

资料
介绍

确定岩石中矿物成核速度、 成核密度、晶体生长速度和结晶 时间的 CSD 理论及应用

王 河 锦

(中国地质大学)

主题词: 矿物结晶作用; 晶体大小分布; 自然CSD; CSD评价

提 要: 结晶岩类的热力学研究是岩石学研究的重要内容之一。本文介绍了结晶 岩石中矿物结晶过程, 包括矿物成核密度、成核速度、晶体生长速度、结晶时间与晶体大小分布的关系即CSD理论以及岩浆冷却、喷发、混合, 接触变质、区域变质等过程各自具有的CSD特征; 并对 CSD理论、方法及其地质应用进行了评价; 指出复杂的自然过程对CSD的影响, 在定向构造发育较好的岩石中由二维晶体测定转向三维计算的改进方法以及CSD所具有的重要的年代学意义。

目前, 对岩石中矿物结晶作用(如: 初始成核密度、晶体生长速度、生长时间等)的推断主要是: 1) 根据经典热力学理论的判断, 2) 由实验资料进行的外推判断。地质实验研究结果表明, 经典热力学的判断是令人失望的, 如: 磁铁矿的成核作用通常与经典热力学理论大相径庭。而实验外推的局限性往往太大。如何使经典热力学理论应用于地质系统? 如何能够使人们不断地获得对热力学结晶作用的认识呢? CSD (Crystal Size Distribution 晶体大小分布) 理论和方法就是最简捷、有用的理念与方法。

CSD理论最早由化学工程师 Randolph 和 Larson 在 1971 年提出⁽¹⁾。然而, 直到十几年后才引起地质学家的注意, 1988年 Marsh, Cashman, Ferry 提出了结晶岩 CSD 理论及应用方法。本文介绍并评价了CSD 的理论、方法及应用。

一、CSD理论的基本点

1. 几个基本概念

晶体数——指某测定单位内出现的晶体个数 (N)。

晶体众数——集中出现于某个测区内的晶体数 (N_L), 该测区又叫优势区。

成核密度——晶体数对晶体相应大小值的变化率。其众数成核密度又叫晶体众数密度或众数密度 (n)。

晶体生长速度——单位时间内晶体体积增长的多少 (G)。

滞留时间——晶体在系统(或体系)内存在的时间 (τ)。

成核率——单位时间内初始形成晶核的个数, 其数值等于 $n^{\circ} G$ (J)。

热力学速率——由实验已确定: 晶体的生长与成核率取决于过冷却度和超饱和度, 其关

系为对数线性关系（见（17）式）。

2. 众数平衡理论

CSD方法的核心部分是：在流体或固体条件下，确定出了晶体成核和生长的“晶体数”常数的公式——即“众数平衡”公式；它把晶体大小作为系统中晶体滞留时间的函数，以及晶体对系统的流入和损耗的函数。其表达式为：

$$\frac{(V_2 n_2 - V_1 n_1) \Delta L}{\text{系统晶体纯增量}} = \frac{(G_1 V_1 n_1 - G_2 V_2 n_2) \Delta t}{\text{增长输入量}} + \frac{(Q_1 n_i - Q_0 n_o) \Delta t \Delta L}{\text{流入量}} \quad (1)$$

$$\text{或为: } \frac{\partial(Vn)}{\partial t} + \frac{\partial(GVn)}{\partial L} = Q_i n_i - Q_o n_o \quad (2)$$

V : 系统体积, Q : 流量, Δt : 时间间隔, L : 晶体长度。

对于不同特征的系统（2）可表达为：

1) $Q_i n_i \ll Q_o n_o$, 系统:

$$\frac{\partial(Vn)}{\partial t} + \frac{\partial(GVn)}{\partial L} + Qn = 0 \quad (3)$$

2) 对于体积和滞留时间恒定的开放系统:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (4)$$

其中 $\tau = V/Q$, 为有效滞留时间。（4）可变为：

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{\partial m(n)}{\partial t} + \frac{\partial \ln(n)}{\partial L} + \frac{\partial \ln(G)}{\partial L} + \frac{1}{G\tau} = 0 \quad (4a)$$

