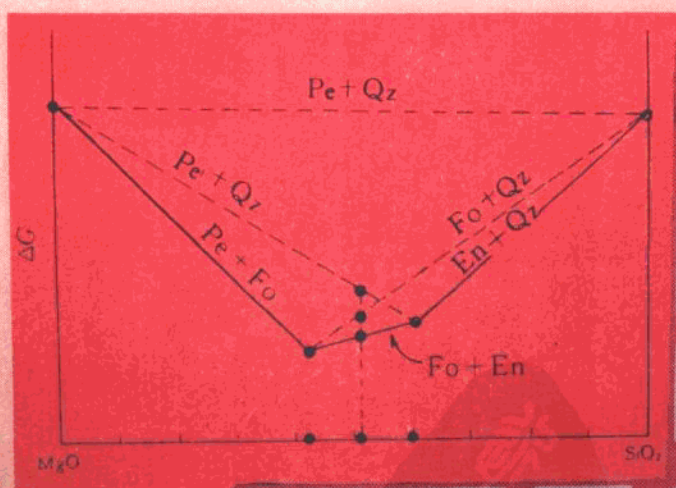




普通高等教育地质矿产类规划教材

结晶岩热力学概论

马鸿文 编 著



地质出版社

序 言

本书是在为结晶岩岩石学、矿物学、地球化学和矿床学等专业研究生开设的学位课程基础上,经过几年来的教学实践,对原授课讲义进行反复修改和补充而完成的。作者希望,本书的内容能成为应用计算机模拟结晶岩演化、特别是模拟天然岩浆结晶作用的理论基础。

本书力图反映 20 世纪 80 年代以来国际上对结晶岩成因研究的最新成果。内容主要涉及结晶岩体系造岩矿物的化学平衡和稳定性、矿物共生分析及含量的数值计算、火成作用中的还原-氧化平衡、矿物-矿物体系、矿物-熔体体系、矿物-熔体-挥发分体系、以及熔体-熔体体系的热力学平衡问题,并侧重于介绍应用计算机模拟上述体系中自然过程的热力学原理与数学模型。其中含挥发分体系和熔体-熔体体系的热力学平衡问题,是国内其它同类书籍中很少涉及到的内容。这些内容不仅对于研究天然岩浆作用的物理化学条件至关重要,而且也是研究有关成矿过程的重要理论基础。因此,本书除了可以作为结晶岩岩石学、实验岩石学、矿物学、实验地球化学和矿床学等专业研究生课程的教材外,也非常适合于地质类大专院校教师、研究生和科研工作者作为参考书使用。

本书尽可能融热力学、矿物晶体化学、有关的数值计算方法和现代岩石成因理论为一体,力求反映当代结晶岩研究的现状和发展趋势。本书所介绍的大部分热力学方法较为复杂,采用手算有相当的难度。考虑到这一原因及为节省篇幅,书中略去了大部分计算实例。为弥补这一缺憾,拟配合本书,单独出版相应的计算程序(FORTRAN₇₇)及算例集,以满足读者的实际应用。

在本教材的编著过程中,承蒙池际尚教授、周珣若教授、邓晋福教授、路凤香教授、莫宣学教授和赵崇贺教授的关怀与指正。罗照华副教授、袁家铮副教授、赖兴运同志和我校 87—92 届部分研究生就本教材的内容作过许多有益的讨论。书稿由陶春华打字。全书由罗飞、张常青核校。图件由刘华绘制。

本书由周珣若教授主审,提出了宝贵的修改意见。责任编辑赵俊磊副编审对书稿作了认真的编辑加工。对于他们的支持、鼓励与帮助,谨致诚挚的谢意。书中尚存的疏漏或不当之处,敬请读者赐正!

作者

1993 年 6 月

目 录

第一章 矿物化学式与端员组分计算	1
一、化学式的计算	1
二、铁镁矿物 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的计算	2
三、端员组分的计算	4
四、复杂固溶体矿物端员组分的计算	14
五、晶胞体积、密度和摩尔体积的计算	15
参考文献	16
第二章 矿物共生组合、含量和成分的数值计算	18
一、成分空间的概念	18
二、岩石的自由能	21
三、矿物相律	25
四、独立组分分析	25
五、矿物共生组合规律	26
六、矿物含量和成分的数值计算	29
参考文献	31
第三章 火成作用中的还原-氧化平衡热力学	32
一、氧逸度缓冲剂和火成岩的氧逸度	32
二、磁铁矿+钛铁矿组合	33
三、石英+磁铁矿+钛铁矿+铁橄榄石组合	39
四、榍石+磁铁矿+石英+钙铁辉石+钛铁矿组合	41
五、橄榄石+斜方辉石+尖晶石组合	44
六、橄榄石+斜方辉石+单斜辉石+石榴石组合	48
七、硅酸盐熔体的 Fe^{3+} - Fe^{2+} 平衡	51
参考文献	55
第四章 矿物-矿物体系平衡热力学	57
一、橄榄石+斜方辉石+单斜辉石+石榴石组合	57
二、橄榄石+斜方辉石+单斜辉石+尖晶石组合	62
三、角闪石+斜长石组合	66
四、斜长石+碱性长石组合	69
五、石英+白云母+黑云母+斜长石+石榴石组合	72
参考文献	76
第五章 矿物-熔体体系平衡热力学	78
一、模拟岩浆结晶作用的热力学原理与数学模型	78
二、镁铁质岩浆体系的矿物-熔体平衡	81
三、橄榄石-熔体平衡	83

