

熔体结构与酸性熔岩的某些特征

周金诚

(南京大学地质系)

主题词: 熔体结构; 流动构造; 熔结凝灰岩

提 要: 在流纹质岩浆中, 存在两种不混溶的熔体, 一种熔体富 SiO_2 贫 FeO , 另一种则相反。从熔体结构的角度看, 前一种熔体富桥氧, 后者则富自由氧。水的解聚作用可以改变流纹质岩浆的结构, 即降低它的聚合程度, 因此, 含水流纹岩浆的粘度低于玄武岩浆的粘度, 从而使流纹岩中流纹构造发育。

实际工作中应避免混淆流纹岩与酸性熔结凝灰岩。

“熔结火山碎屑岩”及其“灰流”成因已是被广泛接受的概念。但在具体研究中因对“熔结”及其表现形式的理解不同, 在给岩石定名时往往出现各执一端, 不相一致以至把熔结火山碎屑岩扩大化的现象。

例如, 熔结火山碎屑岩中经常含有浆屑, 但却不能见了露头和薄片中有浆屑存在, 就把岩石定名为熔结火山碎屑岩。有时在火山口附近(例如浙江桐庐中岭岗)的集块岩的胶结物中有大量浆屑和很多丝毫没有变形的刚性玻屑存在, 没有出现“熔结”的任何迹象, 这种岩石只能认为是含浆屑的集块岩, 而不是熔结集块岩。

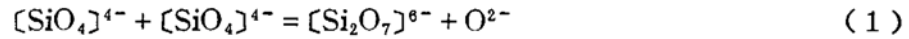
有时大量浆屑会在熔岩中出现, 这种岩石只能认为是泡沫熔岩, 也不是熔结火山碎屑岩。

另外一种岩石, 如照片1所示, 其化学成分是流纹质的, 斑晶和晶屑主要有高温石英, 低透长石, 更中长石和黑云母。基质为玻璃质。基质中“涡流”状条带(镜下无色, 照片中白色)蜿蜒曲折, 围绕斑晶分布。在这些条带中并不含有斑晶。在这些“涡流”状条带和斑晶的周围有不连续的“流状”细纹出现。这些“涡流”状条带和“流状”细纹与周围黑色玻璃质的区别是含磁铁矿“质点”很少, 结晶程度高。正交镜下看, 在条带的边缘石英(和少量长石)呈梳状排列, 在条带的中心石英结晶成粒状。有时这种“涡流状”条带会被认为是“浆屑”, 这些不连续的流状细纹会被看成为“塑变玻屑”, 因而整个岩石被定为“流纹质熔结凝灰岩”。如果仔细观察, 这种“涡流状”条带并不能简单地认为是浆屑, 因为即使是熔结凝灰岩, 成岩时那些标准的处于塑性状态的浆屑也不可能具有这样良好的“流动”特性。这些“流状”细纹与“塑变玻屑”有本质区别。这些条带和细纹实质上是流动中的酸性熔岩里成分不同的部分留下的流动标志。所以不能把“熔岩”看成“熔结凝灰岩”。

该文并不想又回到熔结凝灰岩成因的“砂流说”和“熔岩说”的讨论上, 而只是想表明一点: 不能把熔岩定为熔结凝灰岩, 不能把熔结凝灰岩扩大化; 在深入了解熔结凝灰岩形成机理的同时, 也应该深入了解酸性岩浆的特性, 只有深入了解酸性岩浆的物理特性, 才能从本质上掌握有关熔岩和同成分熔结凝灰岩在外表特征上的区别。

