

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

同时求解矿物端员组分的新方法 ——以单斜辉石和石榴石为例

杨 建 军

(中国地质科学院岩石圈研究中心, 北京)



为了克服矿物端员组分计算中先后分别计算不同端员的缺点, 建立一个具广泛适用性的新方法, 本文提出利用线性规划的方法同时求解所有端员组分。本方法得到的结果, 均为非负值。在计算单斜辉石的例子中, 引入艾斯科拉分子, 以求接近化学计量系数。当固溶体中某些微量元素含量很显著时, 在方程组内增加相应的端员组分向量并调整组成向量, 可得到包括该端员的计算结果。文中并讨论了利用本计算方法估计矿物的电子探针分析结果的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的可能性。

一、问 题

在矿物的晶体化学特征和矿物固溶体的热力学混合性质研究中, 人们需要用几个固溶体端员来表征矿物体系。这样做有许多方便之处。例如石榴石中的镁铝榴石、铁铝榴石和单斜辉石中的硬玉、钙契尔马克分子、透辉石等组分, 常被用来估算矿物结晶的压力和温度条件。因此, 准确地计算出固溶体矿物的端员组分, 在矿物、岩石学研究中具有基础意义。多年来, 提出了不少单斜辉石和石榴石端员组分的计算方案^[1-3]。这些方案规定的计算顺序不同, 计算结果因而不同, 导致不同作者的计算结果不易相互比较。在这些计算方案中, 很难说哪一个方案最优, 因此选择计算方案就带有很大的为性。

其次, 目前越来越多的矿物化学数据是用电子探针获得的。这些数据没有直接给出 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值, 使得矿物端员组分的计算更为棘手。Cawthorn and Collerson^[2]指出, 即使对于湿法分析结果, 也还存在次生氧化(或还原)的可能性。因此, 得到的 Fe_2O_3 含量, 可能并不反映矿物形成时的氧化状态。

为了克服上面指出的困难, Cawthorn and Collerson 提出了他们的计算方案, 与 Kushiro (1962) 相似, 只是在方案中, 首先计算硬玉组分, 然后计算锥辉石。这样能够将 Fe^{3+} 在端员组分计算中的作用降低, 有利于比较不同矿物的计算结果。在实际应用中, 这一方案对于低 Na_2O 的单斜辉石, 可以给出一系列端员组分。但是对于绿辉石来说, 却常常给不出锥辉石或契尔马克组分。原因是首先计算的硬玉, 用去了几乎全部的 Al 或 Na, 造成分别对硬玉、锥辉石及契尔马克组分过高和过低的估计。在这种情况下, Essene and Fyfe^[1] 的方案就较为合理。可见, 由于计算的先后顺序带来的问题, 并没有解决。另

外,出于广泛比较各种单斜辉石的目的,减小 Fe^{3+} 在计算中的作用是可行的,但是这种做法却不一定能反映单斜辉石的实际氧化状态。

二、方 法

一个硅酸盐矿物体系常由 Na_2O , K_2O , MgO , CaO , FeO , MnO , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 等组分组成。对于特定的矿物固溶体,上述组分组合成特定的矿物端员组分。端员组分的选择,取决于是否能有效地描述矿物固溶体的性质。设一个矿物固溶体由 m 个端员描述,各端员中某阳离子组分 i , 在数量上与体系中该阳离子总和(Y_i)的关系为:

$$A_{i1}X_1 + A_{i2}X_2 + \cdots + A_{im}X_m = Y_i$$

其中 X_i 为体系各端员组分的摩尔分数; A_{ij} 为各端员中 i 离子的系数。所以整个体系中,各阳离子组分与各端员组分的关系为:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n A_{ij}X_j = \sum_{i=1}^n Y_i$$

这是一个线性方程组。它可用矩阵表示为:

$$AX = Y$$

A 为系数矩阵, X 为未知量向量, Y 为各阳离子已知总量构成的组成向量。方程组的解 X 或 $\sum X_i (i = 1, 2, \cdots, m)$ 即为要求矿物固溶体端员组分的摩尔分数。它可由最小二乘法解出:

$$X = (A^T \cdot A)^{-1} \cdot A^T \cdot Y$$

实际应用中,最小二乘法常会给出负值。为了求得方程的非负解,采用线性规划理论中的单纯形法^[4]解出 X 。

石榴石的常见端员组分为:

镁铝榴石 (Pyp) $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

铁铝榴石 (Ald) $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

钙铝榴石 (Gro) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

锰铝榴石 (Spe) $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

钙铁榴石 (Anr) $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$

钙铬榴石 (Uv) $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

它们与体系中阳离子的数量关系为:

$$\begin{bmatrix} \text{Pyp} & \text{Ald} & \text{Gro} & \text{Spe} & \text{Anr} & \text{Uv} \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 2 & 2 & 2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 3 & 3 & 3 & 3 & 3 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{\text{Pyp}} \\ X_{\text{Ald}} \\ X_{\text{Gro}} \\ X_{\text{Spe}} \\ X_{\text{Anr}} \\ X_{\text{Uv}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Mg} \\ \text{Fe}^{2+} \\ \text{Ca} \\ \text{Mn} \\ \text{Al} \\ \text{Fe}^{3+} \\ \text{Cr} \\ \text{Si} \end{bmatrix}$$

Rickwood^[3]的石榴石端员组分计算方案,考虑了19个石榴石端员组分,经过反复迭代,阳离子在各端员组分上的分配较为准确。但是它的计算步骤十分繁复,缺乏严格的数学依据。相比之下,本方法简单明了。上面只列出了6个常见端员组分,根据实际需要,式中可增加若干必要组分。随着端员组分数增多,系数矩阵的阶数升高。

单斜辉石一般有如下端员组分:

硬玉 (Jd) $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

锥辉石 (Ae) $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$

钙契尔马克分子 (CaTs) $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$

钙铁契尔马克分子 (CFT) $\text{CaFe}_2^{3+}\text{SiO}_6$

钙钛契尔马克分子 (CTT) $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$

钙铬契尔马克分子 (CCT) $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$

硅灰石 (Wl) $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$

斜顽辉石 (En) $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

斜铁辉石 (Fs) $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

考虑到多数情况下,单斜辉石中 Ti、Cr 含量均很低,并且都优选八面体位置,这里将 Ti、Cr 分别并入 Fe^{3+} 和 Al。当单斜辉石中这些元素含量高时,则需单独计算。

通常情况下,我们假设单斜辉石是符合化学计量系数的理想模型 ($\Sigma Y_i = 4$, $\Sigma O = 6$) 的矿物固溶体。但在实际中,形成压力较高的绿辉石,常常显著偏离理想情况^[9]。即当取 $\Sigma O = 6$ 时, $\Sigma Y_i < 4$ 。对于绿辉石质单斜辉石常有: $\text{Al}^{\text{VI}} > \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Na} + \text{K}$ 。Smyth (1980)认为,单斜辉石的非化学计量系数源于其中含有一个非化学计量系数的端员组分——艾斯科拉分子 (Eskola's molecule): $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (Es)。由于该组分的存在,单斜辉石内部 M2 位上出现空位,从而导致单斜辉石的 $\Sigma Y_i < 4$ 。若将一定数量的 Es 组分计入 ΣY_i ,则可使单斜辉石重新具有化学计量系数。考虑到这些因素,这里把常见的单斜辉石端员组分与阳离子组成关系写为:

$$\begin{bmatrix} \text{Jd} & \text{Ae} & \text{CaTs} & \text{Es} & \text{Wl} & \text{En} & \text{Fs} \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 2 & 1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0.5 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_{\text{Jd}} \\ X_{\text{Ae}} \\ X_{\text{CaTs}} \\ X_{\text{Es}} \\ X_{\text{Wl}} \\ X_{\text{En}} \\ X_{\text{Fs}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Na} + \text{K} \\ \text{Mg} + \text{Ni} \\ \text{Al} + \text{Cr} \\ \text{Si} \\ \text{Ca} \\ \text{Fe}^{3+} + \text{Ti} \\ \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} \end{bmatrix}$$

同样,对于一个具体的单斜辉石,它不一定具有上述7个端员组分。计算者可以根据需要增加或减少上面系数矩阵中代表某一端员组分的向量。然后采用单纯形法求解,使得 $x_i \geq 0$ 。

三、举 例

运用本文建立的方法对 Cawthorn and Collerson^[2], Essene and Fyfe^[1] 和 Smyth^[3] 所举的单斜辉石的例子和 Rickwood^[3]所举的石榴石的例子作计算,结果列于表 1。其中单斜辉石的组成,有普通辉石、绿辉石,也有过铝质辉石。从表中的结果看出,本方法适用

