

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

河北矾山铁磷矿床含矿岩石平衡温度的计算及其地质意义

江 培 谟

(北京大学地质系)

关于河北矾山铁磷矿床的成因问题,目前有各种不同意见。以爆裂法测得的磷灰石的形成温度均在 350—460℃ 之间(牟保磊等, 1978、1979, 未刊),但还未曾用其他方法核对过。本文拟通过热力学方法计算含矿岩石中透辉石-斜顽辉石和透辉石-磁铁矿的平衡温度,以与爆裂法所测得的结果进行比较,并为研究此矿床的成因提供一点材料。

一、地质概况

矾山铁磷矿床主要赋存于辉石正长岩类岩石中。此类岩石为一层状岩体,主要造岩矿物为辉石、黑云母、正长石、磷灰石和磁铁矿,以其量比及岩石结构的不同而构成各种不同岩相带,包括细粒辉石岩带、中细粒-粗粒黑云母辉石岩带、似伟晶状正长黑云辉石岩带,以及作为主矿体的磁铁磷灰石岩带和磷灰石岩带。各岩带的空间关系见图 1。

现将本文拟计算的辉石和磁铁矿的特征简述如下:

经 X 光衍射分析及镜下观察,辉石中除透辉石外,还含少量斜顽辉石。斜顽辉石常产于透辉石边缘,与交代作用关系密切。

在各岩带中常见辉石被黑云母交代。在粗粒黑云母辉石岩及似伟晶状正长黑云辉石岩中,交代作用较强烈,黑云母甚至成辉石假像。细粒辉石岩及中、细粒黑云母辉石岩中交代作用较弱。此外,当有正长石脉贯入时,可见辉石的重结晶现象。辉石的化学分析数据见表 1。

磁铁矿除均匀分布于各岩带中外,还与磷灰石组成磁铁磷灰石岩,其中磁铁矿可达 40% 左右。无论在何种岩石中,磁铁矿均为它形,只偶尔可重结晶成完好晶体。镜下观察,磁铁矿常产于黑云母解理裂隙及黑云母和辉石的边缘,此可能为交代析出物。磁铁矿的化学分析数据见表 2。

由上述可见,细粒辉石岩及中、细粒黑云母辉石岩中交代作用不发育,可认为是岩浆早期结晶的产物;而粗粒黑云母辉石岩及似伟晶状正长黑云辉石岩中则交代作用较强烈。至于磷灰石岩及磁铁磷灰石岩还没有可直接用来判断其成因的资料。以下的温度计算,希望能提供这方面的资料。

表 1 辉石的化学分析

样号	岩性	成分 (重量 %)											总计	
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅		H ₂ O ⁺
M 331	细粒辉石岩	45.86	0.09	5.24	5.71	4.98	0.18	11.32	23.46	0.85	0.07	0.09	0.18	99.54
M 003	细粒辉石岩	47.36	0.24	4.70	4.92	4.28	0.15	12.25	24.07	0.75	0.01	0.24	0.30	100.48
M 315	磷灰石岩	47.18	0.61	3.29	4.32	4.32	0.17	12.33	24.50	1.25	0.15	0.61	-	99.10
M 002	中细粒黑云母辉石岩	48.72	0.10	3.52	4.25	4.25	0.17	13.12	23.55	0.20	0.11	0.10	0.50	99.56
M 323	细粒辉石岩	47.00	0.10	4.64	5.45	4.80	0.17	11.71	23.61	0.20	0.08	0.10	0.26	99.36
M 325	中细粒黑云母辉石岩	48.44	0.27	3.87	4.45	4.41	0.16	14.45	21.40	0.80	0.07	0.27	0.30	99.77
M 309	细粒辉石岩	47.74	0.11	4.07	4.90	4.59	0.16	12.74	22.71	0.25	0.25	0.11	0.56	99.31
M 317	似伟晶状正长黑云辉石岩	48.14	0.09	4.01	5.45	4.77	0.24	12.13	23.89	0.70	0.30	0.09	0.64	100.88
M 313	粗粒黑云母辉石岩	48.04	1.55	3.95	3.90	4.92	0.15	12.52	23.70	0.30	0.04	1.55	0.40	100.59
M 316	似伟晶状正长黑云辉石岩	48.30	0.13	3.72	3.81	4.37	0.12	12.89	23.33	0.67	0.50	0.13	0.50	99.36
M 310	磁铁矿灰石岩	48.18	0.23	3.90	4.57	4.84	0.16	12.04	23.99	0.77	0.11	0.23	0.46	100.40