四、橄榄石、斜方辉石-熔体平衡	87
五、斜长石-熔体平衡	88
六、铬铁矿-熔体平衡	92
七、磷灰石-熔体平衡	95
八、锆石-熔体平衡	100
参考文献	102
第六章 矿物-熔体-H_2O 体系平衡热力学	105
一、岩浆体系水的逸度	105
二、岩浆中水的溶解度	106
三、岩浆中水的赋存状态	116
四、水对花岗岩体系相平衡的影响	122
参考文献	124
第七章 矿物-熔体-CO_2 体系平衡热力学	126
一、岩浆体系二氧化碳的逸度	126
二、岩浆中二氧化碳的溶解度	127
三、岩浆中二氧化碳的赋存状态	133
四、碳酸盐熔体不混溶作用	134
五、二氧化碳溶解度的岩石学意义	136
参考文献	138
第八章 矿物-熔体-S_2 体系平衡热力学	140
一、岩浆体系硫的逸度	140
二、岩浆中硫的溶解度	142
三、岩浆中硫的赋存状态	149
四、硫化物不混溶作用模拟	150
五、火成硬石膏的稳定性	152
参考文献	156
第九章 熔体-熔体体系平衡热力学	159
一、岩浆分异过程中的不混溶作用	159
二、岩浆不混溶的自由能判据	160
三、岩浆不混溶的规则溶液模型	161
四、岩浆不混溶的双晶格熔体模型	164
五、影响岩浆不混溶的主要因素	166
参考文献	170
附录	172
一、单组分化学平衡反演的数值解法	172
二、气体组分体积和逸度的 CORK 方程解法	180
三、本书中使用的符号	184

一、化学式的计算

表 I-1-1 某斜长石化学式计算结果 [化学式: $A_4T_{16}O_{32}$]

氧化物	$w_B\%$	1 当量质量	百分当量	分子式当量	离子系数
SiO ₂	51.42	15.0211	3.4232	37.459	9.365
TiO ₂	0.04	19.9747	0.0020	0.022	0.006
Al ₂ O ₃	30.76	16.9935	1.8101	19.808	6.603
Fe ₂ O ₃	0.24	26.6154	0.0090	0.099	0.033
FeO	0.17	35.9232	0.0047	0.051	0.026
MgO	0.05	20.1522	0.0025	0.027	0.014
CaO	13.42	28.0397	0.4786	5.237	2.619
Na ₂ O	3.52	30.9895	0.1136	1.243	1.243
K ₂ O	0.23	47.0980	0.0049	0.054	0.054
Σ	99.85		5.8486	64.000	19.963

标定系数: $64 / 5.8486 = 10.9824$ 化学式: $(K_{0.054}Na_{1.243}Ca_{2.619}Mg_{0.014}Fe_{0.026}^{2+}Fe_{0.033}^{3+}Ti_{0.006})(Al_{6.603}Si_{9.365}O_{32})$

例 2: 黑云母化学式计算 (表 I-1-2)。

表 I-1-2 某黑云母化学式计算结果 [化学式: $AB_3T_4O_{10}(OH,F,C)_2$]

氧化物	$w_B\%$	百分当量	分子式当量	离子系数
SiO ₂	38.16	2.5404	11.5213	2.880
TiO ₂	3.56	0.1782	0.8082	0.202
Al ₂ O ₃	12.80	0.7532	3.4159	1.139
Fe ₂ O ₃	2.57	0.0966	0.4381	0.146
FeO	12.17	0.3388	1.5365	0.768
MnO	0.08	0.0023	0.0104	0.005
MgO	16.14	0.8009	3.6323	1.816
CaO	0.28	0.0010	0.0450	0.023
Na ₂ O	0.22	0.0071	0.0322	0.032
K ₂ O	9.56	0.2030	0.9206	0.921
H ₂ O ⁺	2.31	0.2565	1.1633	1.163
F	2.10	0.1105	0.5011	0.501
Cl	0.12	0.0034	0.0154	0.015
F, Cl = O	0.91			
Σ	99.16	5.2919	23.9998	7.912

标定系数: $24 / 5.2919 = 4.5352$ 化学式: $(K_{0.921}Na_{0.032}Ca_{0.023})(Mg_{1.816}Fe_{0.768}^{2+}Mn_{0.005}Fe_{0.146}^{3+}Al_{0.019}^{VI}Ti_{0.202})(Al_{1.120}^{IV}Si_{2.880}O_{10})(OH_{1.163}F_{0.501}Cl_{0.015}O_{0.321})$ 二、铁镁矿物 Fe^{3+} / Fe^{2+} 的计算

铁是铁镁硅酸盐和许多氧化物中普遍存在的变价元素。但遗憾的是, 采用电子探针分析方法却区别不出铁的价态。因此, 对这类矿物的电子探针分析结果, 需要依据一定的晶体化学原理, 由全铁间接地计算出 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量。

如果铁是矿物中存在的唯一的变价元素, 则单位分子式中 Fe^{3+} 的系数可以依据如下原理中的两条计算出来: ①若氧是唯一的阴离子, 则阳离子正电价之和应为氧原子数的 2 倍; ②单位分子式中阳离子的总数符合理论化学计量系数; ③按照晶体化学原理, Fe^{3+} 与其它元素的含量具有确定的函数关系。

