以看出, 偏摩尔体积和组成的关系为一条曲线, 若无组成依赖应为一 条直线, 即为理想混合。② 在 SiO₂-Al₂O₃-M 三元系中 (M = Na₂O 和 MgO), 详细的密度资料也指出, 采用上节所讨论的密度与组成无依赖关系的模型获得的

$\bar{V}_i$ 进行密度计算, 在最高的精度中, 密度测定的结果都不能再现。③ 提出来的改进的方程适合于更广泛的组成范围。④ 新的方程不仅较好地适合于较宽的组成范围, 而且它们也以比较合理的形式体现总组成对 Al 的局部结构环境的影响。

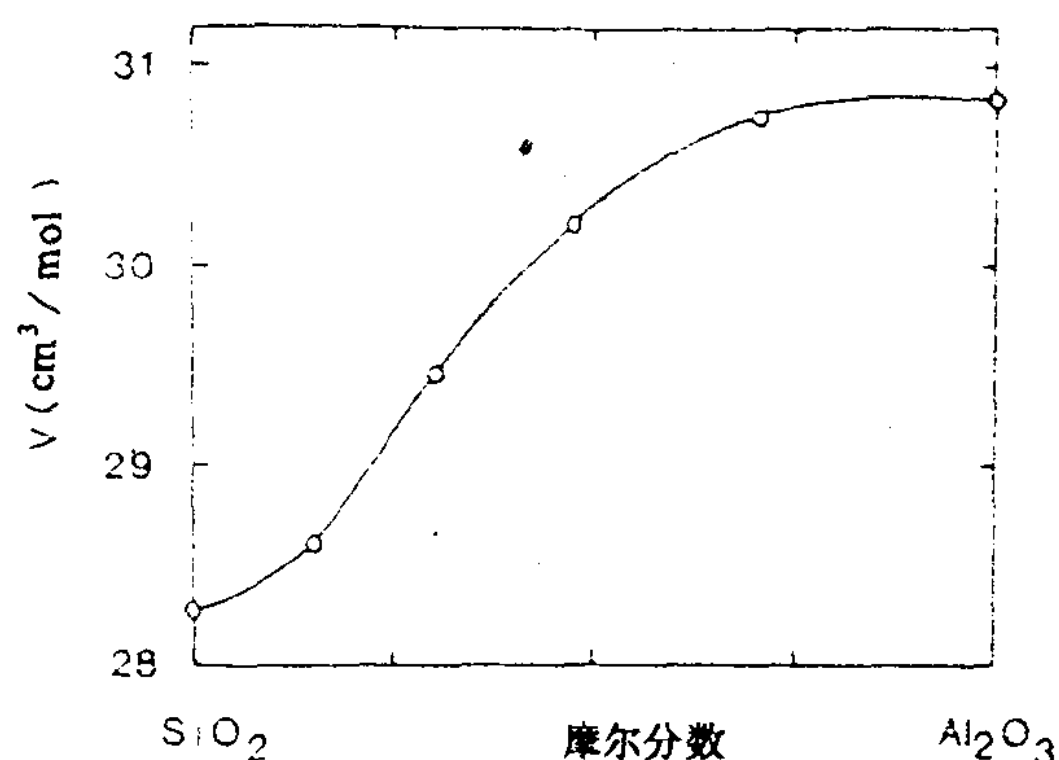


图 1-1-1 1800°C 时 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 液体的摩尔体积
(据 Aksay, 1979)

试性的近似值, 他们把不同的摩尔体积归因于 Al_2O_3 的两种不同的配位。把 Al_2O_3 的表观(视)偏摩尔体积(the apparent partial molar volume of Al_2O_3)表达成两个偏摩尔体积的和:

$$\bar{V}_A^0 = r_4 \bar{V}_4 + (1 - r_4) \bar{V}_6 \quad (\text{I-1-6})$$

式中: $\bar{V}_A^0$ 是 Al_2O_3 的表观偏摩尔体积, $\bar{V}_4$ 和 $\bar{V}_6$ 分别是 Al^{3+} 呈四次配位和六次配位时 Al_2O_3 的偏摩尔体积, r_4 是 Al^{3+} 呈四次配位数的摩尔分数。如果进一步假设 $\bar{V}_4$ 和 $\bar{V}_6$ 与组成无关, 由于改变总组成, 等式(I-1-6)把任何与 $\bar{V}_A^0$ 有关的组成归因于 r_4 的变化。虽然等式(I-1-6)十分有用, 但是目前阶段还不能去估算它, 而且也还不能直接用于密度计算的模式, 因为目前不了解确定 r_4 与总组成关系的途径。虽然通常认为铝硅酸盐熔体中存在 Al^{IV} 和 Al^{VI} , 但对它们丰度的论述仍然是有争议的和定性的。