北大地质系地化分析室 1978 年

表 2 磁铁矿的化学分析

样号	岩性	成 分 (重 量 %)												总计
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	
M 325	中细粒黑云母辉石岩	0.23	3.82	0.49	60.81	28.35	0.36	1.02	1.62	0.75	0.26	0.37	0.23	
M 003	细粒辉石岩	2.42	6.50	0.89	48.90	35.10	0.49	1.67	1.78	0.08	0.04	0.35	0.42	
M 323	细粒辉石岩	2.06	1.94	0.85	61.49	30.87	0.33	0.79	1.66	—	0.04	0.24	—	
M 310	磁铁磷灰石岩	3.12	6.74	1.71	52.19	33.84	0.40	2.18	1.06	—	0.07	0.41	—	
M 313	粗粒黑云母辉石岩	0.60	2.29	0.65	66.06	30.42	0.22	0.69	0.28	0.31	0.05	0.00	—	
M 309	细粒辉石岩	1.38	1.85	0.34	54.39	38.34	0.25	0.84	1.01	0.28	0.04	0.26	—	
M 315	磷灰石岩	0.50	3.45	0.28	65.19	29.61	0.39	0.69	1.06	0.31	0.04	0.23	—	

北大地质系地化分析室 1978 年

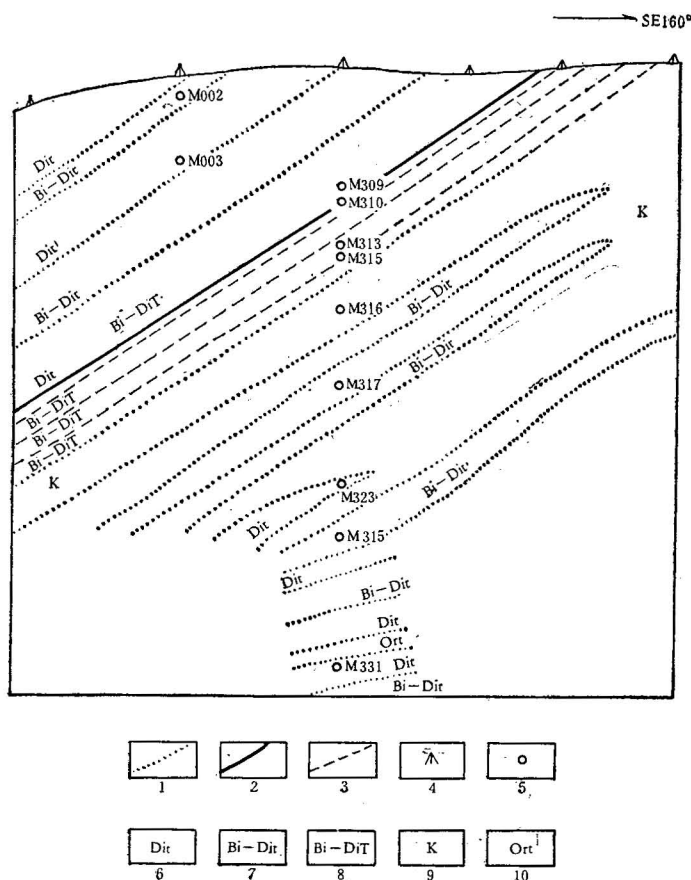


图 1 各岩带空间分布示意图

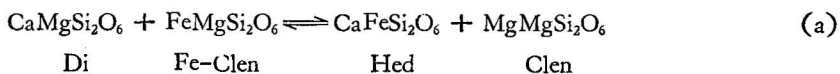
1. 岩相界线; 2. 磁铁磷灰石岩; 3. 磷灰石岩; 4. 钻孔; 5. 取样点;
6. 细粒辉石岩; 7. 中细粒黑云母辉石岩; 8. 粗粒黑云母辉石岩;
9. 似伟晶状正长黑云辉石岩; 10. 正长岩脉