(4a) 表明了系统晶体密度的基本对数特点。

3) 对于 $G \neq f(L)$ 即生长速度不是晶体大小的函数（事实上许多自然过程都如此）：

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (5)$$

得: $n = cf(L/G\tau - t/\tau)e^{-t/\tau}$

C 为常数，在稳定状态下， $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$,

$$(6) \text{ 变为: } \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{G\tau} = 0, \text{ 即: } n = C_1 \exp(-L/G\tau) \quad (7)$$

当 $L = 0$ 时, $n = n^0$, 有:

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (8)$$

n^0 为初始成核密度。（8）式表明了成核密度与晶体大小的半对数线性相关关系。

4) 对于分批结晶系统

$$n = \left(\frac{V_0}{V_{(t)}} \right) n^0 \exp \left[-L/hG + t/h \right] \quad (9)$$

h 为常数，相当于时间的意义。（9）式表明成核密度与晶体大小为对数线性关系，但具有：当体积随时间减小时，使成核密度成倍地增长的作用。初始CSD决定了其后的CSD。

3. CSD的特性

1) 动差特性

大多数理想系统不论稳定与否都表明CSD是呈半对数线性相关的。由此可探索 n 的各种性质，而通过这些性质就可得到 $n(L)$ 的任何一般统计值。即：

$$m_i = \int_0^L L^i n(L) dL = \int_0^L L^i n \exp(-L/G\tau) dL \quad (10)$$

m_i 即 i 级微动差（或动差）。

① $i=0$ ，为 n 的零级微动差，(10) 式表示 $0—L$ 间隔内的晶体总数：

$$N = m_0 = n^0 \int_0^L \exp(-L/G\tau) dL \quad (11)$$

$$\text{当 } L \rightarrow \infty \text{ 时: } N_\tau = n^0 G \tau \quad (12)$$

② $i=1$ ，(10) 式表示 $0—L$ 间隔内晶体的总长度：

$$L_\tau = n^0 (G\tau)^2 \quad (13)$$

③ $i=2$ ，(11) 表示晶体的总面积：

$$A_\tau = 2C_A n^0 (G\tau)^3 \quad (14)$$

C_A ：面积平均常数值。

④ $i=3$ ，(11) 表示晶体的总体积：

$$M_\tau = 6\rho C_V n^0 (G\tau)^4 \quad (15)$$

ρ ：密度， C_V ：体积平均几何常数。

2) 指数特征

由 M_{τ_1}/M_{τ_2} 得：

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = \left(\frac{Ld_1}{Ld_2} \right)^{-4} \quad (16)$$

(17) 式表明：优势晶体大小与成核密度成反比关系，即当优势晶体大小有一小的变化时，成核密度将发生巨大的变化。

由热力学速律关系式：

$$\log(n^0) = \log(k_3) + \left(-\frac{a}{b} - 1 \right) \log(G) \quad (17)$$

令 $\frac{a}{b} = i$ 时，有：

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^{4(1-i)/(3+i)} \quad (18)$$

① 当 $i=1$ 时，晶体大小分布与滞留时间、过冷却饱和度无关。

② $i>1$ 时，成核密度随饱和度增长而增长，且反映了滞留时间的降低，引起优势大小值的降低。

③ $i<1$ 时，成核密度随过饱和度降低而降低，而晶体大小随过饱和度增加而增加。

④ $i=0$ 时，成核密度与滞留时间成正比，且二者都与优势大小成反比。

二、自然过程的CSD

1. 与岩浆相关的过程

1) 晶体的分馏、聚集及损耗，对于开放、非弥散生长、生长率恒定，有晶体流动且晶体沉淀占优势的系统， $\tau = C/L^2$ ⁽²⁾，有：

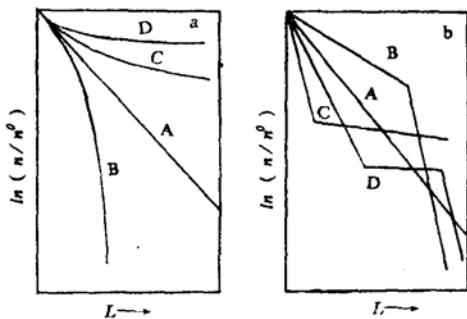


图 1 与岩浆过程相关的 CSD 曲线
(据 Marsh, 1988⁽²⁾)