Droop(1987)根据上述①、②两条原理, 推导出计算铁镁硅酸盐和氧化物 Fe^{3+} 的通用公式为:

$$F = 2X(1 - T/S) \quad (\text{I} - 2 - 1)$$

式中 X 为分子式中的氧原子数, T 为阳离子的理论数目, S 为将 Fe 均作为 Fe^{2+} 时的阳离子数, F 为分子式中 Fe^{3+} 的系数。

上式适用的矿物包括铝榴石、钙榴石、铝酸盐尖晶石、磁铁矿、辉石、假蓝宝石、硬绿泥石和钛铁矿, 但不适用于: ①含有阳离子空位的矿物, 如云母、磁赤铁矿; ②具有 $\text{Si}^{4+} = 4\text{H}^+$ 替代的矿物, 如电气石、石榴石; ③含有除氧以外未予分析的阴离子的矿物, 如含硼的柱晶石; ④含有两种或两种以上变价元素的矿物。

部分矿物的 X 和 T 值如下:

矿 物	X	T
辉 石	6	4
石 榴 石	12	8
尖 晶 石	4	3
硬绿泥石	12	8
假蓝宝石	20	14
钛 铁 矿	3	2

对于含有空位的矿物, 只要其中部分阳离子具有确定的数目, 则对公式 (I-2-1) 略作修正后仍可应用。例如角闪石, 通常区分为以下三种情况 ($X=23$):

1) A 位不出现空位的闪石, $T=16$ 。

2) 镁铁闪石和共存的钙闪石, 假定 $\text{Na} + \text{K}$ 仅限于 A 位, $T=15$, $S = \sum (\text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})$ 。

3) 大多数钙闪石, 假定 Ca 限于 M_4 位, K 限于 A 位, Na 限于 A 位和 M_4 位, $T=13$, $S = \sum (\text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})$ 。

按照该法计算 Fe^{3+} 的步骤如下:

1) 由电子探针分析结果 ($w_B\%$), 计算以 X 个氧为基准, 全 Fe 作为 Fe^{2+} 的离子系数。

2) 计算 S 值, 如果 $S > T$, 进入下一步计算。否则, 所有的 Fe 均应为 Fe^{2+} 。

3) 由 (I-2-1) 式计算 Fe^{3+} 的系数。

4) 各阳离子系数乘以 T/S , 将离子系数标定为 T 个阳离子的分子式单位。

5) 如果 F 小于经标定的全 Fe 离子数, 按 $\text{Fe}^{3+} = F$, 剩余的 Fe 作为 Fe^{2+} , 写出分子式。否则, 所有的 Fe 均应为 Fe^{3+} 。

6) 按照 $w(\text{FeO})(\%) = w(\text{FeO}^*)(\%) \times \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\%) = 1.1113 \times w(\text{FeO}^*)(\%) \times \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, 补正原始氧化物分析结果。

该法的最大优点是, 无需采用迭代法即可直接计算出 Fe^{3+} 的系数。

适用于计算某些特定矿物 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的方法还有:

辉石 (Papike *et al.*, 1974; Lindsley, 1983):

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Na}^{\text{M}_2} - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - 2\text{Ti}^{4+} \quad (\text{I}-2-2)$$

闪石 (Papike *et al.*, 1974):

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Na}^{\text{M}_4} - (\text{Na} + \text{K})^{\text{A}} - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - 2\text{Ti}^{4+} \quad (\text{I}-2-3)$$

假蓝宝石 (Higgins *et al.*, 1979):

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{\text{IV}} - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - 2\text{Ti}^{4+} \quad (\text{I}-2-4)$$

尖晶石 (Carmichael, 1967), 以 $32(\text{O})$ 为基准:

$$\text{Fe}^{3+} = 16.000 - \text{Al} - \text{Cr} - \text{V} - 2\text{Ti}^{4+} \quad (\text{I}-2-5)$$

钛铁矿 (Droop, 1987):

$$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} - \text{Ti}^{4+} - \text{Si} \quad (\text{I}-2-6)$$

以上公式是依据电荷平衡原理推导出来的。实际应用时需要采用迭代法, 直至计算出的 Fe^{3+} 系数不再变化为止。与 (I-2-1) 式相比, 应用以上公式的计算结果对于大多数矿物没有明显的区别。但是, 对于阳离子具有两种占位位置的矿物 (如石榴石和辉石), 除了高精度的电子探针分析结果以外, 上述两种方法的计算结果常常存在一定差异。因此, 在实际应用时, 最好对两种计算结果予以比较, 择优用之。

三、端员组分的计算

1. 石榴石族

石榴石族矿物的一般化学式为 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{TO}_4]_3$, 其中 $\text{A} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Y}^{3+}$; $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$; $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}^{4+}, \text{H}$ 。由不同的阳离子在 A、B、T 位替代, 在自然界出现的端员矿物主要有 19 种 (Rickwood, 1968)。而在火成和变质环境下最常见的端员矿物只有 6 种, 即

$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Pyr	镁铝榴石
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Alm	铁铝榴石
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Spe	锰铝榴石
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Gro	钙铝榴石
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	And	钙铁榴石
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Uva	钙铬榴石

其它次要的端员矿物主要有:

$\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{TiO}_{12}$
$\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12}$
$\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12}$
$\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$	$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
$\text{Mn}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$		

对于电子探针分析结果, 如果 Fe^{3+} 的含量未知, 可按以下顺序计算主要端员组分:

- 1)由 Cr 计算 Uva 端员。
- 2)由 Mg 计算 Pyr 端员。
- 3)由 Mn 计算 Spe 端员。
- 4)由剩余的 Al 计算 Alm 和 Gro 之和。