在前人大量的密度资料基础上, Bottinga (1982)提出了改进的密度计算公式:

$$V = (1 - X_A) V^0 + X_A \bar{V}_A^0 \quad (\text{I-1-7})$$

式中: V 是任意温度下硅酸盐熔体的摩尔体积, X_A 是 Al_2O_3 的摩尔分数, V^0 是无 Al_2O_3 组分的摩尔体积, $\bar{V}_A^0$ 是 Al_2O_3 的表观偏摩尔体积。由上式可以看出, Bottinga(1982)把任意温度下硅酸盐熔体的摩尔体积(V)看成代表了由除 Al_2O_3 以外所有组分的贡献和 Al_2O_3 的贡献表示的假二元液相(pseudo-binary liquid)两项构成。假定无 Al 部分的摩尔体积(V^0)与 Al_2O_3 的含量无关, 则 V^0 可由下式表达:

$$V^0 = \sum X_i \bar{V}_i^0 \quad (\text{I-1-8})$$

式中: X_i 是除 Al_2O_3 以外的氧化物组分 i 的摩尔分数, $\bar{V}_i^0$ 是相应的氧化物组分 i 的偏摩尔体积。

重新整理等式(I-1-7)则有:

$$\bar{V}_A^0 = [V - (1 - X_A) V^0] / X_A \quad (\text{I-1-9})$$

根据前人资料以及等式(I-1-9)计算出来的 $\bar{V}_A^0$ 的变化绘于图 I-1-2。

改进方法的提出主要是考虑了 Al 的熔体结构的二重性, Al 在硅酸盐熔体中即有四次配位又有六次配位。因此, 使得 Al_2O_3 的偏摩尔体积和总组成有关。然而 SiO_2 等组分却无这种依赖关系。围绕 Al^{3+} 的氧原子对总的密度有影响。在晶体中, Al^{3+} 的氧化物最常见的有四次配位和六次配位, 而且与 $\text{Al}_2^{\text{IV}}\text{O}_3$ 有关的体积比与 $\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_3$ 有关的体积重要得多。在铝硅酸盐液体中, 作为一个尝