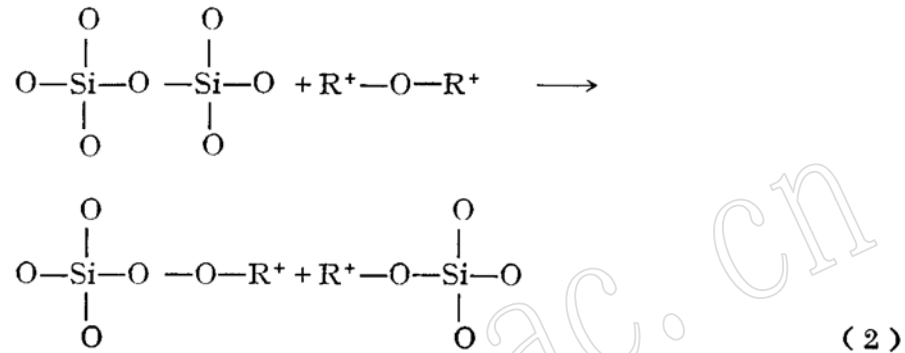
熔体的各种物理特性是受熔体结构制约的,硅酸盐熔体亦不例外。

硅酸盐熔体实质上是不同的硅氧(包括铝氧、钛氧、铁氧)结构单位(络阴离子)构成的“聚合体”。硅酸盐熔体中基本结构单位是“单聚体” $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，“二聚体” $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ，链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ ，层 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ ，三维网络 $[\text{SiO}_2]$ 等。互熔体的化学成分一定，在一定的温度、压力范围内，“聚合体”间会发生一定的反应，如：

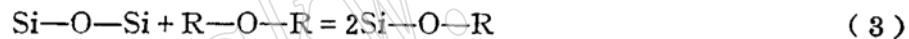


从而不同的结构单位在熔体中平衡共存，使这种熔体具有特定的结构。

一种二元硅酸盐熔体的形成可视为氧化硅液体和一种金属氧化物(这里以一价金属氧化物为例)液体间的相互反应：



如从氧的类型看，这种反应可以表达为：



这里， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 中的氧称为“桥氧”， $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 中的氧称“自由氧”， $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 中的氧称为“非桥氧”。(3)式可简单地表达为：



反应平衡时，有平衡常数

$$K = \frac{(\text{O}^-)^2}{(\text{O}_0)(\text{O}^{2-})} \quad (5)$$

括号里表达的是各种氧的活度。

对温度、压力、成分一定的硅酸盐熔体来说，当(4)式表达的反应平衡时，该体系自由能最低， $\Delta G = \Delta \bar{H} - T \Delta S = -\left(\frac{\text{O}^-}{2}\right)RT \ln K^{(1)}$ (6)

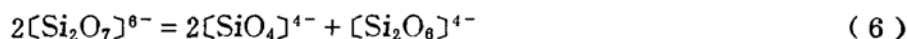
(6)式说明，如熔体中包含的非桥氧多，这种熔体的自由能就低，因而熔体也较稳定。

硅酸盐熔体中各个结构单位中的硅氧四面体是由“桥氧”相连接的。“桥氧”在熔体中占的比例越大(K值越小)，硅氧四面体连接越大的络阴离子的可能性越大，硅酸盐熔体的聚合程度就越高。如“非桥氧”在熔体中所占比例越大(K值越大)，硅氧四面体连接成大的络阴离子的可能性越小，硅酸盐熔体的聚合程度越低。硅酸盐熔体的结构经常用“非桥氧”在熔体中的比例来表征。该比例表现为 NBO/Si ，即用每个四配位的Si占有的“非桥氧”的数目来表达*。在单聚体构成的熔体熔体中 $\text{NBO}/\text{Si} = 4$ ，在具三维网络结构的熔体中 NBO/Si

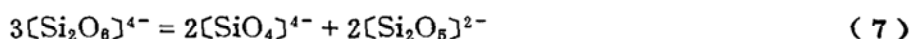
* 有时四配位阳离子中除了 Si^{4+} 外还有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 或 T^{4+} ，这时用 NBO/T 代替 NBO/Si ，这里T代表所有进入四配位的阳离子。

处于4和0之间。实验证明,在MO-SiO₂、M₂O-SiO₂系统(M=Li, Na, K, Mg, Ca, Si和Pb等)的硅酸盐熔体中,可以根据NBO/Si的大小分出三个结构区^[2],在每个结构区里,有三种结构单位平衡共存:

