文章编号：0379－1726(2002)04－0375－08

固溶体矿物的性质对计算河南西峡红柱石矿形成条件的影响

李心清[1]，殷辉安[2]，闻 铬[3]

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室，贵州 贵阳 550002；2. 成都理工学院 应用化学系，四川 成都 610059；3. 成都理工学院 测试分析研究中心，四川 成都 610059)

摘 要：自然界的大多数造岩矿物是由两种或多种组分混合而成的固溶体。因此，在矿物、岩石和矿床等地质体的平衡热力学研究中不可避免地要涉及固溶体矿物热力学行为的问题。河南省西峡县杨乃沟红柱石矿泥质片岩中仅出现红柱石而没有蓝晶石和夕线石，红柱石矿物包裹体测温结果为 420～600℃。通过矿物共生平衡 *p-t* 曲线所计算出的片岩形成温度和压力条件也应位于上述岩石学和岩相学等特征所限定的范围内。以此为基础，通过构筑矿物共生 *p-t* 平衡曲线的方法，对片岩中若干固溶体矿物理想性/非理想性问题进行了研究。其中斜长石必须以非理想固溶体处理，而石榴子石、黑云母和白云母视作理想固溶体的计算结果同片岩的岩石学和岩相学等特征相一致。

关键词：固溶体；矿物；热力学；地质学温压计；红柱石；地球化学

中图分类号：P574；P586　　**文献标识码**：A

0 引 言

自然界的大多数造岩矿物是由两种或多种组分混合而成的固溶体[1]。几乎所有发生在地壳中的化学反应有固溶体矿物的参与。因此在研究矿物、岩石和矿床的形成温度和压力等条件时不可避免地要涉及固溶体矿物的性质问题。

早在 20 世纪 50 年代初期，人们就开始认识到一种组分在处于化学平衡状态的共存固溶体中的分配遵循热力学定律[2]。由于矿物的热力学性质和参数都是以端员矿物的形式给出的[3～6]，固溶体矿物的热力学性质常常是把固溶体视为不同比例的相关端员组分性质的组合计算而来[1, 5, 7, 8]。而理论预测固溶体性质的一个关键问题在于固溶体矿物是理想溶体还是非理想溶体。本文拟以 Al_2SiO_5 体系 *p-t* 相图和红柱石包裹体测温数据为参考标准，论述河南省西峡县杨乃沟红柱石矿泥质片岩中某些固溶体矿物理想/非理想性的处理对矿床形成温度和压力条件计算的影响。

1 杨乃沟红柱石矿矿物共生组合及其意义

杨乃沟红柱石矿产于下古生界二郎坪群小寨组的泥质片岩中。其化学体系为 SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-CaO-K_2O-Ti_2O-H_2O。片岩由九种矿物组成：黑云母(Bi)、石英(Q)、石榴子石(Gar)、红柱石(And)、十字石(St)、白云母(Mus)、斜长石(Plag)、石墨(C)和钛铁矿(Ilm)。其中除石墨、石英和红柱石可视为端员矿物外，其余皆为固溶体矿物。岩石学、矿物学和矩阵代数投影分析研究显示，上述矿物在片岩中形成的主要矿物共生如下[9]：

(1) Q + Mus + Bi + Plag + Gar + Ilm
(2) Q + Mus + Bi + Plag + Ilm
(3) Q + Mus + Bi + Plag + St + Gar + Ilm
(4) Q + Mus + Plag + And + St + Gar + Ilm
(5) Q + Mus + Bi + Plag + St + And + Ilm
(6) Q + Mus + Bi + Plag + And + Gar + Ilm

各共生中矿物的成分分析用电子探针完成。所

收稿日期：2001－07－03；接受日期：2002－04－25
作者简介：李心清(1965－)，男，博士，地球化学专业。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分析的矿物共生有 6 组，每组测试 3 ~ 8 个矿物个次不等。为尽可能地避开可能的局部平衡对热力学计算结果的影响，探针分析的点位都打在矿物的边部。探针分析结果见文献[10]。

野外地质观察和室内矿物学、岩石学和岩相学的综合研究还显示，片岩是区域变质作用的产物，其岩石结构和构造都很稳定，没有交代和穿插等后期变质作用的迹象。这表明片岩的矿物共生可代表变质高峰的产物，所有矿物共生应形成于相同的温度和压力条件下。

片岩中 Al_2SiO_5 体系仅出现了红柱石一种矿物，而没有蓝晶石和夕线石。这一事实表明，片岩形成时的温度和压力条件必然处在 Al_2SiO_5 体系 p-t 相图中红柱石的稳定区间内。换言之，由不同矿物共生所构筑的 p-t 平衡曲线都应通过 Al_2SiO_5 体系 p-t 相图中红柱石的稳定区间。此外，片岩中红柱石斑晶气液包裹体的三次均一温度测定结果分别为 420 ℃、425 ℃和 430 ℃，而所作的一次爆裂温度测定结果为 600 ℃[10]。均一温度可代表包裹体被捕获时的近似温度或是含包裹体矿物形成时温度的最低极限，而爆裂温度可指明含包裹体矿物形成时温度的最高极限。因此，片岩形成的温度区间应位于 420 ~ 600 ℃之间。由此进一步缩小了矿物共生 p-t 平衡曲线的温度范围。上述事实为片岩形成温压条件计算中固溶体矿物是否可作为理想溶体处理提供了判据。