Fig. 1 The CSD related with magma process

A—原始CSD a); B—晶体分馏CSD；向下弯曲；
C,D—晶体聚集CSD，向上弯曲；b); B一大晶体损失CSD；C—细粒损失CSD；D一大晶体与细粒损失

2) 对于岩浆的喷发过程

由于突然的冷却可增强成核速度，造成CSD在小L值处变陡。

3) 岩浆的混合过程

对于没有附加结晶作用的理想岩浆的混合过程其CSD不发生改变。对于具不同CSD的多种岩浆的混合，其最终CSD取决于各对应于晶体大小的密度(n)的量值，在CSD曲线上出现由不同CSD(岩浆)合成的折向特征。最初就为不规则CSD的岩浆，混合后更不规则。其他过程不产生CSD的折向，所以，具折向的CSD必代表了岩浆的混合过程。

4) 多孔熔融迁移过程

处于岩浆房边缘的多孔地壳，由于后来较多的硅酸盐物质的迁入，其CSD表现出隆起的样式。这是因为形成了由原来的孔隙大小确定的大量晶体而造成的。这样早期晶体的基质就可指示最终晶体的丰度和大小，其CSD反映了熔体迁移和渗透的孔隙度和相平衡。

5) 深成岩(具缓慢冷却或称退火)CSD

深成岩是岩浆侵入地壳经缓慢冷却而形成的岩石。其形成过程是岩浆成核作用已经完成的缓慢冷却过程，此过程不产生新的晶体，仅已形成晶体继续生长完善。在近于平衡状态下，低于某标准值Lc的小晶体就会被大于Lc的大晶体吸收，产生体积无变化的Gaussian弥散分布，CSD呈Lc→0渐变陡的型式。Lc为CSD曲线上斜率为零的晶体大小值(见图2)。

6) 火山碎屑岩

受不同成因、产状类型的影响，火山碎屑岩具有不同类型的CSD曲线。其碎屑部分还可用PSD(颗粒大小分布)描述(见图3)。

表明，这样的过程CSD被重力沉淀强烈改造而呈 $m\left(\frac{n}{n_0}\right) - L^3$ 线性关系。

对于经晶体分馏，再加入岩浆深处而后又喷发的过程，CSD为向上凹形曲线。分馏的总效应是使CSD变窄并向右延伸；而聚集的总效应则使CSD变宽，曲线上翘；同时发生细粒晶体的损耗和分馏时，则CSD曲线在L小值和大值处变陡，在L中值处为平坦或略斜的曲线分隔(见图1)。

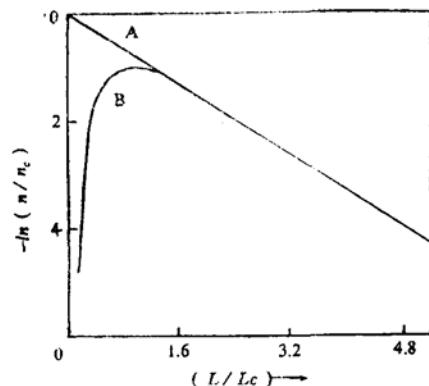


图2 深成岩由于缓慢冷却形成的CSD曲线(B)
(据Marsh, 1988^[22])

Fig. 2 Plutonic rock's CSD due
to slowly cooling(B)