5)由剩余的 Fe 计算 And 端员。

6)由剩余的 Ca 计算 Gro 端员。

通过以上计算,可以获得 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子系数。但这种计算的前提是,必须确认在所研究的石榴石结构中,不存在除铁以外的其它变价阳离子,才有可能获得较满意的计算结果。

石榴石族矿物的阳离子理想占位可按图 (I-3-1) 计算:

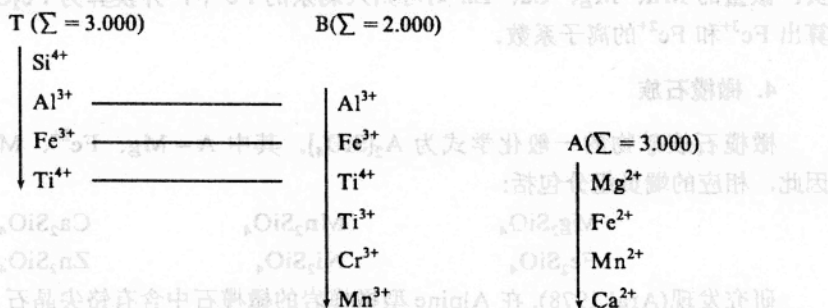
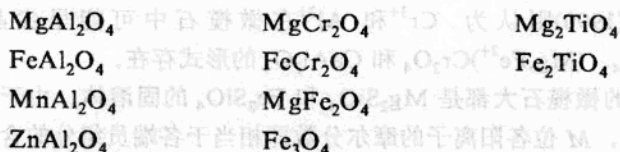


图 I-3-1 石榴石族矿物的阳离子理想占位流程图

箭头示阳离子在各结构位置的充填顺序,但实际占位通常与理想占位稍有差异

2. 尖晶石族

尖晶石族矿物的一般化学式为 AB_2O_4 , 其中 $\text{A} = \text{Mg}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn 、 Zn ; $\text{B} = \text{Al}$ 、 Cr 、 Fe^{3+} 、 Ti 。其可能的端员组分为:



自然界产出的大多数尖晶石族矿物可视为由 MgAl_2O_4 、 FeAl_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 Fe_2TiO_4 和 Fe_3O_4 五个端员构成的固溶体(Sack, 1982)。因此,在一般情况下, MgCr_2O_4 、 MgFe_2O_4 和 Mg_2TiO_4 三个端员可以不予考虑。对于电子探针分析结果,若 Fe^{3+} 的含量未知,可按以下顺序计算主要的端员组分:

- 1)由 Zn 计算 ZnAl_2O_4 端员。
- 2)由 Mn 计算 MnAl_2O_4 端员。
- 3)由 Mg 计算 MgAl_2O_4 端员。
- 4)由剩余的 Al 计算 FeAl_2O_4 端员。
- 5)由 Cr 计算 FeCr_2O_4 端员。
- 6)由 Ti 计算 Fe_2TiO_4 端员。

7)将剩余的 Fe 换算为 Fe_3O_4 端员, 计算出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子系数。在计算过程中, 微量的 Si、Ca、 V^{3+} 可分别归并在 Ti、Mg、Cr 中。

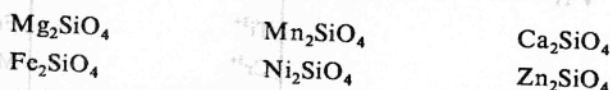
3. 钛铁矿

天然产出的钛铁矿可以近似地视为 FeTiO_3 、 MgTiO_3 和 Fe_2O_3 的固溶体。除了金伯利岩中的钛铁矿通常含有较多的 MgO (可达 $5.6w\%$ — $9.9w\%$) 以外, 其它火成和变质环境中的钛铁矿 MgO 的含量一般都很少, 因此, 可以看作是 FeTiO_3 和 Fe_2O_3 的二元固溶体。

在计算过程中, 微量的 Si 可归并在 Ti 中, 然后与等量的 Fe 相结合配成 FeTiO_3 端员。微量的 Mn、Mg、Ca、Zn 则可归入剩余的 Fe 中, 并换算为 Fe_2O_3 端员。最后可计算出 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的离子系数。

4. 橄榄石族

橄榄石族矿物的一般化学式为 $\text{A}_2[\text{SiO}_4]$ 。其中 $\text{A} = \text{Mg}$ 、 Fe^{2+} 、Mn、Ni、Ca、Zn。因此, 相应的端员组分包括:



研究发现(Arai,1978), 在 Alpine 型橄榄岩的橄榄石中含有铬尖晶石、单斜辉石的出溶页片和铬尖晶石+单斜辉石的后成合晶。它们是在退火过程中由橄榄石中出溶的。即在铬尖晶石出溶之前, 通过 $3(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ 替代, Cr^{3+} 被容纳在橄榄石的八面体位置上。这种替代将导致在八面体位置上形成较大的空位, 并通过大半径阳离子 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ 的替代所充填。最初结合在橄榄石中的 Al^{3+} 在冷却过程中也参与了页片状铬尖晶石的形成。含有 Cr^{3+} 的橄榄石也常含有一定量的 Al^{3+} 。因此, 在高温下, Cr^{3+} 和 Al^{3+} 在橄榄石中可能呈 $\text{Cr}_{4/3}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Al}_{4/3}\text{SiO}_4$ 的形式存在。