二、计算方法

辉石和磁铁矿是各岩带的重要矿物,因此,我们计算透辉石-斜顽辉石及透辉石-磁铁矿的平衡温度,用以代表它们所组成的岩石的平衡温度。

1. 透辉石-斜顽辉石平衡温度的计算方法

根据上述地质产状,设想平衡共存的透辉石和斜顽石间有下列反应



它们分别组成结晶溶液 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 和 $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 。前者为钙辉石,后者为单斜镁铁辉石。对反应 (a), 可有下列离子交换平衡



A_i^{Mi} 表示矿物 i 中结点 M_i 上的离子 A 。式 (b) 表示透辉石 (Di) 中结点 M1 上的 Mg 与

铁-斜顽辉石 (Fe-Clen) 中 M2 上的 Fe 以及钙铁辉石 (Hed) 中结点 M1 上的铁与斜顽辉石 (Clen) 中 M2 上的 Mg 进行交换。已知钙辉石中 Ca 要首先占据 M2, 分析资料的计算表明, Ca 可完全满足 M2 的需要, 故认为钙辉石中 M2 上不发生 Fe、Mg、Ca 之间的交换; 对于镁铁辉石, 已知 Fe 要优先占据 M2, 因辉石中含 Fe^{2+} 量极低, Fe^{2+} 不足 M2 的需要, 故认为 M2 上有 Mg、Fe 之间的交换, 而 M1 上只由 Mg 填充。

根据文献 [2], 对于反应式 (b), 平衡常数 (K_b) 与温度 (T) 有下列关系

$$RT \ln K_b = -28456 + 65596(10^3/T) - 54737(10^3/T)^2 + 15259(10^3/T)^3 \quad (1)$$

根据反应式 (b), 式 (1) 中的平衡常数 K_b 为

$$\ln K_b = \ln \frac{a_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}} \cdot a_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}}{a_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}} \cdot a_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}}} \quad (2)$$

$a_{i-M_i}^A$ 表示矿物 i 的结点 M_i 上离子 A 的活度。

又, 反应 (a) 平衡时有

$$\ln K_a = \ln \frac{a_{\text{Capx}}^{\text{Hed}} \cdot a_{\text{Clen}}^{\text{Clen}}}{a_{\text{Capx}}^{\text{Di}} \cdot a_{\text{Clen}}^{\text{Fe-Cleh}}} \quad (3)$$

Capx 代表钙辉石 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, Clens 代表单斜镁铁辉石 $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 。按结晶溶液中组分活度的通常计算方法, 有

$$a_{\text{Capx}}^{\text{Hed}} = a_{\text{Hed-M2}}^{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}} \quad (4)$$

$$a_{\text{Capx}}^{\text{Di}} = a_{\text{Di-M2}}^{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}} \quad (5)$$

$$a_{\text{Clen}}^{\text{Clen}} = a_{\text{Clen-M1}}^{\text{Mg}} \cdot a_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}} \quad (6)$$

$$a_{\text{Clen}}^{\text{Fe-Clen}} = a_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}} \cdot a_{\text{Fe-Clen-M1}}^{\text{Mg}} \quad (7)$$

已设钙辉石中 M2 全为 Ca 占据, 镁铁辉石中 M1 全为 Mg 占据, 于是有

$$a_{\text{Hed-M2}}^{\text{Ca}} = a_{\text{Di-M2}}^{\text{Ca}} = 1 \quad (8)$$

$$a_{\text{Clen-M1}}^{\text{Mg}} = a_{\text{Fe-Clen-M1}}^{\text{Mg}} = 1 \quad (9)$$