A—原始CSD

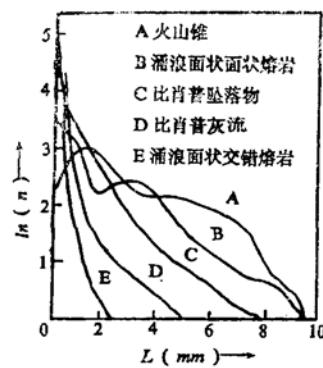


图3 几种火山碎屑岩的PSD曲线
(据Marsh, 1988^[22])

Fig. 3 Several pyroclastic rock's PSD

2. 与固相转变(变质作用)相关的过程

1) 典型接触变质的CSD

典型的接触变质作用，可以有多种类型，但其最大特点是具有高的地热梯度变化，且其升温和冷却速度都极快，因而，其成核速度高，过冷却度大，大量小晶体形成，在 $\ln(n)$ —L图上CSD为一负斜率的直线。

2) 典型的区域变质作用的CSD

典型的区域变质作用，其类型多样，但最大特点是经历了十分缓慢的冷却过程，此过程可发生Ostwald成熟效应，使体系最终变为稳定状态。因而，不论成核速度、生长速度如何，最终都可形成较大的晶体，在 $\ln(n)$ —L图上，其CSD为小L值下弯的曲线。(注意，该CSD型式与深成岩型式一样)。

三、CSD方法与应用实例

1. CSD方法

①在粒度分析仪或图像分析仪上直接测定单位面积(如 1cm^2)岩石薄片中某种矿物颗粒出现的频数(N_A)及其大小值(L)。

②对所测 N_A 值进行三维立体换算，即由 N_A 求 N_V ；其方法最简单的有： $N_V = N_A^{1.5}$ ，也可进行更精确的主体换算，如：Sarkis Saltikov法^[23]。注意：在进行L分区时，应把最大L值包括在内，且对于L分区的总区间数以10~15个为宜。

③计算n，其公式为： $n = \frac{dN_V}{dL}$ 。

④作出 $\ln(n)$ —L图。

⑤用最小二乘法，或线性回归法求出 n^0 与斜率 $-\frac{1}{G\tau}$ 。

⑥对不同的自然过程，按照不同的计算公式进一步求出G, τ , J, t等结晶参数。

⑦研究岩石结晶作用，探讨岩石成因。如系列CSD的演化意义等。

2. 应用实例

1) 夏威夷熔岩湖结晶作用研究

1988年Cashman用1968年取自夏威夷Makaopuhi火山熔岩的系列岩石样品进行了结晶学研究，其做法是对岩石薄片中 6 mm^2 中的斜长石等矿物进行了CSD测定，按 $N_v = N_A^{1.5}$ 换算，作出 $\ln(n) - L$ 图，结合实际测温，按 $t = D/R$ 计算，最终得出了Makaopuhi火山熔岩的结晶学数据（见表1，图4）。

表 1 Makaopuhi火山熔岩结晶学数据
Table 1 Crystallography data of Makaopuhi lava

样 号	Δh (feet)	时 间 (S)	n^* (cm^{-4})	斜 率 (cm^{-1})	G (cm/s)	J ($\text{no}/\text{cm}^3\text{s}$)
68-2-20	2.5	7.831×10^6	3.42×10^6	-1290	9.9×10^{-11}	33.9×10^{-8}
68-1-13	4.5	1.491×10^7	6.59×10^7	-890	7.9×10^{-11}	5.2×10^{-8}
68-1-18	6.0	1.866×10^7	5.08×10^7	-672	8×10^{-11}	4×10^{-8}
68-1-17	7.9	2.47×10^7	3.16×10^7	-751	5.4×10^{-11}	1.7×10^{-8}
68-1-16	9.8	3.075×10^7	2.68×10^7	-544	6×10^{-11}	1.6×10^{-8}

Δh : 样品到矿物平衡结晶温度 T_{eq} 面的距离
(据 Cashman 和 Marsh, 1988⁽³⁾)