2 Al_2SiO_5 体系 p-t 相图

Al_2SiO_5 体系 p-t 相图目前尚未唯一确定（图 1）。原因有二：一是该体系相平衡反应的标准摩尔焓变 $\Delta_rH^0_m(T_0 = 298.15\ K)$ 和标准摩尔熵变 $\Delta_rS^0_m(T_0 = 298.15\ K)$ 都较小，因此平衡各相的标准摩尔焓 $\Delta_fH_m(T_0)$ 和标准摩尔熵 $S_m(T_0)$ 的微小不确定度就会引起该体系单变 p-t 曲线的显著变化[11, 12]；另一个原因可能是杂质组分的影响。Fe^{3+} 含量对该体系各相间 p-t 平衡曲线影响较大[13, 14]。但也有研究认为杂质组分对该体系相平衡的影响可以忽略[15, 16]。实际情况可能是在获取 Al_2SiO_5 各相的热力学数据时原始物质中的杂质组分可能对结果影响较大，而在实际的应用计算中，Al_2SiO_5 矿物中杂质组分的影响程度则应视具体情况而定。由于杨乃沟红柱石矿物中的杂质组分含量远低于文献[15]的报道值，所以有理由把它作为纯矿物处理。

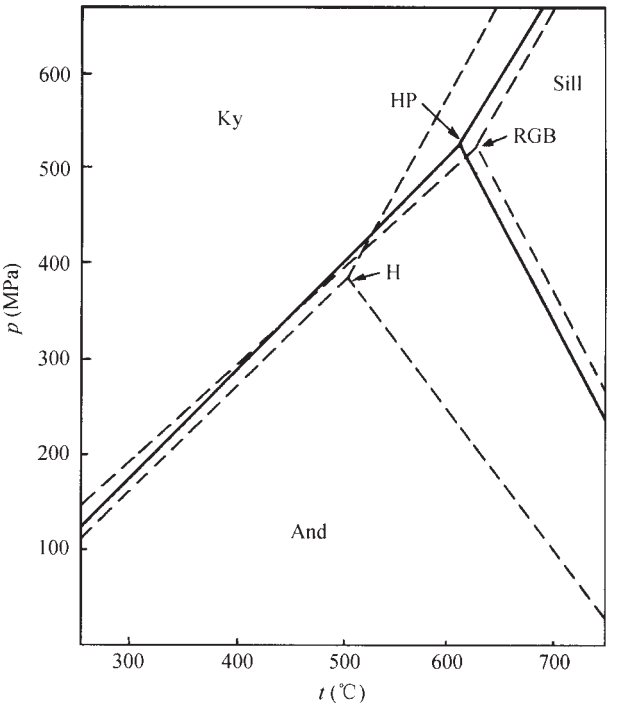


图 1 Al_2SiO_5 体系 p-t 相图

Fig. 1 Some p-t phase diagrams of Al_2SiO_5 system

And. 红柱石; Ky. 蓝晶石; Sill. 夕线石; H. Holdway 的三相点[12]; RGB. Richardson *et al.* 的三相点[11]; HP. 本文中由 Holland *et al.* 数据[5]计算的三相点。

And. Andalusite; Ky. Kyanite; Sill. Sillimanite; H. The invariant point in Holdway[12]; RGB. The invariant point in Richardson *et al.*[11]; HP. The invariant point calculated from the data of Holland *et al.*[5].

本文中 Al_2SiO_5 体系 p-t 相图计算中各矿物相的标准热力学数据采用文献[5]公布的结果。在他们的数据表中，Al_2SiO_5 各矿物的热力学数据属可信度最高之列，用该数据计算的 Al_2SiO_5 体系三相点位置是（610 ℃，525 MPa），如图 1 中的实线相图所示。

由于杨乃沟泥质片岩是区域变质作用的产物，所以其压力下限不应低于 200 MPa[17]，而上限不超过三相点（525 MPa）；低温不低于 420 ℃，高温不超过 600 ℃。因此，由片岩中不同的矿物共生所构筑的 p-t 曲线应该通过这一温度和压力区域。

3 矿物共生 p-t 曲线的构筑方法

矿物共生遵从质量守衡定律和热力学定律。由质量守衡定律可写出共生矿物的质量平衡式：

$$0 = \sum_B \upsilon_B B \qquad (1)$$

式中，B 表示矿物相，υ_B 为相 B 的化学计量数，对反应物取负值，对反应产物取正值。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

依据热力学定律，对任一质量平衡式有：

$$0 = \Delta_r G_m^0 + RT \ln K \quad (1)$$

式中，$K = \prod (a_i^B)^{v_B}$（a_i^B 表示组分 i 在相 B 中的活度），$\Delta_r G_m^0$ 为标准状态下矿物共生的吉布斯自由能。

若对于超临界流体，选择温度 T 和 $p^0 = 10^5$ Pa 下的理想气体作为其标准状态，对于矿物相选择温度 T 和 $p^0 = 10^5$ Pa 下的纯相为标准态，则：

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0(T_0) - T\Delta_r S_m^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p \mathrm{d}T - T\int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p \mathrm{d}T/T + [\Delta_r V_{m,s}^0(T_0) + \Delta_r \alpha V_{m,s}^0(T_0)(T-T_0)](p-1) - (\Delta_r \beta/2)\Delta_r V_{m,s}^0(T_0)(p-1)^2 \quad (3)$$