$$\text{NBO/Si} = 4 - 2.1 \text{ 时:}$$



$$\text{NBO/Si} = 2.1 - 1 \text{ 时:}$$



$$\text{NBO/Si} = 1.0 - 0.05 \text{ 时:}$$

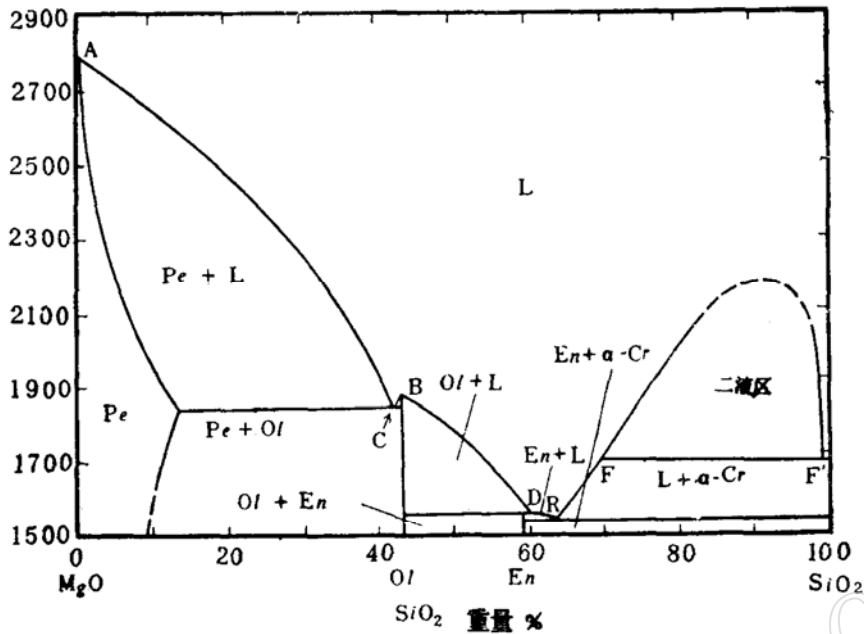


酸度较苦橄岩和橄榄玄武岩岩浆大的天然岩浆位于(8)表达的构造区内;拉斑玄武岩浆NBO/Si=0.6-0.8;安山质岩浆NBO/Si大约0.3;花岗质岩浆NBO/Si等于或小于0.1。

通过反应(2)形成的二元硅酸盐熔体有一个重要的特性,在富含SiO₂的情况下,构成该二元硅酸盐熔体的两组分在液相中并不完全互溶,即具“不混溶性”。现在用MgO-SiO₂二元系相图来说明这个问题。在该体系中,当组分SiO₂<65%时,液相线以上的熔体是均匀的。当熔体温度降到液相线上时,会有方镁石、镁橄榄石或顽火辉石析出。但当熔体中SiO₂>70%时,在温度下降还未到液相线前,熔体首先被分成不混溶的两部分,相图上出现了“二液区”。这种“二液区”表明的“液体不混溶性”在硅酸盐系统中相当普遍,不仅在上述MgO-SiO₂系统中出现,而且在FeO-SiO₂、CaO-SiO₂、SrO-SiO₂、MnO-SiO₂、CoO-SiO₂、NiO-SiO₂、ZnO-SiO₂、Cr₂O₃-SiO₂、TiO₂-SiO₂等二元系统中出现^[3],不仅在二元系统中出现,在三元系统中也出现,不仅在实验室的人工硅酸盐系统中出现,而且在天然岩浆形成的矿物、岩石、矿床中也有“记载”。普遍特点是“不混溶”现象出现在体系中富含SiO₂的部分,出现在温度下降的情况下,这是由硅酸盐熔体本身的结构特征所决定的。

图1二元系统左边部分富MgO、贫SiO₂的熔体中,大量的自由氧与桥氧结合生成大量的非桥氧,熔体的聚合程度低,熔体中共存的络阴离子小(如为单聚体、链等)。大量的Mg²⁺与大量的非桥氧在熔体中作随机无序分布。从方程(6)知道,这种非桥氧多的体系自由能低,因而是稳定的。任何一个Mg²⁺离子总是能获得足够的非桥氧构成配位多面体。当熔体的温度降到液相线上,就有相应结构的矿物结晶出来。但在图的右边部分,在富氧化硅的熔体中,桥氧多,非桥氧少,因而聚合程度高,熔体中大的络阴离子多。在高温时,熔体中少量的非桥氧量随机分布,Mg²⁺离子很难获得需要的非桥氧构成配位多面体,这些缺乏非桥氧屏蔽的阳离子很难不受其他阳离子的影响。温度稍降时,在这种熔体中形成了一些以非桥氧为主的局部有序区,它们与以桥氧为主的局部有序区相混和,这两种局部有序区之间存在着界面和界面能。与每个非桥氧围绕Mg²⁺分布的理想熔体比较,这种熔体具有较大自由能,因而是稳定的。在温度进一步下降以后,这些结构不同的局部有序区分别并入两种不同的液相,从而减少了这些有序区的界面面积,减少了界面能,熔体的自由能降低,熔体趋于稳定,这样就形成了一对不混溶液体^[4],其中一种液体富含金属离子和非桥氧,另一种液体富含硅和桥氧。