将式 (4)–(9) 代入式 (3), 整理后得到:

$$\ln K_a = \ln \frac{a_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}} \cdot a_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}}{a_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}} \cdot a_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}}} \quad (10)$$

于是

$$\ln K_a = \ln K_b \quad (11)$$

即可用式 (1) 计算反应 (a)。今按正规溶液简单混合物模型^[1]处理, 将式 (10) 按活度系数展开

$$\ln K_a = \ln \frac{X_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}} \cdot X_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}}{X_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}} \cdot X_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}}} + \ln \frac{\gamma_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}} \cdot \gamma_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}} \cdot \gamma_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}}} \quad (12)$$

而

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{\gamma_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}}} &= W_{\text{M1}}^{\text{Fe-M1}} (1 - X_{\text{Hed}}^{\text{Fe}})^2 - W_{\text{M1}}^{\text{Fe-Mg}} (1 - X_{\text{Di-M1}})^2 \\ &= W_{\text{M1}}^{\text{Fe-Mg}} (X_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}} - X_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}}) \end{aligned} \quad (13)$$

(因 $X_{\text{Di-M1}}^{\text{Mg}} + X_{\text{Hed-M1}}^{\text{Fe}} = X_{\text{Capx-M1}}^{\text{Mg}} + X_{\text{Capx-M1}}^{\text{Fe}} = 1$)

$$RT \ln \frac{\gamma_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}}}{\gamma_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}}} = W_{\text{M2}}^{\text{Fe-Mg}} (X_{\text{Fe-Clen-M2}}^{\text{Fe}} - X_{\text{Clen-M2}}^{\text{Mg}}) \quad (14)$$

式中 X 、 γ 分别代表克分子分数和活度系数, W_{M1}^{Fe-Mg} 、 W_{M2}^{Fe-Mg} 分别为辉石中结点 M1 和 M2 上 Fe 和 Mg 的交换能。将式 (13)、(14) 代入式 (12), 并考虑到式 (11), 最后得到

$$\begin{aligned} RT \ln &= \frac{X_{Hcd-M1}^{Fe} X_{Clen-M2}^{Mg}}{X_{Di-M1}^{Mg} X_{Fe-Clen-M2}^{Fe}} + W_{M1}^{Fe-Mg} (X_{Di-M1}^{Mg} - X_{Hcd-M1}^{Fe}) \\ &+ W_{M2}^{Fe-Mg} (X_{Fe-Clen-M2}^{Fe} - X_{Clen-M2}^{Mg}) \\ &= -28456 + 65596(10^3/T) - 54737(10^3/T)^2 + 15259(10^3/T)^3 \quad (15) \end{aligned}$$

式 (15) 就用于计算平衡温度。式中交换能 W_{M2}^{Fe-Mg} 与温度的关系, 根据文献 [2], 为

$$W_{M2}^{Fe-Mg} = 5218 - 16807(10^3/T) + 14280(10^3/T)^2$$

文献中一般将单斜辉石中 M1 上的交换当作理想混合处理 (即 $W_{M1} = 0$), 实际上不可能是完全理想的。这里我们考虑到该处的斜顽辉石在光性上更接近顽辉石而采用斜方辉石中 M1 上 Fe—Mg 交换能与温度的关系进行计算, 它为^[2]