式中 α、β 分别为等压热膨胀系数和等温压缩系数；下标 m 表示摩尔变量，S 表示固相；T、p 的单位分别为 K 和 10^5 Pa；$T_0 = 298.15$ K 等压热容的计算采用公式 $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-1/2}$ 完成[5]。

本文计算中使用的热力学基本参数取自文献[5]。具体计算借助一个 FORTRAN 77 程序由计算机利用迭代法完成。迭代变量为 $\Delta_r G_{(f,T)}$，当 $|\Delta_r G_{(f,T)}| \leqslant 1.00$ kJ 时，其 p、T 可认为代表了平衡时的压力和温度。计算中所涉及各矿物端员组分的名称及分子式等如表 1 所示。

4　固溶体矿物理想性的处理对计算结果的影响

4.1　石榴子石与黑云母矿物共生

石榴子石和黑云母是片岩中普遍存在的两个共生矿物，其质量平衡式为：

$$\mathrm{Alm} + \mathrm{Phl} = \mathrm{Py} + \mathrm{Ann}$$

视二矿物为理想固溶体，同时采用矿物晶格位置中元素完全无序混溶（ideal-mixing-on-sites）模型，石榴子石矿物晶格的立方体位（C）、八面体位（O）和硅氧四面体位（T）中皆有元素的混溶发生，则其两端员组分的活度分别为[18]：

$$\alpha_{\mathrm{Alm}}^{\mathrm{Gar}} = (\chi_{\mathrm{Fe,C}})^3(\chi_{\mathrm{Al,O}})^2(\chi_{\mathrm{Si,T}})^3$$

$$\alpha_{\mathrm{Py}}^{\mathrm{Gar}} = (\chi_{\mathrm{Mg,C}})^3(\chi_{\mathrm{Al,O}})^2(\chi_{\mathrm{Si,T}})^3$$

黑云母矿物晶格中硅氧四面体位（T_2）、八面体位（O）和层间 12 次配位阳离子位置（A）皆有元素的混溶发生，则其两端员组分的活度别为[5]：

$$\alpha_{\mathrm{Ann}}^{\mathrm{Bi}} = 4(\chi_{\mathrm{K,A}})(\chi_{\mathrm{Fe,O}})^3(\chi_{\mathrm{Si},T_2})(\chi_{\mathrm{Al},T_2})$$

$$\alpha_{\mathrm{Phl}}^{\mathrm{Bi}} = 4(\chi_{\mathrm{K,A}})(\chi_{\mathrm{Mg,O}})^3(\chi_{\mathrm{Si},T_2})(\chi_{\mathrm{Al},T_2})$$

把上述活度值和式（1）代入式（1）中，即可计算出一条平衡 p-t 曲线。因分析误差原因，不同样品甚至同一样品中的石榴子石和黑云母的化学成分稍有不同，故而端员组分的活度也有差别，所构筑的平衡曲线也有差异。因此，由一组共生矿物可构筑一条平衡 p-t 曲线，而多组共生即可给出一组 p-t 曲线（图 2）。

从计算结果可见，把石榴子石和黑云母视为理想固溶体矿物并没有得出与岩石学观察相矛盾的结果：曲线经过了 Al_2SiO_5 体系中红柱石矿物的稳定区间且温度范围在 500 ℃左右。Hodges *et al.*[19]在研究美国新罕布尔什 Mt. Moosilanke 地区泥质变质岩时，把上述二矿物作为理想固溶体计算的温度压力值同他们的野外地质观察结果也是吻合的。这说明热力学研究中把石榴子石和黑云母视为理想固溶体是可行的。

4.2　斜长石、石榴子石、红柱石和石英矿物共生

该矿物共生的一个质量平衡式为：

$$3\mathrm{An} = \mathrm{Gross} + 2\mathrm{And} + \mathrm{Q}$$

红柱石和石英以纯相处理，故二者的活度都为 1。石榴子石仍视为理想固溶体，则其钙铝榴石端员组分的活度为[18]：

$$\alpha_{\mathrm{Gross}}^{\mathrm{Gar}} = (\chi_{\mathrm{Ca,C}})^3(\chi_{\mathrm{A,O}})^2(\chi_{\mathrm{Si,T}})^3$$

表 1　端员矿物名称及分子式一览表

Table 1　Names, abbreviations and the formulae of the end-members in the study

矿物名称	代号	分子式	矿物名称	代号	分子式
空晶石	And	Al_2SiO_5	白云母	Mus	$KV(Al_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$
钙长石	An	$Ca[Al_2Si_2]O_8$	铁云母	Ann	$KFe(Fe_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$
铁铝榴石	Alm	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	金云母	Phl	$KMg[Mg_2]Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$
镁铝榴石	Py	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	铁十字石	St	$Fe_4Al_{18}(SiO_4)_{7.5}O_{14}(OH)_4$
钙铝榴石	Gross	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	α-石英	Q	SiO_2

注：表中矿物分子式显示了不同的晶格位置，“[ ]”内的元素占有相同的位置，“( )”表示硅氧四面体中的晶格位置。白云母矿物中，V 代表晶格空位。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

