地 质 学 报
1984 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 1 期

海南红帘石稳定场研究

彭明生 郑楚生
（中南矿冶学院） （中国科学院地球化学研究所）

红帘石、绿帘石、斜黝帘石属等构造矿物，空间群 $P2_1/m$，$Z=2$，在绿帘石或斜黝帘石构造中，Mn^{3+} 取代 Fe^{3+} 或 Al 的部分占位者，则为红帘石，但 Mn^{3+} 离子就其电子构型 $3d^4$ 来看，是不稳定的，它易氧化成 Mn^{4+} ($3d^3$) 离子，也易还原成 Mn^{2+} ($3d^5$) 离子。从海南红帘石成因研究[1]一文，可知本区红帘石有三种不同成因的稳定场。该文指出了红帘石稳定的主要控制因素是碱性条件下的高氧逸度，并定性地阐明了它形成的温度和压力范围变化较宽。本文将通过热力学和晶体场理论计算，定量地分析红帘石稳定场的热力学条件。

一、红帘石稳定场的热力学条件

工作区主要发育一套低级变质岩系。经研究，岩石中可分出主要矿物共生组合共 8 组，8 组矿物共生组合与化学成分的特点，表示于作者所编制的 ACF 相图（图 1）中。唯其中 (2) 组合（透辉石＋透闪石＋石英＋钾长石）出现于 A'KF 相图中，ACF 图中未予表示。图中每一个组合代表一个亚相。图 1 中，红帘石稳定场受到化学成分控制，但它存在的范围较宽，在 4 个亚相中 (3、6、7、8) 均出现红帘石。

我们以海南区域变质岩作为研究主要对象，并将红帘石的稳定场看成为封闭体系，根据热力学计算原理，计算了红帘石的热力学常数为：

$$\Delta H_f^0 = -1469.58 \text{ 千卡/摩尔;}$$

$$\Delta G_f^0 = -1402.58 \text{ 千卡/摩尔;}$$

$$S_{298}^0 = 78 \text{ 千卡/摩尔·度}$$[2]。

（一）区域变质作用形成的红帘石

本区区域变质的红帘石，产于变质粉砂岩、板岩、千枚岩和贫铁矿中，而且在晶体中又常含有许多铁、碳等杂质包裹物（图 2）。说明含红帘石的变质岩系是由含铁、锰的泥质岩演变而来的。原生矿物为粘土、碳酸盐及氧化铁等。因此，红帘石形成的反应方程应为：

$$1.11\,Al_2SiO_3(OH)_4 + 2CaCO_3 + 0.39MnCO_3 + 0.69FeO + 1.2O_2$$
$$\rightleftharpoons Ca_2(Al,Fe,Mn)_3[Si_3O_{12}](OH) + 2.39\,CO_2 + 1.72H_2O + 0.33SiO_2\text{。}$$

由热力学公式可以推导出自由焓 ΔG_T^0 与温度 T 的关系，也可求出平衡常数 K_P 与温度 T、压力 P 的关系如下：

$$\Delta G_T^0 = -91380 - 55.86\,T\ (\text{卡});$$

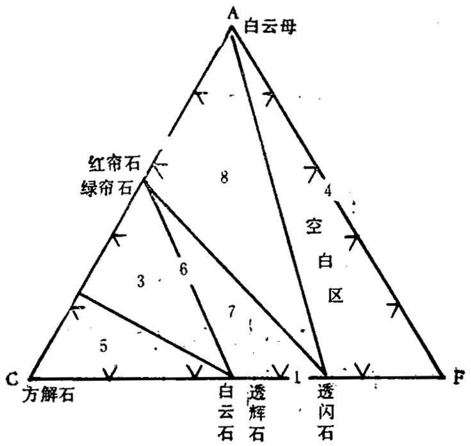

图 1 绿片岩相红帘石-透辉石亚相的 ACF 相图（含 SiO_2 过剩）

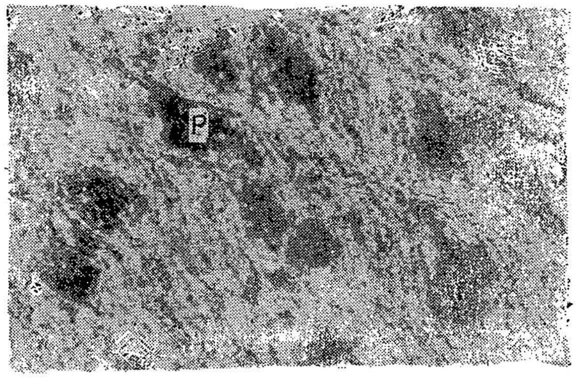

图 2 变质粉砂岩中红帘石（P）含碳、铁质包体（标本 HP. 79；平行偏光×80）

$$\lg K_P = \frac{19970}{T} + 12.21;$$

$$\lg P = \frac{\lg K_P + 0.9}{2.9}$$

由上述关系可求出不同温度条件下的 ΔG_T^0、K_P 和 P.