$$W_{M1}^{Fe-Mg} = 3525(10^3/T) - 1667$$

同时也按 M1 上为理想混合 (即 $W_{M1} = 0$) 进行计算以用来比较。

结点配分 X_{i-M1}^A 的计算: 这里采用类似于文献 [3] 中的方法计算。但因透辉石和斜顽辉石难以分离, 化学分析数据实际上是透辉石和斜顽辉石混合样的数据。我们根据表 1 中的数据, 按 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 除去 P_2O_5 , H_2O^+ 和部分 CaO , 再算得各阳离子的离子系数, 然后, 依 $NaFe^{3+}Si_2O_6$ 、 $CaAl_2Si_2O_6$ 、 $CaTiAl_2O_6$ 、 $CaFe^{3+}AlSi_2O_6$ 、 $CaMnSi_2O_6$ 将 Na、 Fe^{3+} 、Mn、Ti、Al 分别分配到上述化合物中, 再将剩下的 Ca、Mg、 Fe^{2+} 按其在辉石中的占位规律配成 $CaMgSi_2O_6$ 、 $CaFeSi_2O_6$ 、 $FeMgSi_2O_6$ 和 $MgMgSi_2O_6$ 。分配方法是先按 $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ 将剩下的 Ca 全部分配到钙辉石的 M2 上, 且认为 M2 已填满, 再将 Fe、Mg 按其离子系数的实际比例关系使其和等于 M2 上 Ca 的系数填入 M1。最后, 再把分配后剩下的 Fe、Mg 配成 $FeMgSi_2O_6$ 和 $MgMgSi_2O_6$ 。这样, $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ 中 Fe 的系数为 $CaFeSi_2O_6$ 的克分子数, Mg 的系数为 $CaMgSi_2O_6$ 的克分子数。令两者克分子数之和为 1, 则它们各自所占的比例即为其克分子分数, 于是它们各自的克分子分数就分别等于 X_{Hcd-M1}^{Fe} 、 X_{Di-M1}^{Mg} 。类似地, 对于单斜镁铁辉石 (Mg, Fe) $MgSi_2O_6$, $FeMgSi_2O_6$ 的克分子分数就等于 $X_{Fe-Clen-M2}^{Fe}$, $MgMgSi_2O_6$ 的克分子分数就等于 $X_{Clen-M2}^{Mg}$ 。现将算得的 X_{i-M1}^A 值列入表 3。

表 3 辉石中结点配分数据

样 号	X_{Di-M1}^{Mg}	X_{Hcd-M1}^{Fe}	$X_{Fe-Clen-M2}^{Fe}$	$X_{Clen-M2}^{Mg}$
M 331	0.802	0.198	0.429	0.571
M 003	0.837	0.163	0.353	0.647
M 315	0.835	0.165		
M 002	0.845	0.155	0.303	0.697
M 323	0.813	0.187	0.350	0.650
M 325	0.853	0.147	0.293	0.707
M 309	0.832	0.168	0.345	0.655
M 317	0.820	0.180	0.381	0.619
M 313	0.820	0.180	0.355	0.645
M 316	0.839	0.161	0.318	0.682
M 310	0.818	0.182	0.667	0.333

2. 透辉石-磁铁矿平衡温度的计算方法

要计算透辉石-磁铁矿的平衡温度,需先研究岩石中透辉石和磁铁矿是否平衡。为此,我们对同一样品内取得的透辉石和磁铁矿,按它们之间的 $\text{Mg}-\text{Fe}^{2+}$ 交换平衡[如反应(c)]1,用透辉石中的 $X_{\text{Di}}^{\text{Mg}}$ 对磁铁矿中的 $X_{\text{Mt}}^{\text{Mg}}$ 或用透辉石中的 $X_{\text{Di}}^{\text{Fe}^{2+}}$ 对磁铁矿中的 $X_{\text{Mt}}^{\text{Fe}^{2+}}$ 作图,结果如图2和3所示。由图2和3可见, M323、M313、M315、M309 和 M325 接