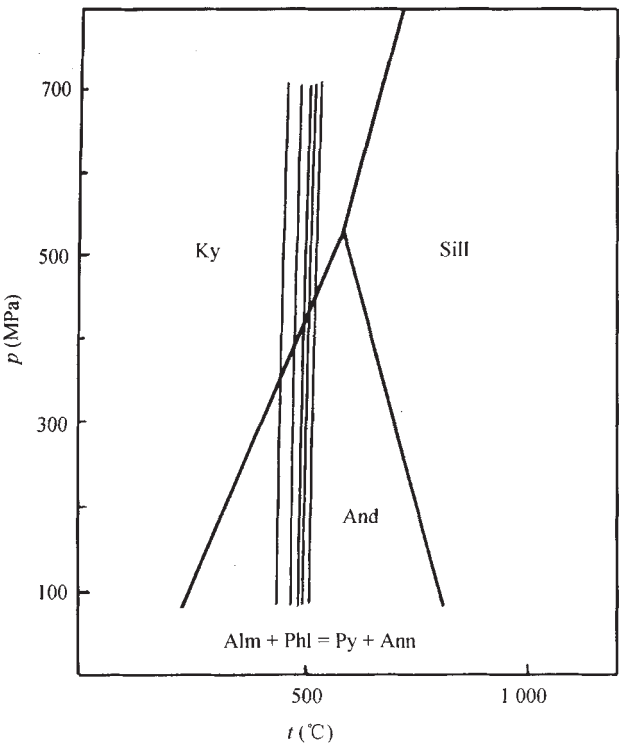


图 2 石榴子石与黑云母矿物共生平衡 *p-t* 曲线

Fig. 2 *p-t* diagram for paragenesis of garnet and biotite

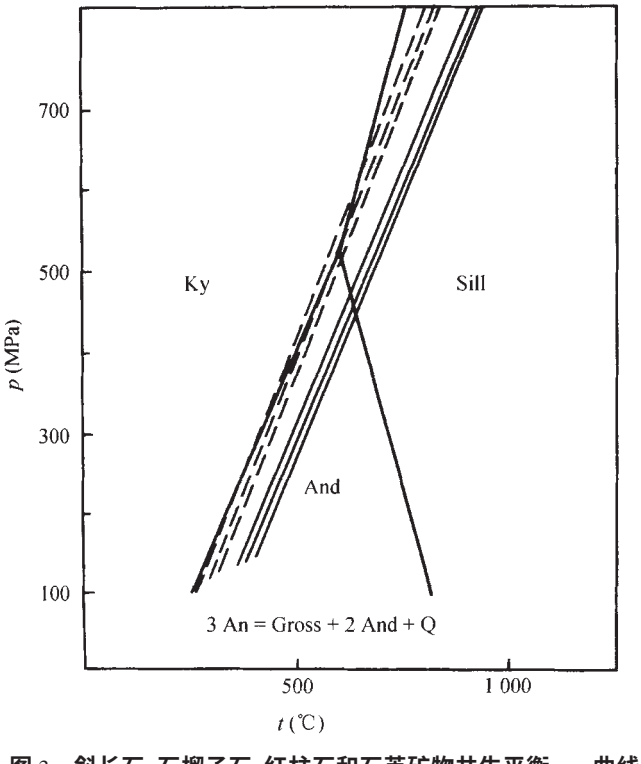


图 3 斜长石、石榴子石、红柱石和石英矿物共生平衡 *p-t* 曲线

Fig. 3 *p-t* diagram for paragenesis of plagioclase, garnet, andaluzite and quartz

图中虚线和实线是把斜长石分别当作理想固溶体和非理想固溶体(活度系数为 1.28)时的计算结果。下同。

Dashed lines result from the ideal mixing-on-sites model of plagioclase, while the solid lines from the non-ideal solid solution with the activity coefficient of 1.28. The same with the following graphs.

如果把斜长石也看成理想固溶体，其硅氧四面体中的 Al 和 Si 为有序混溶。则由这一矿物共生计算的一组 *p-t* 曲线如图 3 中的虚线所示。这组曲线与红柱石和蓝晶石的平衡曲线非常接近。假若实际的变质温度和压力条件是在这组曲线上的某个点上，则在有红柱石矿物相出现的同时，很可能会伴随有介稳状态的蓝晶石矿物。由此看来斜长石以理想固溶体处理是不适当的。

根据已有的实验研究，牌号为 30 的斜长石在 700 ℃和 200 MPa 条件下，其钙长石端员组分的活度系数 (γ) 约为 1.28[20]。考虑到在较低温度下，晕长石互溶性间隙的效应，对于钠质斜长石而言，其活度系数在 420 ~ 600 ℃时很可能会大于 1.28。杨乃沟泥质片岩中斜长石的牌号为 35，因此可采用活度系数 $\gamma_{An}^{Pl} = 1.28$，这样，上述矿物共生中钙长石端员组分的活度应为 $\alpha_{An}^{Pl} = 1.28\chi_{An}$。由此而重新计算的斜长石 - 石榴子石 - 红柱石 - 石英共生的 *p-t* 曲线如图 3 中的实线组所示。与虚线相比，相同压力下其温度要高出近 100 ℃。这组曲线完全位于 Al_2SiO_5 体系中红柱石矿物的稳定区间内，这与岩石学的观察结果是一致的。由前述可知，杨乃沟泥质片岩的形成温度不可能达到 700 ℃，所以 γ_{An}^{Pl} 要小于 1.28，因此这一矿物共生的 *p-t* 曲线实际上还应向高温侧偏移。