热变质作用形成的红帘石，常与白云母、透辉石和钙铁榴石等共生。这些共生矿物与红帘石是处在同一体系中反应形成的，因而它们的热力学条件可以认为是基本相同的，我们用与红帘石类似的方法计算这些矿物的 ΔG_T^0、K_P、P 值。

1. 白云母

$$1.5\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 0.5K_2O \rightleftharpoons KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H_2O$$

$$\Delta G_T^0 = 45150 - 18.35\ T\ (\text{卡})$$

$$\lg K_P = \frac{9866.7}{T} - 4.01$$

$$\lg P_{H_2O} = \frac{\lg K_P}{2}$$

2. 透辉石

$$CaCO_3 + MgCO_3 + 2SiO_2 \rightleftharpoons CaMgSi_2O_6 + 2CO_2\uparrow$$

$$\Delta G_T^0 = 19400 - 78.5\ T\ (\text{卡});$$

$$\lg K_P = \frac{4239.5}{T} - 17.15;$$

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\lg K_P}{2}。$$

3. 钙铁榴石

$$0.5\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3\ CaCO_3 + FeO + SiO_2 + 0.25\ O_2$$

$$\rightleftharpoons Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_2 + H_2O + 3\ CO_2\uparrow$$

$$\Delta G_T^0 = 32230 - 113.45\ T\ (\text{卡}),$$

$$\lg K_P = \frac{7043.2}{T} - 24.79;$$

$$\lg P = \frac{\lg K_P + 0.8}{3.75}。$$

根据上述计算的结果，可以看出热变质作用形成的红帘石与共生矿物之间的物理化学条件的关系。$\Delta G\text{-}T$ 图(图 3) 表明，在一个大气压的条件下，随着温度的升高，曲线 A 的 ΔG 值越负，说明红帘石越稳定，而且从低温到高温都能形成。而 $\lg P\text{-}T$ 图 (图 4) 中的 A 曲线表明，红帘石稳定场的温度和压力范围比白云母、透辉石和钙铁榴石者都宽，这就说明了红帘石从浅变质到较深变质岩系中都能稳定存在的原因。根据都城秋穗的变质相系划分[3]，本区变质红帘石属绿色片岩相低压型相系，温度范围 300°—600℃，压力范围 1—5 kb±。这个结果与包裹体测温基本一致[4]。

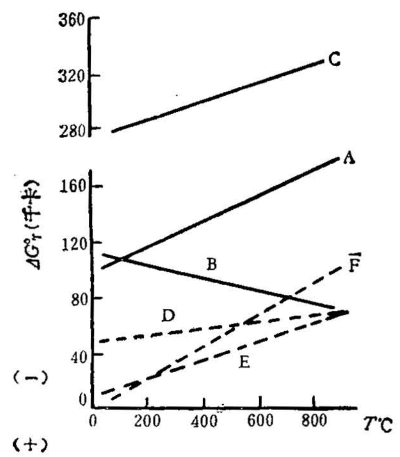

图 3　红帘石及其共生矿物的 $\Delta G^0_T\text{-}T$ 图

(A，B 和 C 分别表示、热变质作用、交代作用和热液作用形成的红帘石。D-白云母，E-透辉石，F-钙铁榴石)

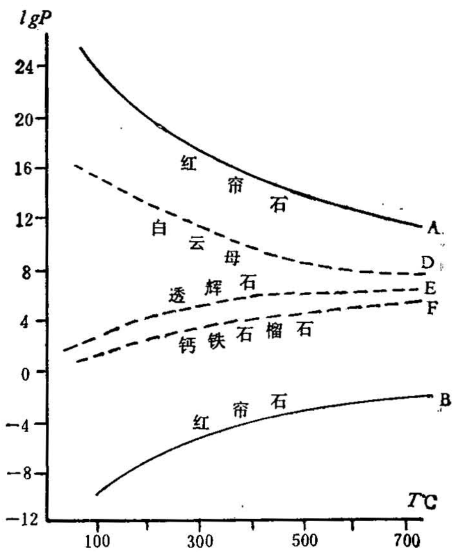

图 4　红帘石与共生矿物的 $\lg P\text{-}T$ 图

(图内未列出曲线 C)

