

麻粒岩中斜方辉石单斜 辉石—石榴石—斜长石—石英 地质压力计的推导及其应用

梅华林

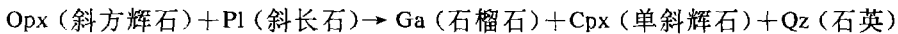
(天津地质矿产研究所)

提 要 麻粒岩相中常见矿物组合: 斜方辉石+单斜辉石+石榴石+斜长石+石英, 根据矿物反应: 石榴石+单斜辉石+石英=2斜方辉石+斜长石。对于 $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系结合热力学关系式推导出这一反应的地质压力计表达式: $P(\text{bar}) = 2237.9 + 12.05T + 1.73T \ln K$, $K = \frac{a_{\text{Grs}}^{1/3} \cdot a_{\text{Pyx}}^{2/3} \cdot a_{\text{Qtz}}}{a_{\text{Opx}}^2 \cdot a_{\text{Pl}}}$ 。通过对内蒙古朱拉沟地区麻粒岩相矿物计算, 结果与其它地质压力计比较吻合。

关键词 麻粒岩相地质压力计热力学函数内蒙朱拉沟。

一、高级变质作用中一种常见的变质反应

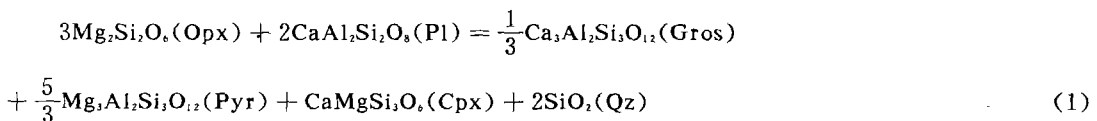
在麻粒岩相变质作用中, 通常可见到这样的变质反应:



对于这一反应, 最早由 De waard (1965) 观察到的, 并认为由于压力增加, 斜方辉石+斜长石不稳定而形成单斜辉石+石英。Green 和 Ringwood (1967) 实验表明: 在 700℃ 时, 8—10 千巴的压力将会使单斜辉石+石榴石+斜长石组合稳定。我们在华北陆台内蒙地轴高级变质地体中也常见到这一反应存在。因此有必要建立这一反应的地质压力计, 以确定麻粒岩相变质地区的压力。

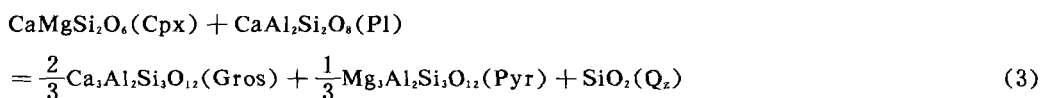
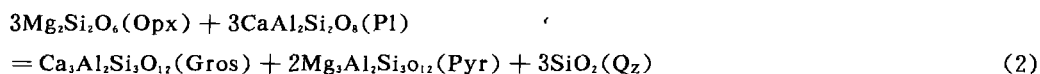
二、Opx—Cpx—Grs—Pl—Qtz 压力计的推导

对于 $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 体系, 上述反应可写成:



对于这一反应只需了解反应的 ΔG° , ΔH° , ΔC_p 等热力学数据即可求得这一方程的热力学函数的关系式。

反应(1)可写成反应(2)与反应(3)的差,即:



由于这两个反应热力学数据业已获得 (S. R. Bohlen, V. J. Wall 和 A. L. Boettcher, 1983, R. C. Newton 和 D. Pinkins, 1982, Dexter Perkins III 和 Steve J. Chipera, 1985)。数据见表 1。

反应(2)、(3)热力学数据

表 1

Table 1 Thermal-dynamic data of reaction 1 and 2

	反应(2)	反应(3)
ΔG°_{298}	49.36KJ	
ΔS°_{298}	-102.45J/deg	
ΔH°_{1000K}		373 ± 0.650Cal
ΔS°_{1000K}		-9.439 ± 0.64Cal/k
ΔV°_{298}	67.89CC	-23.12CC

注:反应(2)数据来源于 Dexter Perkins III 等(1985)

反应(3)数据来源于 Newton 等(1981)