4.3 石榴子石、白云母、斜长石和黑云母矿物共生

该共生有两个质量平衡，即铁端员和镁端员。

4.3.1 铁端员组分的平衡

$$Alm + Gross + Mus = 3An + Ann$$

白云母活度按下式求出[5]：

$$\alpha_{KVAl_2Si_2(SiAl)O_{10}(OH)_2}^{Mus} = 4(\chi_{K,A})(\chi_V)(\chi_{Al,O})^2 (\chi_{Si,T_2})(\chi_{Al,T_2})$$

则斜长石按理想和非理想固溶体处理时的 *p-t* 曲线分别如图 4 中虚线和实线所示。若斜长石按理想溶体处理，则所构筑的 *p-t* 曲线在红柱石稳定范围之外。计算过程中，铁铝榴石的活度多在 0.34 左右，假如考虑其非理想性所引起的正偏差，如令活度系数为 2.65 (这是相当大的估计！)，则平衡曲线仅稍向低温侧偏移。而若令斜长石的活度系数为 2.65(相当于其活度为 1)，则计算结果强烈地向高温侧偏移。所以，把石榴子石视为理想固溶体矿物对计算结果的影响远低于斜长石。

4.3.2 镁端员组分的平衡

$$Py + Gross + Mus = 3An + Phl$$

各端员组分活度处理同铁端员组分，计算结果

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

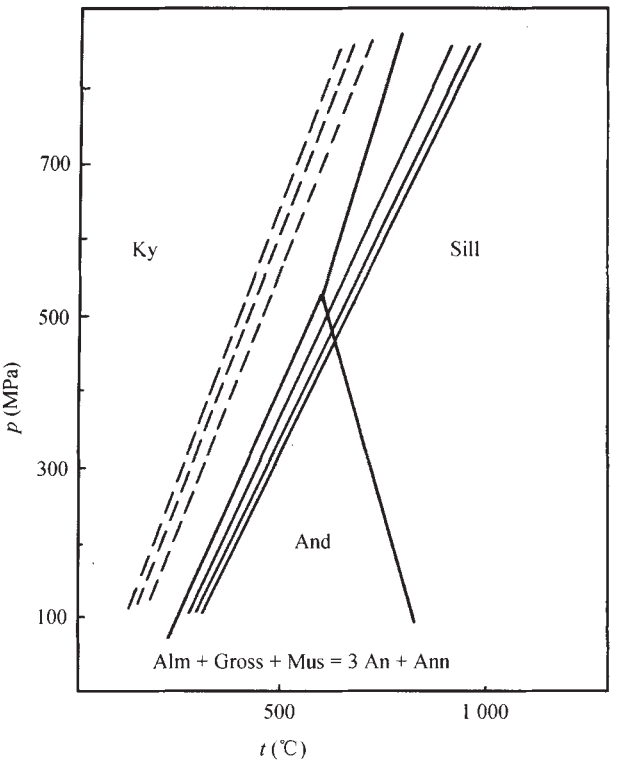


图 4　石榴子石、白云母、斜长石、黑云母矿物共生铁端员组分的平衡 *p-t* 曲线

Fig. 4　*p-t* diagram for Fe end-members of plagioclase, garnet, muscovite and biotite

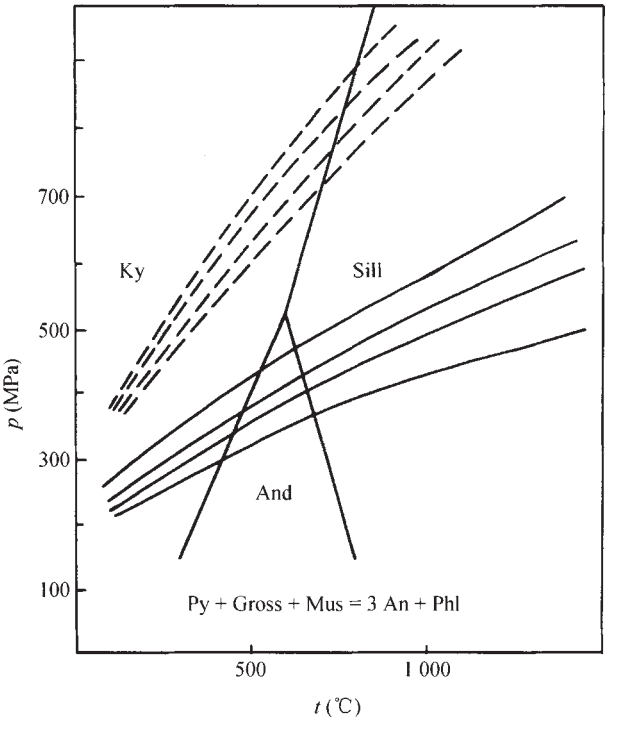


图 5　石榴子石、白云母、斜长石、黑云母矿物共生镁端员组分的平衡 *p-t* 曲线

Fig. 5　*p-t* diagram for Mg end-members of plagioclase, garnet, muscovite and biotite

显示出，斜长石作为理想溶体（图 5 中虚线）和非理想溶体（图 5 中实线）的 *p-t* 平衡曲线相差悬殊，表明该平衡的温度和压力对斜长石的活度变化很敏感，尤其表现在高温高压部分。因此，该平衡中考虑斜长石的非理想性尤其必要。