(二) 交代作用形成的红帘石

矽卡岩中，常见红帘石交代钙铁榴石、透辉石和绿帘石的现象 (图 5)。因此，这种红帘石的形成反应式可列为：

$$5.3Ca_3(Al, Fe)_2[SiO_4]_3 + 8Mg^{2+} + 1.56Mn^{2+} + 12SiO_2 + 2H_2O + 5.2O_2$$
$$\rightleftharpoons 4Ca_2(Al, Fe, Mn)_3[Si_3O_{12}](OH) + 8CaMgSi_2O_6。$$

按上式反应形成 1 克分子的红帘石时，热力学性质相关式为：

$$\Delta G^0_T = -128738 + 50.06\,T\ (卡);$$

$$\lg K_P = \frac{28133.3}{T} - 10.94;$$

$$\lg P = \frac{1.85 - \lg K_P}{7.2}。$$

（三）热液作用形成的红帘石

热液充填型红帘石常与石英、方解石、重晶石和硬石膏等共生，这种红帘石较前二种的自形程度高，常具{001}的解理和(100)双晶(图6)。晶体干净而不含杂质，并可见含有细小气液包裹体。这种红帘石有时并呈微小圆粒状作为固体包裹体散布于共生矿物中(图7)。其共生石英中的气-液包裹体的均一化温度为195℃（王卿铎 测）。说明这种红帘石是最晚形成的，此种红帘石稳定场在国内外尚未见报道，具有其独特之处。其离子反应方程为：

$$2Ca^{2+} + 0.39Mn^{2+} + 1.92Al^{3+} + 0.69Fe^{3+} + 3SiO_2 + 0.5H_2O + 3.7O_2$$
$$\rightleftharpoons Ca_2(Al, Fe, Mn)_3[Si_3O_{12}](OH)$$

求得其 T、K_P、P 的关系式为：

$$\Delta G_T^0 = -258510 - 70.9\,T \text{（卡）};$$

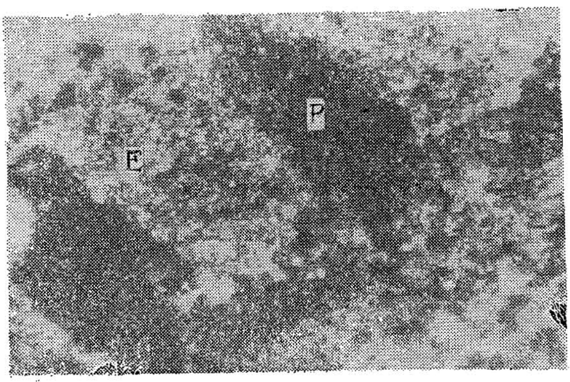

图5 红帘石(P)交代绿帘石(E)
(标本 HP. 27; 平行偏光×44)

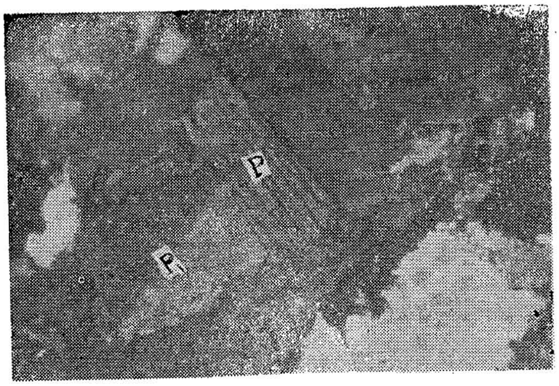

图6 热液脉中红帘石{001}解理(P)和双晶(P_1)
(标本 HP. 22; 正交偏光×44)