表 1 运用本文方法计算矿物端员组分举例

Table 1 The calculated end-members of minerals by the method in this study

化学组成	Essene and Fyfe (1967) No. 7	单斜辉石 Smyth (1980) SRV-1	Cawthorn and Collerson (1974)		石榴石 Pyrope-1 DHZ, (1962)	
Na ₂ O	13.0	6.8	Na + K	0.07	Na ₂ O	0
MgO	1.8	6.2	Mg + Ni	0.982	MgO	20.45
Al ₂ O ₃	18.1	17.2	Al	0.177	Al ₂ O ₃	21.73
SiO ₂	57.2	55.6	Si	1.895	SiO ₂	41.97
K ₂ O	0	0.2	Ca	0.641	CaO	5.52
CaO	2.8	11.7	Ti	0.01	TiO ₂	0.24
TiO ₂	0.08	0.1	Fe ⁺³ + Cr	0.102	Fe ₂ O ₃	2.36
Fe ₂ O ₃	5.3	0	Fe ⁺² + Mn	0.111	FeO	6.17
FeO	1.7	1.7			MnO	0.97
MnO	0.06	0.05			Cr ₂ O ₃	0.72
Cr ₂ O ₃	0.01	0.04				

计算结果	Essene and Fyfe (1967)	本方法	Smyth (1980)	本方法	Cawthorn and Collerson (1974)	本方法	Rickwood (1968)		本方法
Jd	75	73.9	46.8	46.9	7.1	8.5	Pyp	72.7	72.3
Ac	13	13.4	0	0	0	0	Ald	11.3	11.7
CF-Ts	12	0.3	--	--	5.2	5.1	Gro	5.7	5.7
CT-Ts		0.2	0.3	} 5.7	1.0	1.0	Anr	6.4	6.3
Ca-Ts		0	5.3		4.4	3.6	Spe	2.0	2.0
Ca-Es		--	12.9		--	--	Uv	2.0	2.0
Wl		5.0	15.8	15.8	27.1	27.2			
En		4.7	16.1	16.1	49.6	49.1			
Fs		2.6	2.5	2.6	5.6	5.6			

于任何组成特点的辉石,显然,也适用于任何组成特点的石榴石以及其它任何一种矿物。应用本方法的前提是事先根据矿物的晶体化学特征,确定其可能具有的端员组分,并写出它们所构成的系数矩阵。端员组分的种类和个数的选择,不应引起显著误差。否则,表明所选端员组分不能较好地描述所研究的矿物。表 1 中的计算结果之间的微小差异,应归因于先前作者们所采用的“先后配置法”的固有缺陷。本方法是对各端员组分同时求解的,从根本上克服了“先后配置法”所带有的人为性问题,能够更真实地反映矿物固溶体内端员组分的数量关系。

四、讨 论

本方法在晶体化学上与其它方法作了相同的假设。但是其计算简单,易于使用,并具有严格的数学依据。因此,它为广泛比较矿物的端员组成和根据端员组分计算结果,估算矿物形成的物理化学条件,提供了可靠的基础。

Cawthorn and Collerson^[2]讨论了由单斜辉石的电子探针分析结果,估算其 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值的问题。他们指出,假设单斜辉石具有化学计量系数($\Sigma Y_i = 4$)来作估算,常常给出不合理结果的原因,是许多单斜辉石,特别是榴辉岩中富硬玉组分的绿辉石和月岩中的单斜辉石,具非化学计量系数特征。由于本文的计算方法已考虑了艾斯科拉分子的可能影响,将其作为一个独立的端员组分,因而能够在很大程度上减少由非化学计量系数带来的对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 估计误差。在本文的方法中,可以通过改变 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值,使目标函数最小值,尽可能降低的手段,得到一个 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 估算值。这一数值首先是一个晶体化学上可能的值,它在原则上比事先假设 $\Sigma Y_i = 4$ 的估算,更接近实际数值。

另一方面,在估计 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值时,以前的方法都假定矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 只与电子探针给出的 FeO 含量有关。事实上,其它元素的分析误差会对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的估计结果产生很大的影响^[6,7]。因此,这项工作要求电子探针能给出高质量的分析结果。在一般情况下,须在矿物的同一位置附近,重复几次分析,取其平均结果,方可减小分析误差对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 估计的影响。