4.4　石榴子石、白云母、黑云母、红柱石和石英矿物共生

该共生的质量平衡式为：

$$Alm + Mus = Ann + 2And + Q$$

该矿物共生中不涉及斜长石，各端员组分都视作理想固溶体，其实际计算的 *p-t* 曲线（如图 6）都通过了红柱石的稳定区间。

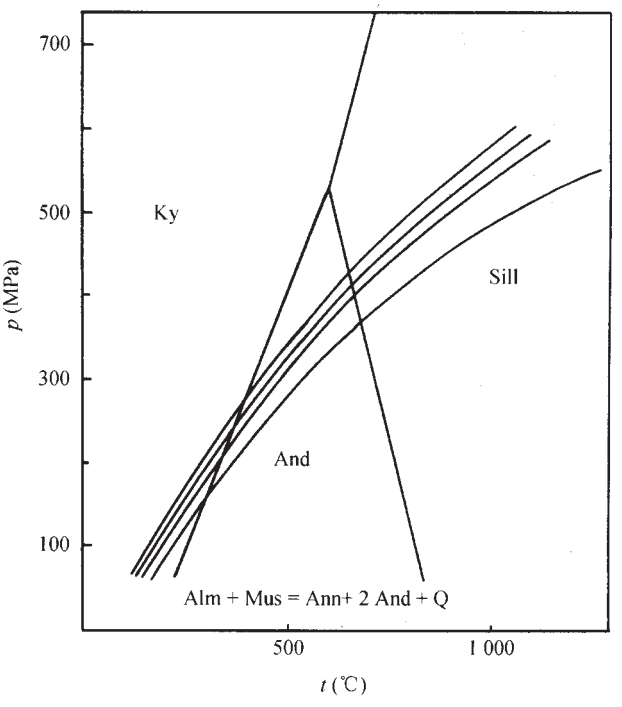


图 6　石榴子石、白云母、黑云母、红柱石和石英矿物共生平衡 *p-t* 曲线

Fig. 6　*p-t* diagram for paragenesis of garnet, muscovite, biotite, andaluzite and quatz

5　讨　论

不同矿物共生的 *p-t* 平衡曲线的对比研究显示出，固溶体矿物可否视为理想溶体首先要视矿物本身的性质而定，其次与矿物共生类别和矿物共生形成的温度和压力条件有关。

斜长石是钠长石和钙长石两种端员组分形成的固溶体矿物，具架状结构，T-O 四面体通过共角顶

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在三度空间连接成架状。T 位置占据的是 Si^{4+}和 Al^{3+}等小半径四价或三价离子，而 $T\text{-}O_4$ 四面体之间的大空隙（M）填充以 K^+、Na^+和 Ca^{2+}等较大半径的阳离子。大多数自然界的长石矿物，其 M 和 T 位置是以多种元素混溶的方式存在，若 M 位置主要充填以 Na^+和 Ca^{2+}，即形成斜长石系列。Na^+和 Ca^{2+}之间的置换是异价的，必须伴随着 T 位置 Si^{4+}和 Al^{3+}的置换才能保持电价平衡。这种 Na^+和 Ca^{2+}的置换作用会造成斜长石性质的一系列变化：如 $T\text{-}O_4$ 四面体结构的畸变；T-O 和 M-O 键长的变化；Si^{4+}-Al^{3+}有序无序的变化以及晶体的对称性等[21, 22]。Carpenter *et al.*[23] 曾对斜长石固溶体的有序/无序变化的生成焓效应作过研究，发现在其他条件不变的情况下斜长石有序和无序之间生成焓的差别在（~4）× 4.184 kJ/mol 之间。加之斜长石中 Na^+和 Ca^{2+}的置换并非连续，二者的置换会牵动矿物各晶格离子间作用力的变化。所有这些造成了斜长石晶体结构和性质的变化，这种变化自然地也导致矿物熵、焓和自由能等热力学性质的变化，因此，使斜长石偏离理想溶体的特性。

石榴子石族矿物为岛状结构硅酸盐，其化学式 $A_3B_2[SiO_4]_3$。$T\text{-}O_4$ 结构单元中 T 的位置仅由 Si^{4+}占据，A 中占据二价阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+}和 Mn^{2+}等，B 中充以三价阳离子 Al^{3+}、Fe^{3+}和 Cr^{3+}等[21]。本文研究中所涉及的石榴子石主要为铝榴石族[9]，其 A 位置的类质同像置换发生在 Mg^{2+}、Fe^{2+}和 Mn^{2+}之间。这种置换不会涉及 B 位置的离子特征，更不会影响 $T\text{-}O_4$ 四面体的性质。且对以该三元素中任一种元素为主的铝榴石而言，另外两元素的原子数之和都小于主要元素原子数。即镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石三端员组分之间的互溶很接近理想溶体的特性，可作为理想溶体处理。因此，对主要元素而言，其他二元素的加入具有稀溶液的性质，符合 Henry 定律。钙榴石矿物中元素之间的互溶发生在 B 位置，也不会影响到 A 位和 $T\text{-}O_4$ 四面体，因此也可视为理想溶体。