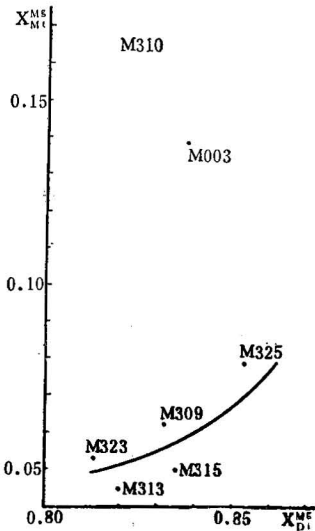


图2 透辉石和磁铁矿中镁的分布

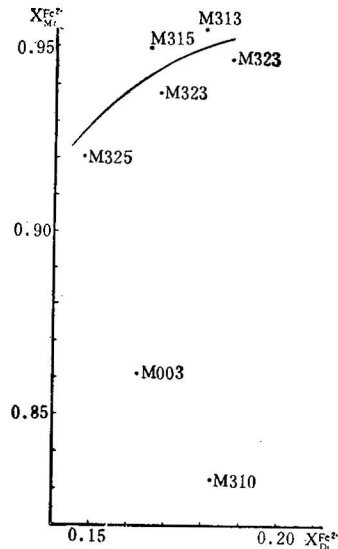
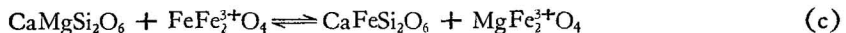


图3 透辉石和磁铁矿中铁的分布

近一条曲线, M003 和 M310 离此曲线较远。按能斯特分配定律可以证明,前五个样品中的辉石和磁铁矿是接近平衡的,因此可用于计算。计算方法如下:

透辉石和磁铁矿间的平衡反应可表示为



此反应的各端元矿物分别组成结晶溶液 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (Capx) 和 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Mt)。因 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 晶体化学性质相近, FeFe_2O_4 与 MgFe_2O_4 晶体结构很相似,故可认为磁铁矿中 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 的交换是随机的, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 可看作是理想结晶溶液。至于 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 仍按正规溶液处理。

反应式(c)平衡时,应

$$\mu_{\text{Capx}}^{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} + \mu_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4} = \mu_{\text{Capx}}^{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} + \mu_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4} \quad (16)$$

而

$$\mu_{\text{Capx}}^{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} = \mu_{\text{Capx}}^{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} + RT \ln a_{\text{Capx}}^{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} \quad (17)$$

$$\mu_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4} = \mu_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4} + RT \ln a_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4} \quad (18)$$

$$\mu_{\text{Capx}}^{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} = \mu_{\text{Capx}}^{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} + RT \ln a_{\text{Capx}}^{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} \quad (19)$$

$$\mu_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4} = \mu_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4} + RT \ln a_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4} \quad (20)$$

μ_s^i 表示结晶溶液 s 中端元矿物 i 的化学势, μ_i^0 表示端元矿 i 的标准化学势, a_s^i 和 X_s^i 分别表示结晶溶液 s 中端元矿物 i 的活度和克分子分数。将式(17)–(20)代入式(16),

并考虑到

$$a_s^j = X_s^j \gamma_s^j$$

式中 γ_s^j 表示结晶溶液 s 中端元矿物 j 的活度系数。整理后得到

$$\Delta\mu_{\text{Capx}}^\circ + \Delta\mu_{\text{Mt}}^\circ = RT \ln \frac{X_{\text{Hed-Mt}}^{\text{Fe}} X_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4}}{X_{\text{Di-Mt}}^{\text{Mg}} X_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4}} + W_{\text{Ml}}^{\text{Fe-Mg}} (X_{\text{Di-Ml}}^{\text{Mg}} - X_{\text{Hed-Ml}}^{\text{Fe}}) \quad (21)$$

式中 $W_{\text{Ml}}^{\text{Fe-Mg}}$ 、 $X_{\text{Di-Ml}}^{\text{Mg}}$ 、 $X_{\text{Hed-Ml}}^{\text{Fe}}$ 同前述, $X_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4}$ 、 $X_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$ 为磁铁矿结晶溶液中磁铁矿 (FeFe_2O_4) 和镁铁矿 (MgFe_2O_4) 的克分子分数。式中

$$\Delta\mu_{\text{Capx}}^\circ = \mu_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^\circ - \mu_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}^\circ$$

$$\Delta\mu_{\text{Mt}}^\circ = \mu_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}^\circ - \mu_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}^\circ$$

因磁铁矿为理想结晶溶液,故

$$\Delta\mu_{\text{Mt}}^\circ = X_{\text{Mt}}^{\text{FeFe}_2\text{O}_4} \Delta F_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}^\circ + X_{\text{Mt}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4} \Delta F_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}^\circ - \Delta F_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}^\circ \quad (22)$$