在硅酸盐熔体中能否形成不混溶区以及不混溶区的范围和特性在很大程度上决定于所加入的金属氧化物的阳离子电离势的大小。当阳离子的电离势(Z/r =正离子电荷/离子半径)

图1 MgO-SiO₂ 系统相图Fig.1 Phase diagram of the system MgO-SiO₂

L—液体; Pe—方镁石; Ol—镁橄榄石; En—顽火辉石; α-Cr—α-方石英

越大时, 熔体不混溶的倾向越大。如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的电离势大, 就容易导致熔体不混溶。 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 等电离势小不容易导致熔体不混溶。当 Fe^{2+} 这种电离势较大的阳离子进入熔体后, 熔体的不混溶区会扩展到很大。据电离势 (Si 为 $787\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Fe 为 $761\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 可以看出, 自由氧键 $\text{Fe}-\text{O}$ 和桥氧键 $\text{Si}-\text{O}$ 的键强相当接近, 这两种氧不可能结合形成非桥氧, 因而这种熔体几乎不含非桥氧, 远不如包含非桥氧的熔体那么稳定。在这样的熔体中包含自由氧的局部有序区和桥键的局部有序区⁽¹⁾。在温度下降, 体系自由能降低过程中, 这两种氧的局部有序区相对集中, 即形成两种不混溶的液体, 其中一种液体富含 Fe^{2+} 和自由氧, 一种液体富含 Si^{4+} 和桥氧。

天然流纹质岩浆是一种富含 SiO_2 的硅酸盐熔体, 其中主要氧化物除了 SiO_2 外还有 Al_2O_3 、 $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 和 K_2O 。从前面叙述的内容来看, 流纹质岩浆在温度下降时应该产生不混溶现象。有关实验已证明了这一点⁽⁵⁾。图2为 $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的相图。沿图的 SiO_2-FeO 边靠近 SiO_2 一端存在着一个较宽的不混溶区。在 1150°C 时的不混溶结果如图3所示。该图是实验产物的薄片素描。富 FeO 液体的黑色小球和富 SiO_2 液体的无色基质相间排列构成条带, 是不混溶的两种液体分离集中的证据。虽然上述实验中用的是铂样品管而不是铁样品管, 因而氧逸度可能偏高, 但对说明喷出岩浆中的不混溶现象或许是合适的。虽然试样的初始成分含 FeO 高(达30%), 但含 FeO 富 SiO_2 的硅酸盐熔体在 $1100-1200^\circ\text{C}$ 温度下的不混溶可以产生一种类似于天然流纹岩基质中的流动条带, 这已为实验产物所证实。

现在再来观察照片1的薄片就会对无色“涡流状”条带、“流状”细纹和玻璃基质中磁铁矿颗粒的不同分布获得更深刻的印象。玻璃基质中磁铁矿颗粒粒径为 0.001mm 左右, 磁铁矿颗粒的间隔在 0.003mm 左右, 就是这些大量的细而密的磁铁矿颗粒使玻璃基质在单偏光下呈黑色, 使手标本呈“黑曜岩状”。但在“涡流状”条带和“流状”细纹中只含很少磁铁矿,

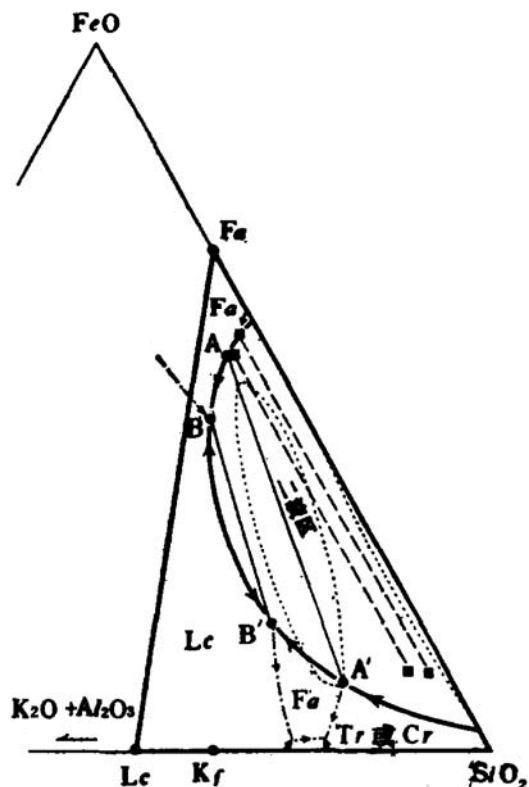


图 2 投影在白榴石—铁橄榄石—SiO₂ 平面上的在真空中的 K₂O—FeO—Al₂O₃—SiO₂ 系统相图
 Fig 2 Phase diagram in the system K₂O—FeO—Al₂O₃—SiO₂ in vacua, projected on the plane leucite-fayalite-SiO₂