云母矿物为层状结构，其通式可表示为 $X\{Y_{2-3}[Z_4O_{10}](OH)_2\}$，$SiO_4$ 四面体连接成层。由 SiO_4 四面体角顶相对所形成的八面体层中的六次配位位置为 Y，其中主要充以阳离子 Al^{3+}（白云母）和 Fe^{3+}、Cr^{3+}（黑云母）。相背的 SiO_4 四面体层间充填以大半径阳离子 X，主要是 K^+，Na^+[21]。白云母的类质同像多发生在 X 位，而黑云母的类质同像主要发生在 Y 位，它们都是以一种元素为主，替代元素的原子数量有限，因此各端员组分之间的混溶也接近理想溶液的特性，可作为理想固溶体处理。

上述论述并非说明同一类固溶体矿物的理想或非理想性质是一成不变的，这主要应视互溶组分之间的混溶特性而定。比如类质同像主要发生在 X 位的白云母和发生在 Y 位的黑云母可视为理想固溶体处理，但白云母亚族的钒云母和金云母 - 黑云母亚族的锰铁云母就不可视为理想固溶体处理。这些矿物中类质同像替代复杂，常有异价元素的替代存在，因此，一个位置替代的发生往往需要其他相关位置的替代相伴，这种混溶会导致矿物相关性质的变化。

某些固溶体矿物的非理想性对 *p-t* 平衡曲线的影响因矿物共生的不同而有所不同。这从斜长石对 4.2 和 4.3 节中所展示的不同矿物共生 *p-t* 平衡曲线影响的对比中可以得到证明。而对同一矿物共生，也因平衡端员的不同而有所不同。同为石榴石 - 白云母 - 斜长石 - 黑云母矿物共生，斜长石溶体的非理想性之所以对镁端员平衡的影响大于铁端员平衡，是因为钙长石活度的变化对镁端员平衡的影响大于铁端员。这一现象从两个平衡标准状态的反应焓变对比中可以得到证明。镁端员平衡的标准焓变为 -6.73 kJ，而铁端员平衡的标准焓变为 40.24 kJ。前者平衡两端的生成焓之和近于相同，因此平衡端员组分活度的波动会对其平衡产生较显著的影响。在这种情况下，以矿物的浓度代替其活度，即把矿物视为理想固溶体，会给平衡计算带来较大的误差甚至错误结果。

一个固溶体矿物可否视为理想溶体还与该矿物形成的温度和压力条件有关。本文研究中的石榴子石、白云母、斜长石和黑云母矿物共生以及石榴子石、白云母、黑云母、红柱石和石英矿物共生中的 *p-t* 平衡曲线都显示，在低温低压下，由矿物共生中不同的组分浓度或活度所计算出的一组 *p-t* 曲线较为接近，但向高温高压一侧逐渐散开。这表明在高温高压条件下 *p-t* 曲线对组分浓度或活度的变化较为敏感。因此，假若某固溶体矿物在低温低压条件下形成的矿物共生热力学研究中可作为理想溶体处理，那么在高温高压条件下的矿物共生热力学研究中未必可行。Saxena 研究元素在某些矿物中的分配行为时发现，高级变质麻粒岩相中，Fe^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}和 Ca^{2+}在石榴子石矿物中接近理想混溶，而在低级变质的绿帘石角闪岩相中，Fe^{2+}、Mn^{2+}和 Ca^{2+}在石榴子石矿物中可达到理想混溶[24]。这也证明了矿物固溶体的理想与否与其形成的温压条件有关。杨乃沟

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

泥质片岩属低级区域变质作用的产物，因此把石榴子石视为理想溶体是合理的。

6 结　论

从本文的研究结果看，固溶体矿物在地质热力学研究中可否视作理想溶体处理至少由以下三个因素决定：

(1) 矿物本身的晶体化学特性；

(2) 端员组分活度对共生中平衡端员组分间标准反应自由焓或自由能的贡献大小；

(3) 固溶体矿物形成的温度和压力条件。

如果固溶体矿物的各端员组分之间作用力较强，或者说矿物各晶格离子间的相互作用力较强，使固溶体远远偏离稀溶液的特性，则此种矿物必须以非理想溶体处理；若固溶体矿物的端员组分活度变化对矿物共生平衡影响较大，则此矿物也需要以非理想溶体处理；高温高压条件下形成的固溶体矿物常比低温低压条件下形成的固溶体矿物更易偏离理想混溶。杨乃沟泥质片岩矿物共生平衡计算中，斜长石必须以非理想溶体处理，而石榴子石、黑云母和白云母视作理想溶体的计算结果同片岩的岩石、岩相特征不矛盾。

参考文献(References):

[1] Saxena S K. 造岩矿物固溶体热力学[M]. 邓淦泉. 北京：地质出版社, 1979. 1～169.
Saxena S K. Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions [M]. Deng Gan-quan. Beijing: Geological Publishing House, 1979. 1～169(in Chinese).

[2] Ramberg H, Devore D G W. The distribution of Fe^{2+} and Mg^{2+} in coexisting olivines and pyroxenes [J]. J Geol, 1951, 59: 193～210.

[3] Berman R G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2 [J]. J Petrol, 1988, 29: 445～522.

[4] Holland T J B, Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2: Data and results [J]. J Metamor Geol, 1985, 3: 343～370.

[5] Holland T J B, Powell R. An internally-consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: The system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-C-H_2-O_2 [J]. J Metamor Geol, 1990, 8: 89～124.

[6] Holland T J B, Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest [J]. J Metamor Geol, 1998, 16: 309～343.