式中 $\Delta F_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}^\circ$ 、 $\Delta F_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}^\circ$ (标准自由能) 可从热力学手册中查到,其分别为 -243094 卡/克分子和 -315113 卡/克分子。而单斜辉石为非理想溶液,且热力学手册中也查不到 $\Delta F_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}^\circ$ 的数据。这里我们依 S. K. Saxena^[2] 引用的关于钙辉石中温度与 $-RT \ln K$ ($=\Delta F^\circ$) 的实验数据,用最小二乘法得到下列关系

$$\Delta\mu_{\text{Capx}}^\circ = -3474 + 5.312T \quad (23)$$

式(21)、(22)和(23)就用于计算平衡温度。实际计算时仍按 $W_{\text{Ml}}^{\text{Fe-Mg}} = 0$ 和 $W_{\text{Ml}}^{\text{Fe-Mg}} \neq 0$ 两种方案分别进行。

磁铁矿结晶溶液中磁铁矿 (FeFe_2O_4) 和镁铁矿 (MgFe_2O_4) 克分子分数的计算: 先由分析数据算得 FeO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 、 MgO 的分子数,再按 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{FeO}$ 将上述氧化物配成端元矿物,取 MgFe_2O_4 与 FeFe_2O_4 分子数之和为1,则其各自所占的比例即为其克分子分数。算得的磁铁矿结晶溶液中的 $X_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}$ 和 $X_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$ 列入表 4。

表 4 磁铁矿、镁铁矿的克分子分数

样 号	$X_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}$	$X_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$
M 325	0.921	0.097
M 003	0.861	0.139
M 323	0.947	0.053
M 310	0.832	0.168
M 313	0.955	0.045
M 309	0.938	0.062
M 315	0.950	0.050

三、结果和讨论

现将温度的计算结果列入表 5。四次方程有四个解,二次方程有两个解,这里只取合理的解(例如 1500°C 以下,非负值)。

由计算结果可见,按辉石中 M1 上为理想混合和非理想混合分别计算时,算得的结果差别很大,且按理想混合算得的透辉石-斜顽辉石和透辉石-磁铁矿的平衡温度很不一致,

表 5 算得的平衡温度

样 号	岩 性	温 度 (°C)			
		透辉石-斜顽辉石平衡		透辉石-磁铁矿平衡	
		$W_{M1}^{Fe-Mg} \approx 0$	$W_{M1}^{Fe-Mg} = 0$	$W_{M1}^{Fe-Mg} \approx 0$	$W_{M1}^{Fe-Mg} = 0$
M 002	中细粒黑云母辉石岩	508	822		
M 003	细粒辉石岩	448	875	483	834
M 309	细粒辉石岩	452	833	452	299
M 310	磁铁磷灰石岩	175, 734	206, 598	1131	1084
M 313	粗粒黑云母辉石岩	440	804	365	193
M 315	磷灰石岩			389	219
M 316	似伟晶状正长黑云辉石岩	490	822		
M 317	似伟晶状正长黑云辉石岩	408	851		
M 323	细粒辉石岩	444	770	407	249
M 325	中细粒黑云母辉石岩	524	836	535	397
M 331	细粒辉石岩	351	860		

而按非理想混合算得的结果却基本一致。根据 Buddington 关于磁铁矿中 TiO_2 含量与温度的关系,该处的磁铁矿平衡温度应在 $400-600^{\circ}C$ 之间,再考虑到磷灰石的爆裂温度,认为按 M1 上为非理想混合算得的结果可能更接近于实际平衡温度。

样品 M310 透辉石-斜顽辉石有两个平衡温度数据,只从温度本身看,两者均合理,无法判断那个数值更接近实际平衡温度。该样品对透辉石-磁铁矿平衡,得到的温度数据过高。由图 2 和图 3 可见,这个样品远离平衡线,说明其中透辉石与磁铁矿不平衡,因此,不能用于平衡计算,所得数据不代表平衡温度。样品 M 003 也属同样情况。