对于反应(2)

$$\Delta H^\circ_{298}(2) = \Delta G^\circ_{298}(2) + T \Delta S^\circ_{298}(2) = 18829.9 (J)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT \times 10^{-3} + \Delta cT^{-1/2} \times 10^2 + \Delta dT^{-2} \times 10^5$$

各热容系数及摩尔体积如表 2:

$$\text{则} \quad \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = \Delta a[T] + \frac{\Delta b}{2} \times 10^{-3}[T^2] + 2\Delta c \times 10^2[T^{1/2}] - d \times 10^5[T^{-1}] \\ = -3760.35(J)$$

$$\Delta H^\circ_{1000(2)} = \Delta H^\circ_{298(2)} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = 15069.56(J)$$

$$\text{同样:} \quad \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta a[\ln T] + \Delta b \times 10^{-3}[T] - 2\Delta c \times 10^2[T^{1/2}] - \frac{\Delta d}{2} \times 10^5[T^{-2}] \\ = 4.57(J/K)$$

$$\Delta S^\circ_{1000(2)} = \Delta S^\circ_{298(2)} + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -97.88(J/K)$$

$$\Delta H^\circ_{1000(1)} = \Delta H^\circ_{1000(2)} - \Delta H^\circ_{1000(3)} = 10793.42(J)$$

这里我们选择 $\Delta H^\circ_{1000(3)} = 4276.14J$ (最大值)。

矿物分子的热容系数及摩尔体积(标准状态 298K)

表 2

Table 2 Thermal capacitance coefficient and mol volume of mineral molecules (standard state, 298k)

矿物	分子式	热容系数				摩尔体积 cm ³ /mol
		a	b	c	d	
钙长石	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	277.50546	54.89608	-2,05850	-63,16164	100.93
顽火辉石	Mg ₂ Si ₂ O ₆	345.9282	-0,31318	-28,63374	-14,16944	62,66
透辉石	CaMgSi ₂ O ₆					66,08
镁铝榴石	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	544,91235	20,6988	-22,82445	-83,30984	185,83
钙铝榴石	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	545,02594	23,82557	-20,00407	-92,07404	187,10
石英	SiO ₂	58,62023	10,07571	0.10386	-0.63710	22,69

$$C_p = a + bT \times 10^{-3} + cT^{-1/2} \times 10^2 + dT^{-2} \times 10^5$$

数据来源于 Dexter Peikins 等(1985), Newton (1982)

$$\Delta S^{\circ}_{1000(1)} = \Delta S^{\circ}_{1000(2)} - \Delta S^{\circ}_{1000(3)} = -58.16(\text{J/K})$$

$$\begin{aligned} \Delta V^{\circ}_{298(1)} &= \sum \Delta V_{\text{生成}} - \sum \Delta V_{\text{反应}} = -48.23(\text{cm}^3/\text{mol}) \\ &= -4.823(\text{J/K}) \quad (\text{因为 } 1\text{J/K} = 10\text{cm}^3/\text{mol}) \end{aligned}$$

对于麻粒岩相变质作用,一般温度在 1073K ~ 1173K。因此: $\Delta H^{\circ}_T \approx \Delta H^{\circ}_{1000}$
 $\Delta S^{\circ}_T \approx \Delta S^{\circ}_{1000}$, $\Delta V^{\circ}_{T(\text{固})} \approx \Delta V^{\circ}_{298(\text{固})}$ 。(固体随温度膨胀可予忽略)。

由热力学函数式:

$$\Delta G^{\circ}_T + \int_1^P \Delta V dp + RT \ln k = 0$$

因为 $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T$

所以:

$$\Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T + \int_1^P \Delta V dp + RT \ln k = 0$$

$$P \approx P - 1 = -\frac{\Delta H^{\circ}_{1000}}{\Delta V^{\circ}_{298}} + \frac{\Delta S^{\circ}_{1000}}{\Delta V^{\circ}_{298}} T - \frac{R}{\Delta V^{\circ}_{298}} T \ln k$$

即: $P(\text{bar}) = 2237.9 + 12.05T + 1.73T \ln k$

其中

$$K = \frac{a_{\text{grs}}^{1/3} \cdot a_{\text{ppr}}^{5/3} \cdot a_{\text{Dl}}}{a_{\text{En}}^2 \cdot a_{\text{An}}^2}$$