[7] Mahar E M, BakerJ M, Powell R, *et al*. The effect of Mn on mineral stability in metapelites [J]. J Metamor Geol, 1997, 15: 223～238.

[8] Powell R, Holland T J B, Worley B. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC [J]. J Metamor Geol, 1998, 16: 577～588.

[9] 李心清, 殷辉安, 闻辂. 实际体系矿物共生关系的矩阵代数投影分析——以河南杨乃沟泥质片岩为例 [J]. 矿物学报, 1994, 14(3): 257～264.
Lee Xin-qing, Yin Hui-an, Wen Lu. The application of matrix projecting analysis to the mineral paragenesis in pelitic schist, Yangnaigou, Henan Province [J]. Acta Mineral Sinica, 1994, 14(3): 257～264 (in Chinese with English Abstract).

[10] 李心清, 殷辉安, 闻辂. 一种有效的地质体温压计算方法：函数-图解法[A]. 贺振华. 理工科技新进展[C]. 成都：四川科学技术出版社, 1996. 273～279.
Lee Xin-qing, Yin Hui-an, Wen Lu. A valid geothermometer and geobarometer: Function-graphic method[A]. He Zhen-hua. Proceedings in Geoscience [C]. Chengdu: Sichuan Publishing House of Science and Technology, 1996. 273～279 (in Chinese).

[11] Rickardson S W, Gilbert M C, Bell P M. Experimental determination of kyanite-andaluzite-sillimanite equilibria: The aluminum silicate triple point [J]. Am J Sci, 1969, 267: 259～272.

[12] Holdway M J. Stability of andaluzite and the aluminum silicate phase diagram [J]. Am J Science, 1971, 271: 97～131.

[13] Strens R G J. Stability of Al_2SiO_5 solid solutions [J]. Mineral Mag, 1968, 36: 839～849.

[14] Althaus E. Experimental evidence that reaction of kyanite to form sillimanite is at least bivariont [J]. Am J Sci, 1969, 267: 273～277.

[15] Kerrick D M, Speer J A. The role of minor element solid solution on the andaluzite-sillimanite equilibrium in metapelites and peraluminous granitoids [J]. Am J Sci, 1988, 288: 152～192.

[16] Kerrick D M. The Al_2SiO_5 polymorphs[A]. Reviews in Mineralogy (v. 22)[C]. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1990. 32～87.

[17] Winkler G H F. 变质岩成因 第四版)[M]. 张旗, 周云生. 北京：科学出版社, 1980. 1～8.
Winkler G H F. Forming of Metamorphic Rocks (4th ed)[M]. Zhang Qi, Zhou Yun-sheng. Beijing: Science Press, 1980. 1～8 (in Chinese).

[18] Powell R. Equilibrium Thermodynamics in Petrology [M]. London: Harper & Row Publisher, 1978. 52.

[19] Hodges K V, Spear F S. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire [J]. Am Mineral, 1982, 66: 118～134.

[20] Orville P M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: result at 700 ℃ and 2 000 bars in the presence of quartz [J]. Am J Sci, 1972, 272: 234～272.

[21] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学(中册)[M]. 北京：地质出版社, 1984. 23～265.
Wang Pu, Pan Zhao-lu, Weng Ling-bao. Systematic Mineralogy (v. 2) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984. 23～265 (in Chinese).

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[22] Ribbe P H. 长石矿物学[M]. 曾荣树，应育浦，杨华蕊. 北京: 地质出版社，1989. 44～77.
Ribbe P H. Feldspar Mineralogy [M]. Zeng Rong-shu, Ying Yu-pu, Yang Hua-rui. Beijing: Geological Publishing House, 1989. 44～77 (in Chinese).

[23] Carpenter M A, McConnell J D C, Navrotsky A. Enthalpies of ordering in the plagioclase feldspar solid solution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49: 947～966.

[24] Saxena S K. Distribution of elements between coexisting minerals and the nature of solid solution in garnet [J]. Am Mineral, 1968, 53: 994～1 014.

Solid solution minerals: Influence on p and t of the andalusite ore deposit in Xixia, Henan Province, China

LI Xin-qing (LEE Xin-qing)[1], YIN Hui-an[2], WEN Lu[3]

(1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*; 2. *Department of Applied Chemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *China*; 3. *Analytical Center, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *China*)

Abstract: Most natural minerals are solid solutions that comprise two or more end-members. Reconstruction of the *p* and *t* conditions for minerals, rocks or ore deposits, therefore, entails inevitably the solid solution, the ideality or non-ideality of which is the most concern of the researchers. Through constructions of equilibrium *p-t* curve for some mineral parageneses in pelitic schist in Yangnaigou, Xixia County, Henan Province, China, which consists of only andalusite for the system Al_2SiO_5 and forms between 420～600 ℃, thus suggesting the *p-t* curves must pass through the brackets, it is demonstrated that plagioclase in the schist is a nonideal mixture of the end-members. Whereas *p* and *t* are consistent with the characteristics of the petrology and lithofacies when garnet, biotite and muscovite are treated as ideal solutions. There are three factors to determine the ideality of the solid solutions. They are (1) crystal chemistry, (2) influence of activity variations of the mineral on the reaction enthalpy or free energy, and (3) *p* and *t* conditions under which the mineral was formed.

Key words: solid solution; mineral; thermodynamics; geologic thermometry and barometry; andalusite; geochemistry

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net