氧逸度由 Mo—MoO₂ 缓冲；Fa—铁橄榄石；Lc—白榴石；Tr—磷石英；Cr—方石英；Kf—钾长石；点线表明以前发现的二液区；由—连接的口是 1550℃ 时成对液体的实例；在 A-A' (1150℃) 处，存在着铁橄榄石+磷石英+2 种液体。B-B' 是两液区的最低温度 (1130℃)
 (仿 Visser, W. & Koster Van Groos, A.E., 1976)

其主要组分是石英（和少量未分离的长石）。很显然，这种富 SiO₂ 少 FeO 的无色条带和细纹与多 FeO、少 SiO₂ 的玻璃基质在成分上是“共轭”、“成对”的。是硅酸盐熔体的不混溶机制形成了这两个部分。天然流纹岩基质

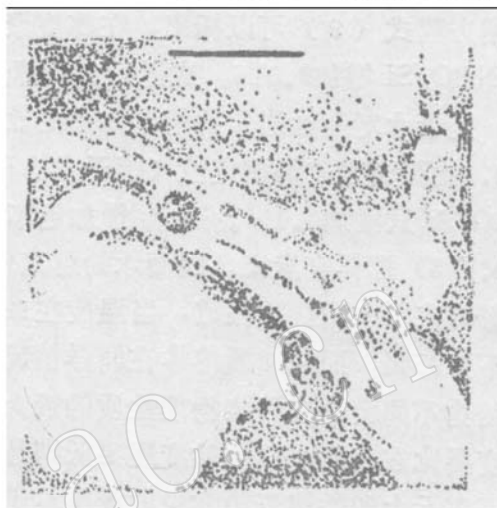


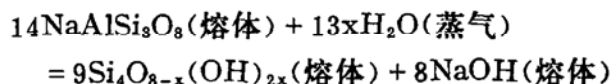
图 3 图 2 两液区中间部分在低温 (1150℃) 下实验产物的薄片素描
 Fig 3 The sketch of thin section of a typical run products at low temperature (1150℃) in the middle of the two liquid in Fig. 2

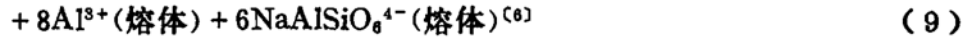
图中比例线段长 200μm。样品初始成分含 FeO 大约 30%，富 FeO 液体被富 SiO₂ 液体的无色基质包围。两者构成的条带是不混溶的分液标志
 (仿 Visser, W. & Koster Van Groos, A. E., 1976)

中因长英质组分和磁铁矿颗粒相对集中形成的流纹构造，也应该是这种“不混溶”机制的结果。

如果进一步观察，薄片中的“涡流状”条带和“流状”细纹表现出来的很好的流动特性还会产生这样的问题：一般认为流纹质岩浆粘度大，那么粘度大的酸性熔浆会有这么好的流动特性么？据研究，含一定量 H₂O 的流纹质岩浆的粘度比玄武岩浆的粘度还小。这又与熔体的结构有密切的关系。

从熔体结构的角度看，硅酸盐熔体的粘度随熔体的 NBO/Si 的增加而减小。在酸性岩浆中富含挥发分，挥发分中主要成分是水。水对高度聚合的酸性岩浆能起“解聚作用”。如用高度聚合的钠长石熔体代表酸性花岗质岩浆，在熔体中加入水后则有反应：





(9)

从9式可以看出: ①水的解聚作用破坏了聚合程度高的熔体的三维网络结构, 破坏了强的Si-O键和Al-O键, 有部分 Al^{3+} 不再参加三维网络的构成。② $\text{Si}_4\text{O}_8-x(\text{OH})_{2x}$ 为羟基化硅酸盐, 当 $X=2, 4, 6, 8$ 时, 该羟基化合物分别是层链、二聚体和单聚体这些结构单位, 因此水的解聚作用已使新形成的熔体聚合程度大幅度降低, 其中的络阴离子大为减少。③在新形成的无水结构单位 NaAlSiO_6 中非桥氧的比例比原来 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体中非桥氧比例大。根据方程式(9)可以标出, 在高度聚合的硅酸盐熔体中, 每当溶解1摩尔%的 H_2O , 熔体中NBO/Si增加0.016。这样, 水的解聚作用使酸性熔体的粘度降低。