这一热力学方程即为反应(1)的压力温度函数式。这一压力主要由 MgO - Al₂O₃ - CaO - SiO₂ 体系推导。

矿物化学成分分析表

表 3

Table 3 Chemical analysis of minerals

元素	Ba691*					y85010			
	Opx	Cpx	Ga	Hbl	Pl	Opx	Cpx	Ga*	Pl
SiO ₂	51, 458	50, 771	40, 311	42, 377	55, 342	52, 10	49, 80	38, 49	57, 80
TiO ₂	0, 042	0, 267	0, 045	1, 119	0, 017	0, 10	0, 60	0, 000	0, 00
Al ₂ O ₃	2, 799	3, 915	22, 402	12, 397	27, 225	2, 95	4, 95	21, 718	25.80
Cr ₂ O ₃	0, 000	0, 049	0, 024	0, 073	0, 000			0, 000	
P ₂ O ₅						0, 08	0, 05		0, 10
Fe ₂ O ₃						1, 03	2, 23		0, 01
FeO	24, 607	9, 62	25, 606	14, 267	0, 051	19, 19	6, 32	24, 224	0, 15
CaO	0, 381	20, 041	4, 312	11, 439	10, 237	0, 82	21, 35	5, 942	9, 80
MgO	20, 752	13, 561	8, 428	12, 670	0, 040	21, 69	13, 50	8, 700	0, 00
MnO	0, 575	0, 094	0, 687	0, 023	0, 024	0, 35	0, 18	0, 862	0, 00
K ₂ O	0, 000	0, 018	0, 007	0, 388	0, 064	0, 17	0, 10	0, 000	0, 37
Na ₂ O	0, 056	0, 819	0, 046	2, 556	5, 575	0, 12	0, 36	0, 012	5, 33
灼减						1, 90	0, 10		0, 53
总量	100, 67	99, 155	101, 87	97, 308	98, 573	100, 500	99, 54	99, 876	99, 98

注 * 为探针分析,其余为湿法化学分析,长春地质学院测试

对于石榴石 $a_i = (x_i r_i)^2$

石榴石活度系数采用 Saxana (1984) 在 750 °C 下对石榴石的模式。

$$\begin{aligned} \ln r_{ca} &= X_{Mg}^2 [1.24 - 0.66X_{Ca}] + X_{Fe}^2 [-1.07 + 5.16X_{Ca}] + X_{Mg} X_{Fe} [0.05 + 1.08X_{Ca} \\ &+ 1.13X_{Mg} - 1.13X_{Fe}] + X_{Mg} \cdot X_{Fe} [-0.99 - 3.00X_{Ca}] + X_{Fe} \cdot X_{Mn} [-0.23 + 2.58X_{Ca}] \\ \ln r_{Mg} &= X_{Fe}^2 [1.23 - 2.26X_{Mg}] + X_{Ca}^2 [-0.26 + 3.00X_{Mg}] + X_{Fe} X_{Ca} [0.92 - 0.37X_{Mg} \\ &+ 2.53X_{Ca}] + X_{Fe} X_{Mn} [2.14 - 1.13X_{Mg}] + X_{Mn}^2 [1.48] + X_{Ca} X_{Mn} [1.96 + 1.5X_{Mg}] \end{aligned}$$

斜长石采用 Newton (1983) 模式:

$$\ln r_{An} = X_{Ab}^2 [1.009 + 4.620X_{An}]$$

$$a_{An} = \frac{X_{An} [1 + X_{An}]^2}{4}$$

辉石活度采用平衡电荷模式:

$$a_{En} = (X_{Mg}^{m2} \cdot X_{Mg}^{m1})_{opx}$$

$$a_{Di} = (X_{Ca}^{m2} \cdot X_{Mg}^{m1})_{cpx}$$

$X_{Mg_1}^{m_1}, X_{Mg_2}^{m_2}$ 分别为辉石晶位 m_1, m_2 位置 Mg 的摩尔分数百分比。 m_1 位置主要为 $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mg^{2+}$ 和 Fe^{2+} 充填, 而大的 M_2 位置为 $Ca^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, Mg^{2+}$ 和 Fe^{2+} 充填, 假设 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 在辉石中随机分布, 即 $(Fe/Mg)_{m_1} = (Fe/Mg)_{m_2} = (Fe/Mg)_{pyr}$