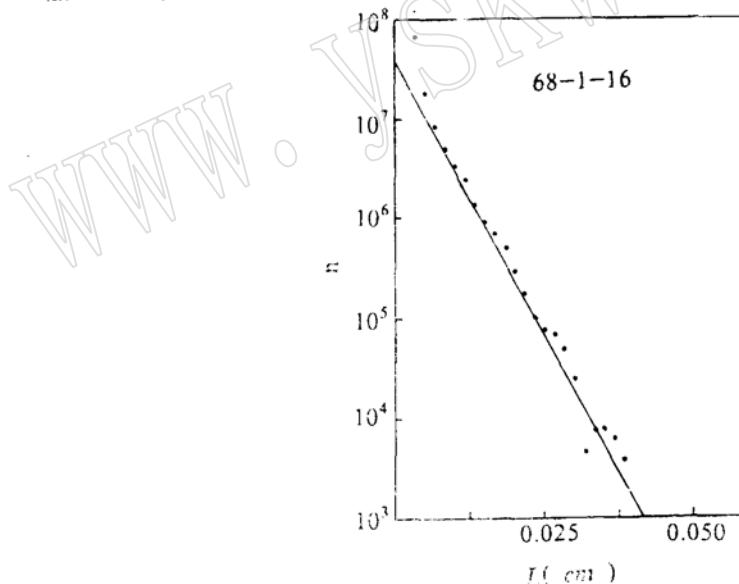


图 4 Makaopuhi熔岩湖斜长石的典型CSD
(据Cashman和Marsh, 1988⁽³⁾)

Fig. 4 Typical CSD for Makaopuhi Lava Lake plagioclase

2) 苏格兰西北部高温接触变质结晶研究

Ferry等人于1988年运用CSD理论对苏格兰西北部skye辉长岩高温接触变质岩进行了矿物结晶学研究。其做法是：对岩石薄片(1 cm^2)中矿物颗粒用Buehler Omnistat图像分析仪进行晶体的大小与频数测定，所得数据按Saltykov法：

$$(N_v)_j = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=j}^k d_i (N_A)_i$$

计算，再按 $n = dN_v/dL$ 换算，作出 $\ln(n) - L$ 图，用最小二乘法求出 n^0 与 $\frac{1}{G\tau}$ 值，按照公式：

$$dn/dt = k[\Delta \bar{S}_v(T - T_{eq})/RT_{eq}]^{(6)}$$

计算生长速度，最终得出系列结晶学数据（见表2，图5）。

表 2 苏格兰西北部角岩矿物结晶数据

Table 2 Mineral crystallography data for Skye hornfelses, northwestern Scotland

样 号	矿 物	T _{ed} (°)	斜 率 (cm)	G(cm/s) ΔT=1, ΔS=1	t̄ (y)	n ⁰ (cm ⁻⁴)	J (a [°] /cm ³ s)
GB47	Mt	1000	1.21×10^{-3}	6.5×10^{-12}	5.90	7.32×10^8	4.76×10^{-3}
GB47	Ol+Px	1000	1.14×10^{-3}	6.5×10^{-12}	5.55	1.15×10^{10}	7.47×10^{-2}
GB43	Mt	1000	1.08×10^{-3}	6.5×10^{-12}	5.27	7.29×10^8	4.72×10^{-3}

Mt：磁铁矿，Ol：橄榄石，Px：辉石（据Cashman和Ferry 1998⁽⁴⁾）。

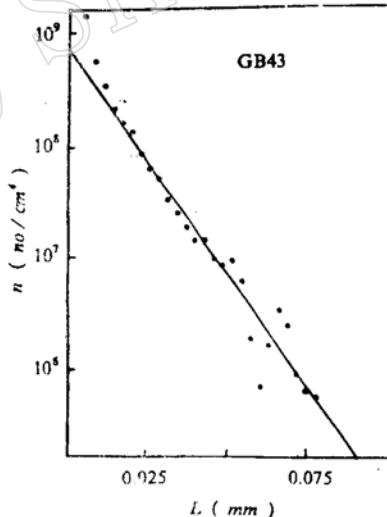


图 5 Skye角岩中磁铁矿的CSD
(据Cashman和Ferry, 1988⁽⁴⁾)