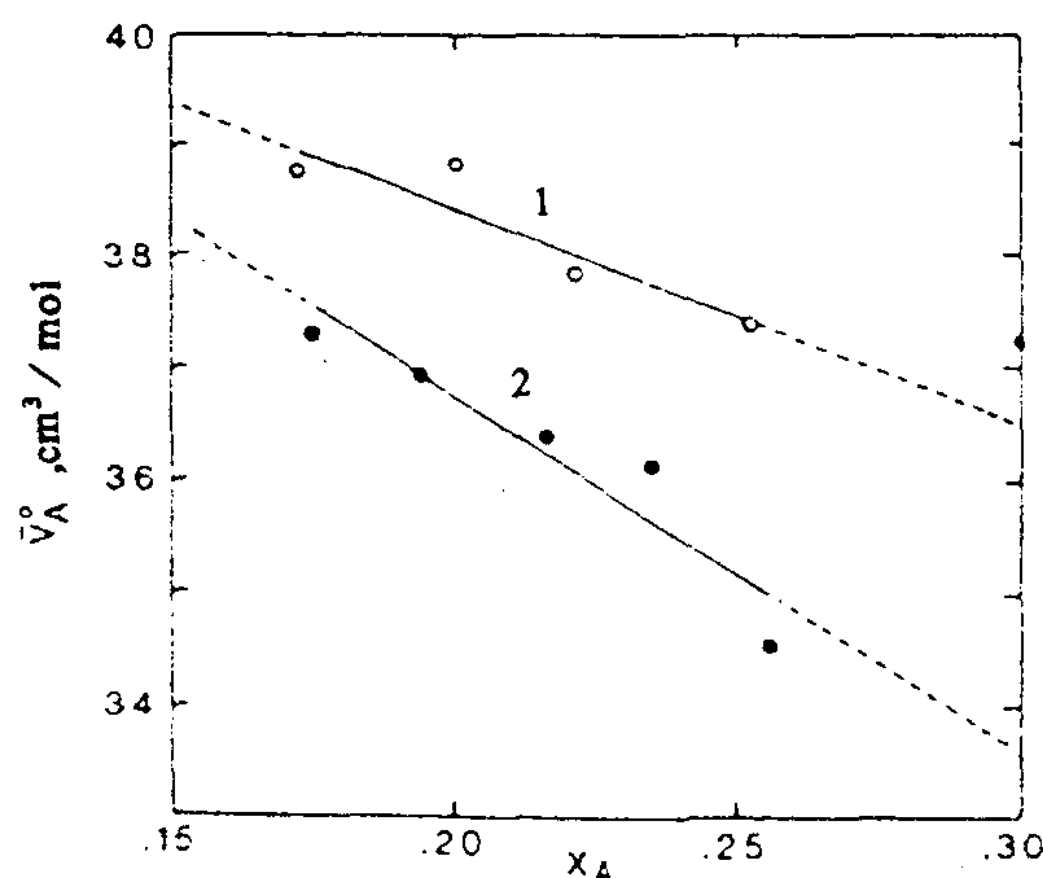


图 I-1-2 1700℃ 和 $R \approx 1$ 时 Al_2O_3 的表观偏摩尔体积
(据 Bottinga 等, 1982)
1. $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ 体系; 2. $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 体系

从该图可以看出, $\bar{V}_A^0$ 与 X_A 之间存在着一个近似线性关系, 而且当加入不同的变网组分时, 改变了这种线性关系的斜率(图 I-1-2), 这些观察结果可用下列公式来概括地表达:

$$\bar{V}_A^0 = V^* + K_V X_A \quad (\text{I-1-10})$$

V^* : 在温度一定时为常数, K_V : 在一定的温度和一定的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 时也为常数。其它的变网(阳离子)组分如: K_2O 、 CaO 和 FeO 也可以影响 K_V 值。 K_V 以下式来表达:

$$K_V = \Sigma X_j K_j / \Sigma X_j \quad (\text{I-1-11})$$

总和包括的氧化物组分 $j = \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 和 FeO , 对于各组分来说 K_V 是常数 K_j 的加权平均值, X_j : 组分 j 的摩尔分数。

在一定温度下, 联合等式(I-1-5)、(I-1-7)、(I-1-10)、(I-1-11)可以获得摩尔体积的模型方程(model equation):

$$V = \Sigma X_i \bar{V}_i^0 + X_A [V^* + X_A (\Sigma X_j K_j / \Sigma X_j)] \quad (\text{I-1-12})$$

第一项中的 i 是除 Al_2O_3 以外的所有组分($X_i = 1 - X_A$), j 是方程(I-1-11)中所列的组分。目前所有的摩尔分数都是指完全的铝硅酸盐体系, 其术语和前面限定的一样。

液体的摩尔体积也可按下式的偏摩尔体积来表示:

$$V = \Sigma X_k \bar{V}_k \quad (\text{I-1-13})$$

K 是所有的组分, 偏摩尔体积 $\bar{V}_k$ 通常用下面的方法确定:

$$\bar{V}_K \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_K} \right)_{T, P, n \neq n_K} \quad (\text{I-1-14})$$