三、该压力计的运用及与其它压力计比较

采自内蒙古朱拉沟的暗色麻粒岩, 其中斜方辉石, 单斜辉石, 石榴石, 斜长石化学成分见表 3。

分别采用各种压力计计算, 结果见表 4。

从结果来看: 与其他压力计计算结果差别不大, 同样与其他研究者推算该区压力亦相吻合。

基性麻粒岩矿物组合的压力 表 4
 Table 4 Pressures of mineral assembly of basic granulite

样 品 方 法	Ba691	y85010	注
wood, Banno (1974)	10, 5kb	9, 4kb	Opx—Ga
Newton, Perkins (1981)	PA = 8, 7Kb PB = 4, 5Kb	10, 4Kb 6, 8Kb	Opx—Ga—Pl—Qz Cpx—Ga—Pl—Qz
PeckinsIII 等 (1985)	Pmg = 8, 9Kb PFe = 9, 3Kb	10, 8Kb 8, 9Kb	En—Ga—Pl—Qz Fs—Ga—Pl—Qz
本文	9, 52Kb	9, 00kb	Opx—Cpx—Pl—Ga—Qz

四、总结

Opx—Cpx—Ga—Pl—Qz 组合在麻粒岩相变质作用中十分常见, 确定这一反应的地质压力计有利于了解变质作用的压力。

通过推导这一压力计为:

$$P(\text{bar}) = 2237.9 + 12.05T + 1.73T \ln K$$

$$K = \frac{a_{Cros}^{1/3} \cdot a_{Pyr}^{2/3} \cdot a_{Di}}{a_{An}^2 \cdot a_{Ab}^2}$$

运用这一压力计推算内蒙朱拉沟麻粒岩相变质作用结果较好。

此外,通过这一压力计可以澄清一个常见错误:认为石榴石中含 Ca、Mg 高则压力一定高。就同一体系中两个石榴石而言这是正确的。但不同体系就并非一定如此。因为石榴石中 Mg、Ca 含量高的岩石中可能斜方辉石和斜长石 Mg、Ca 的含量也高,从本文地质压力计来看则压力并非就高。

本文承蒙长春地质学院李树勋教授,李载柔教授指导,特此表示感谢。

注:Cros:钙铝榴石,Pyrr:镁铝榴石

An:钙长石,En 顽火辉石,Di:透辉石

a:活度, γ :活度系数,J:焦耳

K:开尔文温度

参 考 文 献

- [1] B. J. Wood 和 D. G. Fraser,《地质热力学基础》,地质出版社,1981
- [2] G. H. Winkler,《变质岩成因》,地质出版社,1979
- [3] Newton R. C. and Perkins D., Thermodynamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet—plagioclase—orthopyroxene (clinopyroxene)—quartz American Mineralogist 67, 1982 203—222
- [4] Perkins D. and Chiperal S. J., Garnet—orthopyroxene—plagioclase—quartz barometry refinement and application to the English River Subprovince and the Minnesota River Valley. Contributions to Mineralogy and Petrology 89, 1985, 69—90
- [5] Saxana S. K., Garnet—clinopyroxene geothermometry contributions to Mineralogy and petrology 70, 1979, 229—235

Opx—Cpx—Pl—Ga—Qz GEOBAROMETER AND ITS AAPPLICATION FOR GRANULITES

Mei Hualin

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources)

A mineralogic geobarometer based on the reaction garnet + clino-pyroxene + Quartz = 2 orthopyroxene + anorthite is proposed. The geo-barometric formulation is p (bar) = $2237.9 + 12.005T + 1.73T \cdot \ln K$.

$$K = \frac{a_{Gr}^{1/3} \cdot a_{Py}^{5/3} \cdot a_{Di}}{a_{En}^2 \cdot a_{An}^2}$$

The mineral thermodynamics data have been taken from the data base of Dexter Perkins components and anorthite in plagioclase and garnet have been modelled after wood and Banno (1973), Newton (1983) and Saxana (1984) respectively.

Pressure computed from the equation for mineral data from Inner Mongolia is consistant with those of other geobarometries (Wood and Banno, 1974; Newton and Perkins, 1981; Perkins III et. , 1985).