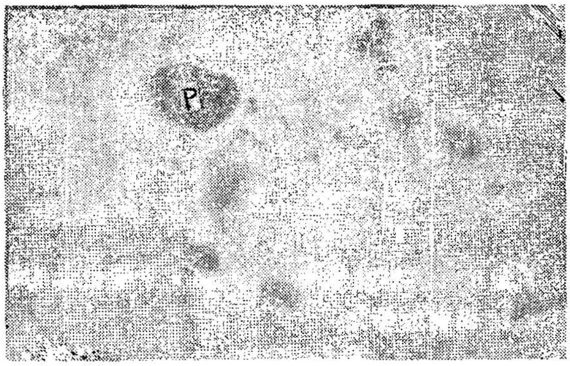

图 7　热液脉中红帘石（P）呈微细包体分布于石英脉中
（标本 HP. 22；平行偏光×400）

$$\lg K_P = \frac{56492.6}{T} + 15.5;$$

$$\lg P = \frac{0.68 - \lg K_P}{4.2}。$$

根据上述各式，可知交代作用和充填作用所形成的红帘石的平衡常数 K_P 都很大。这表明化学反应达到平衡时，物质的浓度与挥发分的压力都很低，反应物几乎全部用完。从图 3 的 B 曲线可知，压力的增高有利于红帘石的形成，但是，越向地壳深处，岩石的裂隙越不发育，不利于溶液和气体的搬运，反应平衡压力很低（＜1 大气压）。因此，从地表至较深处都有可能产生交代和充填型的红帘石。

二、红帘石稳定的晶体场条件

Mn^{3+} 离子（$3d^4$）为什么能够在红帘石结构中稳定下来，这与 Mn^{3+} 离子所处的晶体场特征有关。据伊藤（Ito，1954）[5] 和 Dollase（1969）[6] 等研究，在红帘石结构中，Al^{3+}，Fe^{3+}，Mn^{3+} 占据三个不等价的六次配位体 AlO_6、$AlO_4(OH)_2$ 和 $(Al, Fe, Mn)O_6$，分别标记为：$M(1)$、$M(2)$、$M(3)$，前二者为链内六次配位体，具 C_i 对称，后者为链外六次配位体，属 C_s 对称。红帘石置偏光显微镜下，可见强多色性，α = 黄色，β = 紫色，γ = 红色，吸收性公式 $\gamma > \beta > \alpha$. 经旋转台定向后置"显微偏振分光光度计"上测得红帘石在三个光学主轴方向上（γ、β、α）的电子吸收光谱（图 8），根据 Laporta 选律及 C_s 群跃迁的偏振依赖性，说明红帘石多色性的本质，同时可知 Mn^{3+} 离子进入红帘石结构 $M(3)$ 畸变配位体中，由此得到了红帘石在 $M(3)$ 占位的 Mn^{3+} 离子的轨道能级分裂和晶体场分裂参数 $\Delta = 13,580 cm^{-1}$ 和其晶体场稳定能（$CFSE$）= 40.5 千卡/摩尔[7]。

为了从理论上得到实验谱带的归属，我们根据量子矿物研究的基本理论之一——晶体场理论[8]，采用点电荷配位体对 d 电子的晶体场有效势公式：

$$V(\boldsymbol{\gamma}) = \sum_{i=1}^{N} V_i(\gamma_i, \theta_i, \varphi_i)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{a,b} \gamma_{ka}^{(b)} \gamma_i^k Z_{ka}^{(b)}(\theta_i, \varphi_i)$$

式中 $\boldsymbol{\gamma}$ 为电子的位置矢，V_i、θ_i，φ_i 为其球极坐标，Z_{ka} 为实球谐函数。γ_{ka}^b 为配位体坐标所决定的系数：

$$\gamma_{ka}^b = -\sum_i \frac{4\pi e q_i}{2k+1} \cdot \frac{1}{R_i^{k+1}} Z_{ka}^{(b)i}(\Theta_i, \Phi_i)$$

式中 R_i、Θ_i、Φ_i 为第 i 个配位体的球极坐标，q_i 为第 i 个配位体的等效电荷。

C_s 对称 Fd 电子的晶体场有效势为：

$$\begin{aligned} V(\boldsymbol{\gamma}) = & \gamma_{00}Z_{00} + [\gamma_{20}Z_{20}(\theta, \varphi) + A_{21}^c Z_{21}^c(\theta, \varphi) \\ & + \gamma_{22}^c Z_{22}(\theta, \varphi)]\gamma^2 + [\gamma_{40}Z_{40}(\theta, \varphi) \\ & + A_{41}^c Z_{41}^c(\theta, \varphi) + \gamma_{42}^c Z_{42}^c(\theta, \varphi) + A_{43}^c Z_{43}^c(\theta, \varphi)]\gamma^4 \end{aligned}$$