Fig. 5 CSD of magnetite crystals in Skye hornfels

3) 美国Maine中南部Waterville Formation变质结晶研究

Cashman, Ferry, 1988年运用CSD理论、方法对Waterville变质岩进行了变质结晶学研究，其做法同图2，其结果见表3和图6。

表 3 Maine中南部Waterville变质岩结晶学数据

Table 3 Crystallography data for metamorphic rock in Waterville, South-Central Maine

变质带	矿物	$T_{eq}(^{\circ})$	斜率 (cm)	$G(cm/s)$ $\Delta T=1, \Delta S=1,$	t (years)	n°	J
绿泥石带	Ga	400	2.76×10^{-3}	1×10^{-13}	876.2	1.05×10^8	1.05×10^{-4}
绿泥石带	Mt	400	7.12×10^{-3}	1.15×10^{-13}	1965.1	1.05×10^8	1.21×10^{-8}
石榴石带	Ga	450	4.27×10^{-3}	1.86×10^{-13}	730.2	3.37×10^7	6.27×10^{-6}
石榴石带	Ga	450	6.18×10^{-3}	1.86×10^{-13}	1054	3.23×10^7	6.01×10^{-6}
矽线带石	Ga	550	9.47×10^{-3}	5.07×10^{-13}	590.6	8.91×10^6	1.98×10^{-6}

Ga: 石榴石, Mt: 磁铁矿

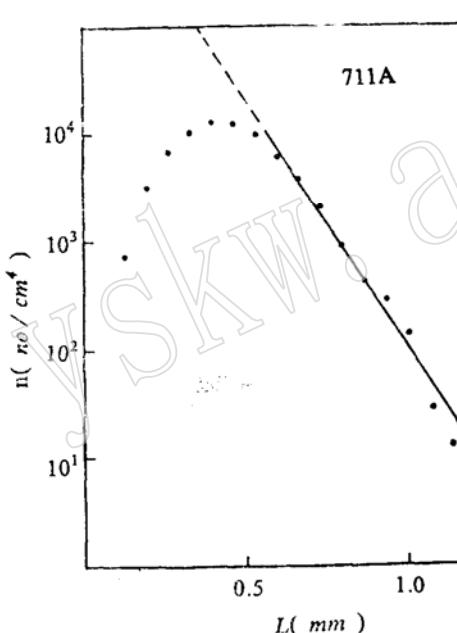
(据Cashman和Ferry, 1988⁽⁴⁾)。图 6 Maine变质泥岩中矽线石带石榴石的CSD
(据Cashman和Ferry, 1988⁽⁴⁾)

Fig. 6 CSD of garnet in sillimanite zone in Maine meta-pelitic rocks

四、对CSD的评价

1. CSD理论是对岩石结晶的物理、化学过程中温度、压力、介质条件、粘度、Eh、pH值等因素综合对矿物作用的最终结果(矿物大小、单位面积出现的频率)的数学统计进行研究的,因而它克服了经典热力学理论在矿物结晶研究上常造成的误判;由于CSD理论、方法没有直接把晶体大小、频率作为温度、压力、浓度等诸因素的函数,研究起来较简便,能够不断地使人们获得诸结晶学参数,加深人们对结晶过程的认识;由于方法上的简便,它可适用于任何显微镜下能够鉴别的矿物的结晶学研究,克服了实验研究上的难度与局限性,测量上

其误差仅为 $1\mu\text{m}$, 精度极高; 与现代计算机技术配合, 其研究效率更高; 与各种实验、测试研究比较, 其成本极低; 与已取得的地质成果比较, CSD 的研究结果是可信的。