以上介绍的用单纯形法计算石榴石、单斜辉石端员组分的具体过程,可以通过计算机实现。感兴趣的读者可向笔者索取用 Basic 语言编写的计算程序清单。

参 考 文 献

- [1] Essene, E. J. and Fyfe, W. S., 1967, Omphacite in Californian metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 15, pp. 1—23.
- [2] Cawthorn, R. C. and Collerson, K. D., 1974, The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analysis. *American Mineralogist*, Vol. 59, pp. 1203—1208.
- [3] Rickwood, P. C., 1968, On recasting analyses of garnet into end-member molecules. *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 18, pp. 175—198.
- [4] 李德等, 1982, 运筹学。清华大学出版社。
- [5] Smyth, J. R., 1980, Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *American Mineralogist*, Vol. 65, pp. 1185—1191.
- [6] Fleet, M. E., 1978, Omphacite studies, I. The P2/n-C2/c transformation. *American Mineralogist*, Vol. 63, pp. 1100—1106.
- [7] Rossi, 1983, Crystal-chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: a detailed study by crystal structure refinement. *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 83, pp. 247—258.

A NEW SCHEME FOR CALCULATING MINERAL END MEMBERS WITH REFERENCE TO CLINOPY- ROXENE AND GARNET

Yang Jianjun

(Lithospheric Research Centre, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

Several schemes have been proposed for calculating the mineral end-members in solid-solutions such as clinopyroxene and garnet. These schemes show differences in the priority of calculation. For example, Kushiro and Smyth calculate $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ prior to $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ in their schemes; while Cawthorn and Collerson calculate $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ after $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, if any Na remains, in order to reduce the effect of Fe^{+3} on the calculation. Obviously, substantially different results are obtained if different schemes of calculation are used. For the purpose of general comparison between data obtained by different workers, there must be a widely acceptable scheme which should be able to represent the end-members of the solid solutions realistically. For this, the author proposes a new scheme for the calculation.

Consider a solid-solution system of the silicate components Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn, Cr and Ni. For clinopyroxene there are common species, or end-members, in the system: $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (Jd), $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (Ae), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (CaTs), $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (Wl), $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (En) and $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (Fs). For clinopyroxene in eclogitic rocks, the Eskola molecule $\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (Es) often exists, consequently resulting in non-stoichiometry of the clinopyroxenes. Thus the author adds Es to the system. Therefore this system can be written as:

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{Jd} & \text{Ae} & \text{CaTs} & \text{Es} & \text{Wl} & \text{En} & \text{Fs} \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 1 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 2 & 1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\
 0 & 0 & 1 & 0.5 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2
 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c}
 \text{XJd} \\
 \text{XAe} \\
 \text{XCaTs} \\
 \text{XEs} \\
 \text{XWl} \\
 \text{XEn} \\
 \text{XFs}
 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c}
 \text{Na} + \text{K} \\
 \text{Mg} + \text{Ni} \\
 \text{Al} + \text{Cr} \\
 \text{Si} \\
 \text{Ca} \\
 \text{Fe}^{3+} + \text{Ti} \\
 \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

By solving the equations simultaneously the mole fractions of the end-members can be obtained. If the least squares approximation is used, one sometimes cannot avoid a result with one or more negative values. The author therefore recommends the technique of linear programming to solve the equations, which always gives mole fractions ≥ 0 . If the mole fraction for a certain end-member is 0, this implies that the end-member does not exist. On the other hand, if there is a significant amount

of Ti, Cr, K, Li, Ni, one simply adds extracolumns into the matrix at the left side of the equations, according to the cation numbers of appropriate new end-members, and separates the corresponding components in the vector at the right side, by which the extra end-members can be obtained.

When the mineral analysis is obtained by electron microprobe, an estimate of the ratio of ferric to ferrous iron must be made. This can be done by a trial-and-error procedure. Performing the computation several times with different ratios of $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ to reach a result with the minimum value of the objective function, one can obtain a result with a crystal-chemically possible ratio of $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$. Such a ratio should be a reasonable estimate of the actual $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, if stoichiometry obtains.

The scheme outlined above proved successful in the end-member calculation of clinopyroxenes and garnets in some eclogites and ultrabasics of China. It must be emphasized that high-quality analytical results must be available in estimating the ratio of $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ and that meaningless values could result from erroneous analysis, as pointed out by Fleet et al. (1978).

作 者 简 介

杨建军, 1956年生, 于1988年中国地质大学(北京)岩石学专业博士毕业。从事岩石学、矿物学研究工作。现任中国地质科学院岩石圈研究中心助理研究员。通讯地址: 北京市百万庄路26号中国地质科学院, 邮政编码: 100037。