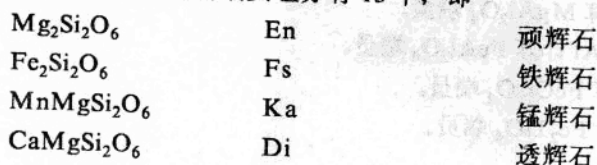
Agee 等 (1990) 则认为, Cr^{3+} 和 Al^{3+} 在橄榄石中可能呈尖晶石式替代, 即作为 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 和 CaAl_2O_4 的形式存在。

天然产出的橄榄石大都是 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 的固溶体。由于阳离子替代作用仅限于 M 位, 因此, M 位各阳离子的摩尔分数即相当于各端员组分的含量。

5. 辉石族

辉石族矿物的一般化学式为 $\text{A}(\text{M}_2)\text{B}(\text{M}_1)\text{T}_2\text{O}_6$ 。其中 $\text{A} = \text{Mg}$ 、 Fe^{2+} 、Mn、Li、Ca、Na; $\text{B} = \text{Al}$ 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、Cr、 V^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Sc^{3+} 、Zn、Mg、 Fe^{2+} 、Mn; $\text{T} = \text{Si}$ 、Al、 Fe^{3+} 。

在国际矿物学会新矿物和矿物命名委员会 (CNMMN, IMA) 通过的辉石命名方案 (Morimoto, 1988) 中, 经认可的辉石端员组分有 13 个, 即



$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	Hd	钙铁辉石
$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$	Jo	钙锰辉石
$\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$	Pe	钙锌辉石
$\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$	Es	钙高铁辉石
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	Jd	硬玉
$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	Ac	霓石
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	Ko	钠铬辉石
$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	Jc	钪霓石
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	Sp	锂辉石

以上端员在自然界均有相应的独立矿物存在。其它不作为独立矿物出现的可能的端员组分还有：

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	CAT	钙铝契尔马克分子	$\text{NaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$
$\text{CaFe}_2^{3+}\text{SiO}_6$	CFT	钙铁契尔马克分子	$\text{CaFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{AlSiO}_6$
$\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$	CCT	钙铬契尔马克分子	$\text{CaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{AlSiO}_6$
$\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	CTT	钙钛契尔马克分子	NaTiAlSiO_6
$\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$	Esk	爱斯科拉分子	$\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$
$\text{NaFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$			

其中 $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ 分子主要见于高压下榴辉岩相的绿辉石 $[(\text{Ca}, \text{Na})(\text{R}^{2+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中。该组分的存在常常使单斜辉石偏离理论化学计量系数 ($\sum \text{A} + \text{B} + \text{T} = 4, \text{O} = 6$)，在 M_2 位出现空位导致 $\sum \text{A} + \text{B} + \text{T} < 4$ 。但若将一定量的 $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ 计入 $\sum \text{A} + \text{B} + \text{T}$ 中，则可使单斜辉石的组成重新符合理论化学计量系数。 $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$ 组分见于 Allende 陨石的辉石中。 $\text{CaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{AlSiO}_6$ 组分在一些辉石中也有发现。此外， $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Wo, 硅灰石) 也常被作为与 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 相当的端员组分。但由于在端员组分中已考虑了 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 和 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 组分，因此，除非在辉石中存在过剩的 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 组分，否则 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 端员可不予考虑。

实际上，自然界产出的绝大多数辉石都可近似地视为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Di})$ 、 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6(\text{Hd})$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{En})$ 和 $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{Fs})$ 的固溶体，从而使端员组分的计算大大简化。

辉石族矿物阳离子的理想占位可按图 I-3-2 所示的顺序计算。

在大多数情况下，除 Mg 、 Fe^{2+} 以外，占据 M_1 位的阳离子主要为 Al 、 Cr 、 Fe^{3+} 、 Ti ，占据 M_2 位的阳离子主要为 Ca 、 Na 、 Mn 。因此，辉石 M_1 位、 M_2 位 Mg 和 Fe^{2+} 的占位可以按下式计算 (Brey *et al.*, 1990)：

$$x_{\text{Mg}}^{M_1} = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}} (1 - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - \text{Fe}^{3+} - \text{Ti})$$

$$x_{\text{Fe}^{2+}}^{M_1} = \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}} (1 - \text{Al}^{\text{VI}} - \text{Cr} - \text{Fe}^{3+} - \text{Ti})$$

$$x_{Mg}^{M_2} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+}} (1 - Ca - Na - Mn)$$

$$x_{Fe^{2+}}^{M_2} = \frac{Fe^{2+}}{Mg + Fe^{2+}} (1 - Ca - Na - Mn)$$

T (Σ = 2.000)

Si⁴⁺ ≥ 1.000
Al³⁺ _____
Fe³⁺ _____

M₁ (Σ = 1.000)

Al³⁺
Fe³⁺
Ti⁴⁺
Cr³⁺
V³⁺
Ti³⁺
Zr⁴⁺
Sc³⁺
Zn²⁺
Mg²⁺
Fe²⁺
Mn²⁺

M₂ (Σ = 1.000)

Mg²⁺
Fe²⁺
Mn²⁺
Li⁺
Ca²⁺
Na⁺

图 I-3-2 辉石族矿物的阳离子理想占位流程图

在计算辉石端员组分的方案中，以 Kushiro(1962)和 Cawthorn 和 Collerson (1974)的计算方法应用较广。Lindsley(1983)提出的计算辉石 Wo、En、Fs 三个端员组分的方案如下：