此外,这里计算的温度数值只有相对的意义,或者说只是大致地指出了平衡温度的范围。因为用于计算的热力学模型本身在很大程度上还是定性的,特别是由于计算结点配分的主观性,以及未考虑矿物中其他元素对平衡温度的影响,再加上矿物化学分析数据难免的误差,都会使计算结果与实际平衡温度有偏离。但可以认为,上述因素对各样品计算结果的影响应是大致相同的。因此所得的温度数值仍可用为各样品中矿物平衡温度的相对比较。

四、地质意义

矿物组合的平衡温度,是指当某一地球化学作用时此矿物组合形成或稳定存在的温度。若此组合是岩石的主要组合,则它的平衡温度就可代表此岩石形成或稳定存在的温度。我们所得的结果,可分别反映了岩浆结晶和交代作用的温度。

如果将计算结果标在图 1 上,则平衡温度总的趋势是剖面中心温度低,向上和向下温度增高。从岩性上看,交代作用较弱者,温度较高,如 M 002, M 325。这可能代表着岩浆早期结晶作用的温度。剖面中心的岩石,颗粒粗大,交代反应进行得较完全,如 M 317、M 313,它们的平衡温度均较低,这可能代表着交代反应结束时的温度。但 M 316 和 M 317 岩性相同,而温度却不同,这可能与此种岩石结构和成分的不均匀性有关。例如,与 M 316 相比,样品 M 317 处黑云母增多,云母片增大,磷灰石团块增多,显然它们的温度

条件也将不同。样品 M 313 两种方法得到的温度差别较大,这也可能与它的不均匀交代结构有关。样品 M 331 温度较低,可能是受其上覆正长岩的影响。

个别样品虽温度数值有所起伏,但向剖面中心温度渐渐降低的规律还是明显的。温度数值的这种空间分布,恰恰反应着从岩浆体边部的早期结晶作用到晚期中心部分发育着交代反应的演化特点。

其次,算得的磷灰石岩的温度最低,它与 M 317 的平衡温度相当。在温度的高低顺序上,磷灰石岩列于交代反应进行得较完全的岩石之后,而且凡因交代作用使磷灰石富集的岩石,如 M 313,平衡温度均较低。如果这可作为分析磷灰石岩成因的直接材料的话,那么可以认为磷灰石岩在成因上与岩浆后期交代作用有密切关系。

至于磁铁磷灰石岩,因未取得有用的数据,还有待进一步工作。

总之,计算结果与爆裂温度基本一致,发现从岩体边部到中心部分存在温度梯度。总的看来,此矿床含矿岩石的平衡温度不会很高,似不能与国外某些层状岩体(如 Bushveld, 900—950℃^[2])相比较。

参 考 文 献

- [1] Saxena, S. K., 1973, Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. New York.
- [2] Saxena, S. K., 1976, Two-Pyroxene geothermometer: A model with an approximate solution. Amer. Miner., V. 61.
- [3] Saxena, S. K. and Nebru, C. E., 1975, Enstatite-Diopside solvus and geothermometer. Contr. Miner. Petrol., 49.

THE CALCULATION OF EQUILIBRIUM TEMPERATURES OF THE ORE-BEARING ROCKS OF THE Fe-P ORE DEPOSITS IN FANSHAN, HEBEI, AND ITS GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

Jiang Peimo

(Department of geology, Beijing University)

Abstract

The equilibrium temperatures of diopside-clinoenstatite and diopside-magnetite in the different igneous rock zones of Fe-P deposits in Fan-Shan, Hopei have been calculated by thermodynamic methods. The calculated temperatures coincide with the decrepitative temperatures of apatite, which are determined by decrepitation of fluid inclusions. Although the calculated temperatures of the rock zones show a small divergence in a few cases, the results of these studies indicate, on the whole, that the equilibrium temperature of apatite rock is the lowest, while that of the overlying and underlying zones increase gradually.