2. 目前, CSD在岩石学上的应用还刚开始, 于一些较简单的自然过程其应用效果好, 易于计算。但自然界的结晶过程是十分复杂的, 如岩浆的侵入过程往往伴有同化或混染, 变质作用除了典型的接触变质与区域变质以外, 还有埋藏变质, 动力变质, 多期次的叠加变质等, 这些过程必然对晶体的大小分布产生影响^[1], 这些过程的CSD曲线也必然产生变化, 因而还需要对典型的地质过程从理论到实践上进行系列CSD研究。

3. 在进行三维立体频率换算时, 所运用的 $N_v = N_x^{1.5}$, 或Saltikov公式进行换算时, 依然存在着实际晶体与假定晶体颗粒的差别(尽管这些差别并不影响 n° 值与 $\frac{1}{G\tau}$ 值的求解), 这些差别对于对称性高的矿物(如等轴晶系矿物)差别很小, 但对于低对称的矿物(如三斜晶系矿物)有时就是很大的, 因而依旧有必要进行与几何空间有关的立体理论研究。另一方面对于这些差别还可以从操作上加以消除, 如对于定向性良好的岩石, 可选用垂直片理、片麻理方向的定向切面进行测定, 所测 N_x 再乘以不同晶形与假定形状的差别系数就可把差别消除。

4. 结晶时间的意义对于岩浆岩来讲所计算出的结晶时间, 代表岩浆形成后侵入地壳直至冷却成岩, 或直至喷出地表冷却成岩的全过程的时间间隔。对于变质岩来讲, 如果变质过程是一简单的一次变质, 其前仅经历堆积埋藏、成岩, 其后仅经历抬升, 则其结晶时间代表沉积物(或某些火成岩)开始变质到变质结晶完成的时间间隔, 因而, 加上岩石抬升的时间, 就等于或接近等于岩石的成岩年龄, 因而结晶时间又具有重要的年代学意义; 当然, 对于复杂的变质过程, 就必须弄清各不同的变质期次, 确定所有变质期次对矿物生长的影响作用, 才有可能确定出所求出的结晶时间的年代学意义。

参 考 文 献

- [1] Randolph, A.D., Larson, M.A., 1971, Theory of particulate processes. Academic Press, New York, 251.
- [2] Marsh, B.D., 1988, Crystal size distribution(CSD) in rocks and the Kinetics and dynamics of crystallization I Theory. Contrib. Mineral Petrol., 99, 277-291.
- [3] Cashman, K.V. and Marsh, B.D., 1988, Crystal size distribution(CSD) in rocks and the Kinetics and dynamics of crystallization II Makaopuhi lava lake. Contrib. Mineral Petrol., 99, 292-305.
- [4] Cashman, K.V. and Ferry, J.M., 1988, Crystal size distribution(CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization III Metamorphic crystallization. Contrib. Mineral Petrol., 99, 401-415.
- [5] Saltykov, S.A., 1967, The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a Measurement of the size distribution of their sections. In: Elias H.(ed) Stereology, Proc 1nd Int Cong for Stereology, Springer, New York, p163.
- [6] wood, B.J., walther, J.V., 1983, Rates of Hydrothermal reaction. Science, 222, 413-415.

(下转第384页)

(上接第339页)

The Nucleation Rate, Nucleation Density, Crystal Growth
Rate and Growth Time of the Minerals for Determination by
the Theory of the Crystal Size Distribution(CSD)

Wang Hejin

(China University of Geosciences, Beijing)

Key words: mineral crystallization; crystal size distribution; natural. CSD; an appraisal of CSD

Abstract

The kinetics is one of the important subjects on the petrology. In this paper the theory and method of the crystal size distribution(CSD)and its characteristics in some simple geological processes are intruduced. And an appraisal was raised for CSD according to a) theoretically and the practical application, b) the natural geological processes, c) the calculating results of two to three dimensions in some rocks, and d) the geochronology. It is suggested that 1) the natural geological processes are very complicated and have some effects to CSD, 2) the errors of calculating from two to three dimensions in some minerals with the low-grade symmetric crystal system could be easy eliminated by the orientaled measure, and 3) the crystal growth time has a geochronological significance under some conditions.