对于单斜辉石，计算顺序为：

- 1) 由 Na 或 Fe³⁺ 中含量较小者计算 Ac；
- 2) 由 Al^{VI} 或剩余的 Na 中含量较小者计算 Jd；
- 3) 由剩余的 Fe³⁺ 计算 CFT；
- 4) 由 Cr 计算 CCT；
- 5) 由剩余的 Al^{VI} 计算 CAT；
- 6) 对于普通辉石 Ca' = Ca，对于易变辉石 Ca = 2 - (Mg + Fe²⁺)。对于单斜辉石：

$$Wo = (Ca' + Ac - CAT - CFT - CCT) / 2$$

$$En = (1 - Wo)(1 - X)$$

$$Fs = (1 - Wo)X$$

$$X = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$$

对于斜方辉石，取 Al^{IV} = 2 - Si，Al^{VI} = Al(tot) - Al^{IV}，R³⁺ = Al^{VI} + Cr + Fe³⁺，R²⁺ = Mg

$(1-X)+Fe^{2+}X$ 。计算步骤为:

- 1)由 Na 或 R^{3+} 中较小者计算 $NaR^{3+}Si_2O_6$;
- 2)由 Ti 或 Al^{IV} 或剩余的 Na 中较小者计算 $NaTiAlSiO_6$;
- 3)由剩余的 Ti 或 $Al^{IV}/2$ 中较小者计算 $R^{2+}TiAl_2O_6$;
- 4)由剩余的 R^{3+} 或 Al^{IV} 计算 $R^{2+}R^{3+}AlSiO_6$; 对于高质量的分析结果, R^{3+} 与 Al^{IV} 应相等;
- 5)将 Ca 和剩余的 Mg、 Fe^{2+} 换算为 $Wo + En + Fs = 1$ 。

这一计算顺序的结果是取 Wo 的含量(相应地, Wo 的活度)为最大值。将上述计算的 Wo、En、Fs 端员的含量标绘在辉石的等温线图上(Lindsley, 1983), 即可大致估计出辉石的形成温度。

其它辉石端员组分计算的方案大致与此相似, 唯各端员组分计算的顺序略有不同。

Kushiro(1962)计算辉石端员组分的顺序为: Ae, Jd, CTT, CAT, CFT, Wo, En, Fs。Cawthorn 和 Collerson (1974) 计算辉石端员组分的顺序为: Jd, Ae, CFT, CTT, CAT, Wo, En, Fs。因此, 在 Cawthorn 和 Collerson(1974)的方案中, Jd 的计算结果为最大值, 而在 Kushiro(1962)的方案中, Jd 为最小值。由于 Jd 端员的含量直接反映了辉石平衡的压力, 因此, 选择合适的计算方案对于研究岩浆作用或变质作用的温压环境至关重要。

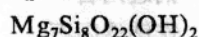
6. 闪石族

闪石族矿物的一般化学式为 $A_{0-1}B_2C_3T_8O_{22}(OH,F,Cl)_2$, 其中 $A = Na, K$; $B(M_4) = Na, Li, Ca, Mn, Fe^{2+}, Mg$; $C(M_{1-3}) = Mg, Fe^{2+}, Mn, Al, Fe^{3+}, Cr, Ti, Li$; $T = Si, Al, (Fe^{3+}, Ti)$ 。在 CNMMN, IMA 通过的闪石命名方案中, 将闪石族矿物划分为四组, 经认可的端员组分达 58 个(Hawthorne, 1983)。它们是:

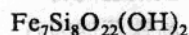
第一组: Fe-Mg-Mn 闪石

斜方晶系亚组:

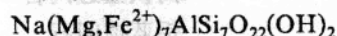
直闪石, $Na_x(Mg, Mn, Fe^{2+})_{7-y}Al_y(Al_{x+y}Si_{8-x-y})O_{22}(OH,F,Cl)_2$ ($x+y < 1.00$), 端员组分:



镁直闪石

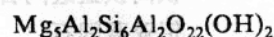


铁直闪石

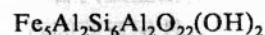


钠直闪石

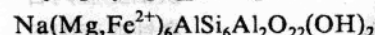
铝直闪石, $Na_x(Mg, Mn, Fe^{2+})_{7-y}Al_y(Al_{x+y}Si_{8-x-y})O_{22}(OH,F,Cl)_2$ ($x+y \geq 1.00$), 端员组分:



镁铝直闪石

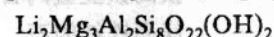


铁铝直闪石

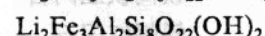


钠铝直闪石

锂闪石, $Li_2(Mg, Fe^{2+})_3(Fe^{3+}, Al)_2Si_8O_{22}(OH,F,Cl)_2$, 端员组分:



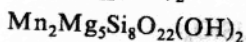
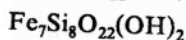
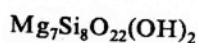
镁锂闪石



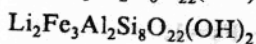
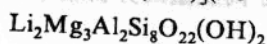
铁锂闪石

单斜晶系亚组:

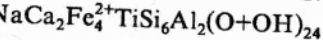
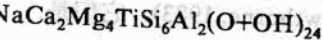
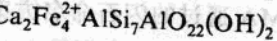
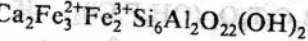
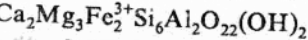
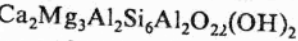
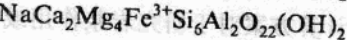
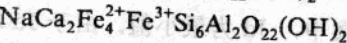
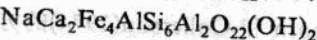
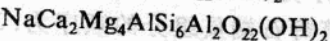
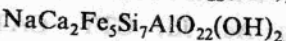
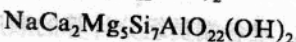
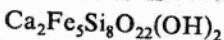
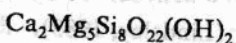
镁铁闪石, $(Mg, Fe^{2+}, Mn)_7Si_8O_{22}(OH)_2$, 端员组分:



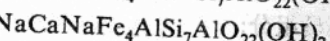
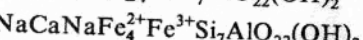
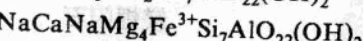
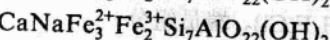
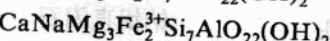
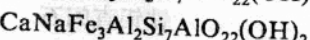
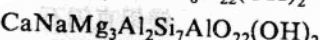
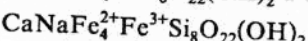
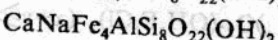
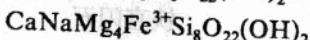
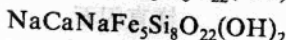
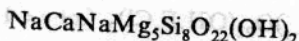
斜锂闪石, $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, 端员组分:



第二组: Ca 闪石



第三组: Na-Ca 闪石



镁闪石

铁闪石

锰镁闪石

锰铁闪石

端员组分:

镁斜锂闪石

铁斜锂闪石

透闪石

铁阳起石

浅闪石

铁浅闪石

韭闪石

铁韭闪石

绿钙闪石

镁绿钙闪石

铝契尔马克分子

铁铝契尔马克分子

高铁契尔马克分子

高铁铁契尔马克分子

铝镁闪石

铝铁闪石

钛闪石

铁钛闪石

钠透闪石

铁钠透闪石

高铁蓝透闪石

铝蓝透闪石

铁铝蓝透闪石

铁高铁蓝透闪石

铝亚蓝闪石

铁铝亚蓝闪石

高铁亚蓝闪石

铁高铁亚蓝闪石

镁高铁红闪石

镁铝红闪石

高铁红闪石

铝红闪石

$\text{NaCaNaFe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	高铁绿闪石
$\text{NaCaNaMg}_3\text{Fe}_3^{3+}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	镁高铁绿闪石
$\text{NaCaNaFe}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	铝绿闪石
$\text{NaCaNaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	镁铝绿闪石
第四组: 碱性闪石	
$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	蓝闪石
$\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	铁蓝闪石
$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	镁钠闪石
$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{3+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	钠闪石
$\text{NaNa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	镁铝钠闪石
$\text{NaNa}_2\text{Fe}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	铁铝钠闪石
$\text{NaNa}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	镁钠铁闪石
$\text{NaNa}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	亚铁钠铁闪石
$\text{NaNa}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$	nyboite
$\text{NaNa}_2\text{Mn}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	锰钠铁闪石

显然, 对于如此众多的端员组分, 采用常规的计算方法, 很难正确地计算出各端员组分的准确含量。因此, 在实际应用中, 往往采用简化的计算方法。例如, 对于镁铁闪石中的镁闪石组分, 一般采用 $x_{\text{Mg}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2} = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca}}$ 的关系式进行计算。对于更复杂的端员组分计算, 可以借助于线性规划的数学方法。

闪石族矿物阳离子的理想占位的计算顺序如图 I-3-3 所示。

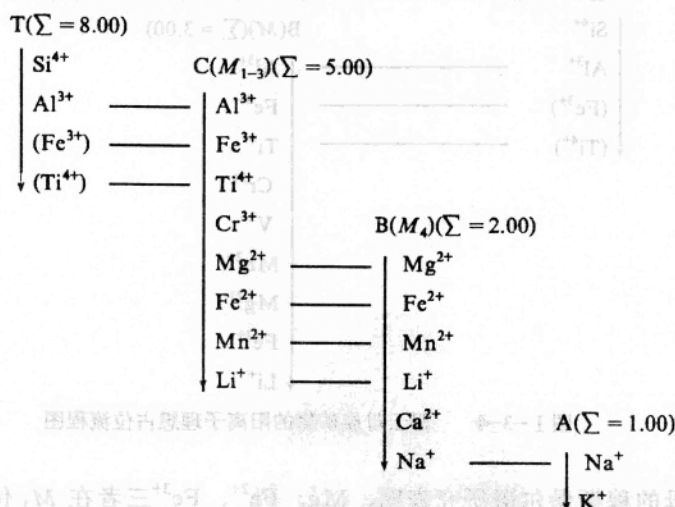


图 I-3-3 闪石族矿物的阳离子理想占位流程图

7. 云母族

云母族矿物的一般化学式为 $\text{AB}_3\text{T}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ 。其中 $\text{A} = \text{K}, \text{Na}, (\text{Ca})$;

$B(M_1, 2M_2) = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn, Li, Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Al, Ti}; \text{T} = \text{Si, Al, (Fe}^{3+}, \text{Ti)}$ 。云母族矿物按其晶体结构分为两类，即属二八面体结构的白云母亚族和三八面体结构的黑云母亚族。

白云母亚族矿物包括:

$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Mus	白云母
$\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Cel	绿磷石
$\text{NaAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Par	钠云母
$\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	Lep	锂云母
$\text{KLiFe}^{2+}\text{AlAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	Zin	铁锂云母

上列矿物一般只形成非常有限的固溶体，因此，一般不计算端员组分。

黑云母亚族矿物包括:

$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$	Phl	金云母
$\text{K(Mg,Fe)}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	Bit	黑云母
$\text{KFe}_3^{2+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	Ann	铁云母
$\text{KMg}_2\text{AlAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Eas	镁叶云母
$\text{KFe}_2^{2+}\text{AlAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Sid	铁叶云母

该亚族矿物中，金云母与铁云母之间可以形成完全的固溶体系列。天然黑云母通常还含有氧黑云母端员组分 $\text{KFe}_3^{3+}\text{AlSi}_3\text{O}_{12}(\text{H}_{-1})(\text{Obt})$ 。所以，在岩石学研究中，常以 Obt、Phl 和 Ann 三个端员表示该亚族矿物的固溶体组成。各端员组分的含量分别以 Fe^{3+} 、 Mg 、 Fe^{2+} 的摩尔分数(忽略八面体位置其它阳离子)表示(Wones & Eugster, 1965)。

黑云母亚族矿物阳离子的理想占位按图 I-3-4 所示计算。

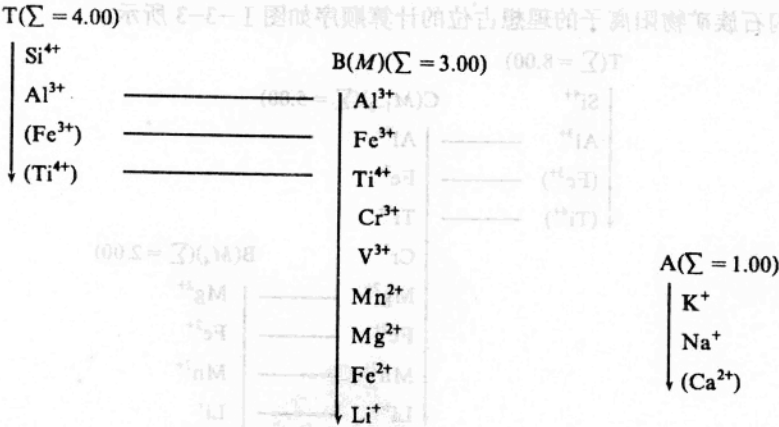


图 I-3-4 黑云母族矿物的阳离子理想占位流程图

对黑云母的穆斯堡尔谱研究表明， Mg 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 三者在 M_1 位的占位率可达到 0.95 以上，而它们在 M_2 位的占位率仅为 0.76—0.85。因此，推测 Ti^{VI} 、 Al^{VI} 、 Mn^{2+} 和空位可能主要占据 M_2 位(马鸿文, 1990)。

8. 长石族

长石族矿物的一般化学式为 AT_4O_8 。其中 $A(M) = K, Na, Ca, Ba, Sr, (Fe^{2+}, Mg, Rb, Cs, Pb)$; $T = Si, Al, (Fe^{3+}, Ga)$ 。

长石族矿物主要的端员组分为:

$KAlSi_3O_8$	Or	钾长石
$NaAlSi_3O_8$	Ab	钠长石
$CaAl_2Si_2O_8$	An	钙长石

次要的端员组分尚有:

$Ba_2Al_2Si_2O_8$	$RbAlSi_3O_8$
$Sr_2Al_2Si_2O_8$	$CsAlSi_3O_8$

据对月岩中斜长石晶体化学的研究(Longhi *et al.*, 1976), 斜长石的全部化学变化都可由 An、Ab、Or 和以下可能的端员组分来解释:

$\square Si_4O_8$	$MgAl_2Si_2O_8$
$CaMgSi_3O_8$	$FeAl_2Si_2O_8$
$CaFeSi_3O_8$	

基性斜长石的 Fe/Mg 比值分带是玄武岩浆结晶程度的指示剂。随着岩浆分异程度增高, 斜长石的 Fe/Mg 比值也随之增大。斜长石的 Fe/Mg 比值的不均一性还是确定在岩体固结过程中存在填隙熔体(impact melt)的重要线索(Longhi *et al.*, 1976)。

在一般的岩石学研究中, 常将斜长石表示为 An-Ab 的二元固溶体, 将碱性长石表示为 Or-Ab 的二元固溶体, 或将它们表示为 An-Ab-Or 的三元固溶体。在某些地质温压计计算中, 还需要计算 $BaAl_2Si_2O_8(Cn)$ 端员的含量, 即将长石作为 An-Ab-Or-Cn 的四元固溶体。由于 Ca、Na、K、Ba 替代仅限于 M 位置, 因此, 这些阳离子的摩尔分数即为相应的端员组分的含量。

9. 似长石族

霞石与钾霞石在高温下可以形成连续固溶体 $NaAlSiO_4(Ne)-KAlSiO_4(Kp)$ 系列, 但在低温下只能有限混溶(5—20%)。自然界产出的霞石中, SiO_2 往往超过理论化学计量系数达 3—10%, 还常含有 $CaAl_2Si_2O_8$ 分子, 可达 10%。因此, 霞石族矿物可能的端员组分为:

$NaAlSiO_4$	Nc	霞石
$KAlSiO_4$	Kp	钾霞石
$CaAl_2Si_2O_8$	An	钙长石
$NaAlSi_3O_8$	Ab	钠长石
$KAlSi_3O_8$	Or	钾长石

(5—白榴石的化学式为 $KAlSi_2O_6(Lc)$, 其中常含有少量的 Na_2O 、 CaO 和过剩的 SiO_2 。因此, 其可能的端员组分为:

$KAlSi_2O_6$	Lc	白榴石
$NaAlSi_2O_6$	(?)	