至于水对基性岩浆的解聚作用的效果则要逊色得多。因为玄武岩浆的 $\text{NBO/Si}=0.6-0.8$, 比花岗岩浆的相应值(等于或小于0.1)高得多。玄武岩浆中每溶解1摩尔%的 H_2O , NBO/Si 只增加0.014。这种增加远不如 NBO/Si 原来就较低的花岗质岩浆的相应增加值(0.016)那样有意义。因而水的解聚作用对玄武岩浆结构的影响, 远不如对花岗岩浆结构的影响来得大^[7]。据报道, 当温度在 1200°C 情况下, 玄武质熔体中溶有3.5%摩尔水时粘度下降95%, 而花岗质熔体在同样情况下粘度要下降四个数量级^[8]。从这里可以看出, 岩浆的结构不同会造成岩浆物理性质的极大差别。这样, 温度 $1100-1200^\circ\text{C}$ 时含水流纹质岩浆的粘度要比玄武质岩浆的粘度还要低则是可以理解的。这样的流纹质岩浆应该是流动性很好的, 实际上酸性熔岩中常见的流纹构造本身的特点早已证明了这一点。

参 考 文 献

- [1] Hess, P. C., 1980, *Physics of Magmatic Processes*, 3-48, Princeton University Press.
- [2] Virgo, D., Mysen, B. O., Kushiro, I., 1980, *Science*, 208, 1371-1373.
- [3] 浙江大学等编, 1980, 硅酸盐物理化学, 中国建筑工业出版社。
- [4] Hess, P. C., 1977, *Can. Mineral*, Vol. 65, 162-178.
- [5] Visser, W. & Koster Van Groos, A. E., 1976, *Nature*, 264, 426-427.
- [6] Mysen, B. O., Virgo, D., Harrison, W. J., Scarfe, C. M., 1980, *Am. Mineral*, Vol. 65, 900-914.
- [7] Mysen, B. O., Virgo, D., 1980, *Am. Mineral*, Vol. 65, 1176-1184.
- [8] Короновский Н.В.等, 黄光昭译, 1984, 火山地质矿产, No.2, 44-50.

The Melt Structure and Some Characteristics of Acidic Lava

Zhou Jincheng

(Geological Department, Nanjing University)

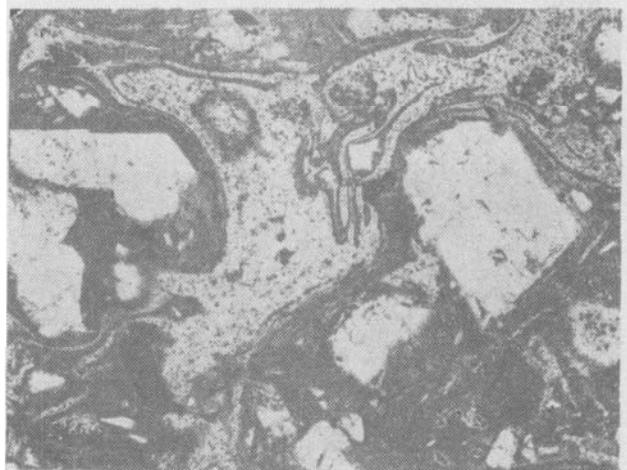
Kry Words: melt structure; flow structure; ignimbrite**Abstract**

The rhyolitic magma includes two immiscible melts, of which one is more enriched in SiO_2 and depleted in FeO . By contrary, the other is enriched in

FeO and depleted in SiO_2 . In the view of the melt structure, the former is enriched in bridging oxygen, and the latter—in free oxygen. The depolymerization of water may lead to changing the melt structure of rhyolitic magma, i. e. lowering its polymerizing degree. Therefore, the viscosity of water-bearing rhyolitic magma is lower than that of basalt magma and thus the flow structure is generally well developed in the rhyolite. So that it should avoid mixing the difference between rhyolites and acidic ignimbrite on research work.

www.yskw.ac.cn

周金城：熔体结构与酸性熔岩的某些特征



照片 1 流纹岩,浙江桐庐。单偏光 $\times 50$, 斑晶为石英、低透长石、更中长石、黑云母等。基质为玻璃质, 其中有无色的富 SiO_2 条带和流纹