求出红帘石结构中 Mn^{3+} 在 C_s 对称下，d 电子的晶体场有效势和 d 电子轨道能级。算得红帘石中 Mn^{3+} 的晶体场稳定能也为 40.5 千卡/摩尔[9]。

另外，我们采用 Ballhausen (1954)[10] 利用径向积分求 d 轨道能量的方程，推得红帘石中 Mn^{3+} 离子在正交畸变八面体中 d 轨道能量公式：

$$\left.\begin{aligned} d_{z^2} &= -0.146\Delta x - 0.146\Delta y + 0.89\Delta z \\ d_{xy} &= 0.546\Delta x + 0.546\Delta y - 0.49\Delta z \\ d_{yz} &= -0.49\Delta x + 0.046\Delta y + 0.046\Delta z \\ d_{xz} &= 0.046\Delta x - 0.49\Delta y + 0.046\Delta z \\ d_{x^2-y^2} &= 0.046\Delta x + 0.046\Delta y - 0.49\Delta z \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

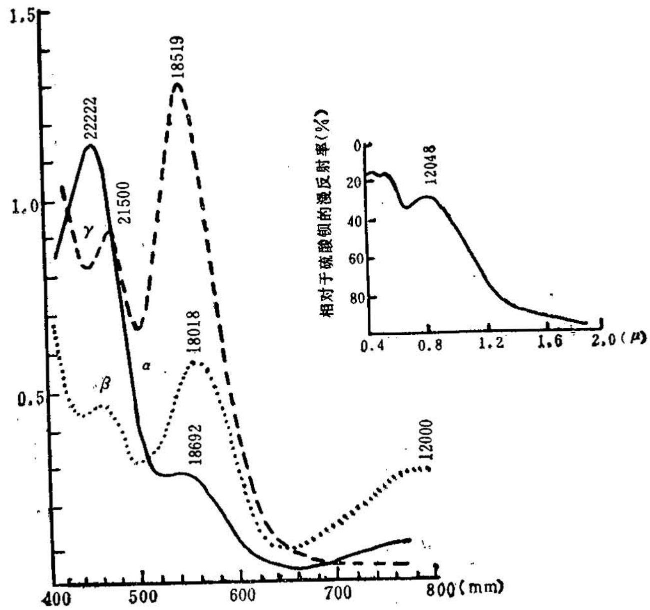

图 8 海南红帘石偏振吸收光谱图

其中

$$\Delta x = \sum_i \Delta_0 (R_0/R_i)^5 \cos^2\theta_i \qquad (2)$$

θ_i 是第 i 个金属——配位体矢量与 x 轴(或 y、z 轴)之间的夹角。

R_0——平均键长为 2.062 Å

R_i——$M(3)$—O 键长

Δ_0——正八面体的晶体场分裂参数 12,800 cm^{-1}

表 1　红帘石 $M(3)$ 的配位基与坐标轴的夹角表

θ_i 角(度) 配位基 / 坐标轴	0(8)	0(4)	0(1)	0(1)	0(2)	2(2)
x	90°	90°	43.55°	43.55°	49.60°	49.60°
y	90°	90°	48.04°	48.04°	45.10°	45.10°
z	1.3°	0°	76.7°	76.7°	86.3°	86.3°

根据红帘石结构的键长、键角的数据[6]计算了 $M(3)$ 配位基与坐标轴的夹角（见表 1），并根据图 5 和表中的数值及公式 (2) 可得：

$$\Delta x = 9,866\ \mathrm{cm^{-1}}$$

同理得

$$\Delta y = 11,274\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$\Delta z = 19,297\ \mathrm{cm^{-1}}$$

将这些数据代入上述的公式 (1) 即可求得 d 轨道的能级分裂值：

$$d_{z^2} = 14,087\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$d_{xy} = 2,087\ \mathrm{cm^{-1}}$$