当获得体积对摩尔数(即方程(I-1-12)中不同类型组分的 n_k)的偏导数时, 偏摩尔体积都可以看作是和组成有关。特别是对于下列组分类型的偏摩尔体积 $S(\text{SiO}_2)$, $A(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $M(\text{Na}_2\text{O}$ 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 和 $\text{FeO})$ 和 N (所有其余的组分)就可获得:

$$\bar{V}_S = \bar{V}_S^0 - X_A^2 K_V \quad (\text{I-1-15})$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^0 + X_A[(1 - X_A)K_r + X_A(K_A - K_v)/\Sigma X_i] \quad (\text{I-1-16})$$

$$\bar{V}_M = \bar{V}_M^0 - X_A^0[K_v + (K_v - K_M)/\Sigma X_i] \quad (\text{I-1-17})$$

$$\bar{V}_N = \bar{V}_N^0 - X_A^2 K_v \quad (\text{I-1-18})$$

在等式(I-1-13)中, 当偏摩尔体积这些表达式可以被替代时, 对于液体的偏摩尔体积来说等式(I-1-12)和(I-1-13)是等同的。

为了限定平均摩尔体积对温度的依赖, 需要一个适当的形式来完成我们的模式。可由下式来限定热膨胀系数:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (\text{I-1-19})$$

温度 T 的摩尔体积可根据下式给出:

$$V(T) = V_r \exp[\alpha + (T - T_r)] \quad (\text{I-1-20})$$

式中: V_r 是参考温度 T_r 时的摩尔体积, α 为热膨胀系数, 被认为是一个不依赖于温度的常数, 对无 Al 硅酸盐液体资料的分析(Bottinga 等, 1982)指出了这些液体的热膨胀系数可以表达为:

$$\alpha^0 = \Sigma X_i \bar{\alpha}_i^0 \quad (\text{I-1-21})$$

式中: X_i 是在无 Al_2O_3 体系中所有氧化物组分的摩尔分数, $\bar{\alpha}_i^0$ 是一个与温度和组分无关的常数。引入对于 Al_2O_3 的与组成有关的热膨胀摩尔系数 $\bar{\alpha}_A^0$, 对于铝硅酸盐液体来说热膨胀系数为:

$$\alpha = (1 - X_A)\alpha^0 + X_A \bar{\alpha}_A^0 \quad (\text{I-1-22})$$

$\bar{\alpha}_A^0$ 与温度无关。 Al_2O_3 的偏摩尔体积类似于式(I-1-6), Al_2O_3 的热膨胀的摩尔系数可按 Al^{3+} 的四次和六次配位的贡献来表示:

$$\bar{\alpha}_A^0 = r_4 \bar{\alpha}_4^0 + (1 - r_4) \bar{\alpha}_6^0 \quad (\text{I-1-23})$$

$\bar{\alpha}_4^0$ 和 $\bar{\alpha}_6^0$ 分别是 Al^{3+} 呈四次配位和六次配位时 Al_2O_3 的热膨胀系数。如果 $\bar{\alpha}_4^0$ 、 $\bar{\alpha}_6^0$ 、 $\bar{V}_4$ 和 $\bar{V}_6$ 被认为是与组成无关, 联合式(I-1-6)和(I-1-23)可得到:

$$\bar{\alpha}_A^0 = \alpha^* + K_\alpha \bar{V}_A^0(T_r) \quad (\text{I-1-24})$$

α^* 和 K_α 是常数, $\bar{V}_A^0(T_r)$ 是在参考温度 T_r 时, Al_2O_3 的表现偏摩尔体积, 可以根据方程(I-1-10)计算出。最后联合方程(I-1-21), (I-1-22)和(I-1-24)就可以得到铝硅酸盐液体的热膨胀系数。

$$\alpha = \Sigma X_i \bar{\alpha}_i^0 + X_A[\alpha^* + K_\alpha(V^* + X_A \times (\Sigma X_j K_j / \Sigma X_j))] \quad (\text{I-1-25})$$

这里所有的关系都已被限定, 摩尔分数参考铝硅酸盐体系。

任何铝硅酸盐液体的摩尔体积都可由联合方程(I-1-12)、(I-1-20)和(I-1-25)而获得的下式得到:

$$V(T) = \{ \Sigma X_i \bar{V}_i^0 + X_A[V^* + X_A(\Sigma X_j K_j / \Sigma X_j)] \} \times \exp\{[\Sigma X_i \bar{\alpha}_i^0 + X_A[\alpha^* + K_\alpha(V^* + X_A(\Sigma X_j K_j / \Sigma X_j))](T - T_r)]\} \quad (\text{I-1-26})$$