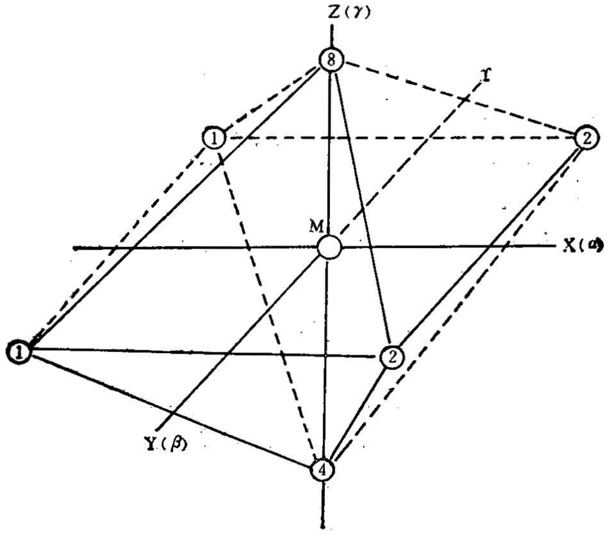

图 9　C_s 对称坐标系及原子位置

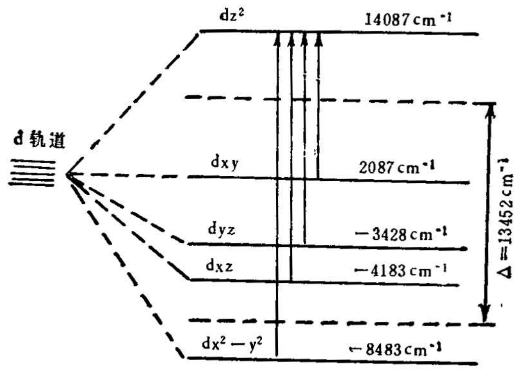

图10 红帘石 $M(3)$ 位置中 Mn^{3+} 离子能级图

$$d_{yz} = -3,428\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$d_{xz} = -4,183\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$d_{x^2-y^2} = -8,483\ \mathrm{cm}^{-1}$$

由能级图（图 6）可求得晶体场分裂参数 $\Delta = 13,452\ \mathrm{cm}^{-1}$ 及晶体场稳定能 39.7 千卡/摩尔。其中 17 千卡/摩尔的稳定能是 Jahu-Teller 效应引起的附加稳定能。通过不同计算所得的红帘石 $M(3)$ 占位的 Mn^{3+} 离子的晶体场分裂参数和晶体场稳定能值，以及实验谱带的归属，列于表 2。

表 2 两种理论计算结果和实验谱带的归属

两种计算结果		偏振性	实验谱带			
能量 (cm⁻¹) I	能量 (cm⁻¹) II		能量 (cm⁻¹) 本文	能量 (cm⁻¹) Burns[11]	偏振性	归属
22,518	22,743	α,β	22,222	22,000	$\alpha>\beta$	$x^2-y^2\longrightarrow z^2$
18,401	18,443	γ	18,519	18,250	$\gamma\gg\beta>\alpha$	$xz\longrightarrow z^2$
17,676	17,206	β	18,018 18,692	17,750 18,500		$yz\longrightarrow z^2$
12,301	12,623	β,α	12,000	12,000	$\beta\gg\alpha>\gamma$	$xy\longrightarrow z^2$
13,382	13,452		13,586	13,450		晶体场分裂参数 Δ(cm⁻¹)
40.5	39.7		40.5	40.1		晶体场稳定能千卡/摩尔

I：晶体场理论计算值；II：根据 Ballhusen 求 d 轨道的能量方程。

三、红帘石中阳离子有序度

晶体场光谱和电子顺磁共振谱的研究表明，红帘石中 Mn 绝大多数以 Mn^{3+} 形式存在，Mn^{2+} 只占少量，且 Mn^{3+} 主要占位于 C_s 对称的畸变八面体 $M(3)$ 之中。而折光率的测量发现，斜黝帘石、绿帘石和红帘石系列的 $(Fe^{3+}+Mn^{3+})/(Al+Fe^{3+}+Mn^{3+})$ 比值在 33% 前后，与 γ 之间有二种不同的线性关系。 > 33% 时，γ 增加更快而偏离了 < 33% 的线性关系。 海南红帘石中单位分子式含 Mn^{3+} 0.36—0.85，Fe^{3+} 0.85—0.39，

Fe^{3+}、Mn^{3+} 之和都大于 1，上述比值都 > 33%[7]。这就说明 Mn^{3+} 离子在红帘石中除占位于畸变的 $M(3)$ 之外，还应有少量占位于 C_i 点群的 $M(2)$ 之中。其占位顺序决定于配位多面体的畸变程度，畸变越厉害，获得的晶体场稳定能就越大，所以其占位的顺序为 $M(3) \geqslant M(2) \gg M(1)$。穆斯鲍尔谱的研究表明，红帘石与绿帘石一样，其中的 Fe^{3+} 离子主要都占位于畸变的 $M(3)$ 之中。由于绿帘石和红帘石中的 Fe^{3+} 处于高自旋态，晶体场稳定能为零，因此，Fe^{3+} 在红帘石结构中占位的顺序只决定于电荷的平衡和配位体的大小，其顺序为：$M(3) > M(1) > M(2)$。

四、结　　论

（一）红帘石稳定存在的温度、压力范围较宽，区域变质的红帘石随着温度升高和压力的降低，ΔG_T^0 越负，即有利于红帘石的形成。红帘石可以稳定于低变质相和高变质相中，除了物质成分之外，碱性介质条件下的高氧逸度对红帘石的形成起主要作用。

（二）当压力不变时，温度下降，ΔG_T^0 越负，也有利于红帘石的形成。因此，红帘石多存在于低温稳定场。海南红帘石稳定于绿片岩相及中-低温热液脉中。

（三）偏振吸收光谱测量和两种理论的计算（表 2），都说明 Mn^{3+} 进入红帘石结构中，可以获得 40 千卡/摩尔（±）的晶体场稳定能，其中由于 Mn^{3+} 离子进入 $M(3)$ 占位，产生了 Jahu-Teller 效应而获得的附加稳定能为 17 千卡/摩尔。这就说明了容易氧化、还原或歧化的 Mn^{3+} 离子能在红帘石结构中稳定下来的原因，也解释了在矽卡岩中红帘石交代绿帘石和石榴石的根本原因。

（四）由红帘石的光性和谱学性质研究[7]，说明红帘石结构中 Fe^{3+}、Mn^{3+} 的占位是有序的。Mn^{3+} 的占位顺序为 $M(3) \geqslant M(2) \gg M(1)$；$Fe^{3+}$ 的占位顺序为 $M(3) > M(1) > M(2)$。红帘石中阳离子的有序分配进一步说明其形成温度不高。这些与热力学计算和包裹体测温的结果一致。

本文曾得到 934 队和海南铁矿地测科的大力支持和帮助，特此致谢。

参　考　文　献

[1] 彭明生、郑楚生、许自图，1982，海南红帘石成因研究。矿物学报，2，93—98 页。
[2] 彭明生，1981，含氧酸盐矿物的标准熵值计算。中南矿冶学院学报，2，69—78 页。
[3] 都城秋穗，1972，变质作用和变质带。周云生译，301—319 页，地质出版社。
[4] 喻茨玫、卢焕章：1980。包裹体研究与石碌铁矿成因探讨。地球化学，4，356—367 页。
[5] Ito, J. et al., 1954, on the structure of epicote. Acta. Cryst. 7, pp. 54—59.
[6] Dollase, W. A., 1969, Crystal structure and cation ordering of piemonite. Amer. Miner. pp. 710—717.
[7] 彭明生、郑楚生、许自图，1981，红帘石的光性和谱学研究。矿物学报，3，138—144 页。
[8] 彭明生、郑楚生，1980，量子矿物学。中南矿冶学院学报，2，110—117 页。
[9] 许自图、郑楚生、彭明生；1982，红帘石中 Mn^{3+} 的晶体场理论计算。科学通报(英)，11，1199—1203 页。
[10] Ballhausen, C. J., 1954, Kgl. Damske videnskab. selskab Mat. Fys. Medd. 29, pp. 3—18.
[11] Burns, R. G. and Strens, R. G. J., 1967, structural interpretation of the polarized absorption spectra of Al-Fe-Mn-Cr epidotes. Min. Mag. 36, pp. 204—226.

STUDY OF STABILITY FIELD OF PIEMONTITE IN HAINAN ISLAND, GUANGDONG PROVINCE

Peng Mingsheng* and Zheng Chusheng**

Abstract

This paper deals with the stability field of piemontite in Hainan Island, Guangdong province based on the thermodynamic and crystal field conditions as well as the degree of cation ordering. It elaborates on the basic causes of the stability of Mn^{3+} ion in the structure of piemontite and indicates quantitatively that piemontite was formed under a wider range of temperature and pressure. The main factor controlling the stability field of piemontite is high oxygen fugacity in the alkaline conditions and the amount of the crystal field stabilization energy. The distribution of cation ordering in the piemontite structure shows that lower temperature is more favorable to the formation of stability field of piemontite.