

尖晶石中的 Si 含量及其存在形式

李建平

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

Hugh St. C. O'Neill

(德国拜罗伊特大学地质研究所, 拜罗伊特 95440)

主题词 尖晶石 Si 含量 Si 的存在形式 混合模型

提要 自然岩石及简单和复杂体系中实验合成或经重新平衡的尖晶石化学成分显示, 在中-低压条件下, 与橄榄石共存的尖晶石可含一定量的 Si, 其含量随温度和压力的升高而增大。用最小二乘法对简单体系中实验数据的热力学模拟发现, Si 在铬尖晶石中以硅酸盐尖晶石 (Mg_2SiO_4) 形式存在, Mg_2SiO_4 组份在铬尖晶石中的活度 $a_{Mg_2SiO_4}^{Sp} = (N_{Mg}^{Sp}/2)^2 \cdot (N_{Si}^{Sp})^2$ (N_{Si}^{Sp} 代表以 4 个氧为基础的单位尖晶石结构式中 Mg 和 Si 离子数)。

Si 在尖晶石中的存在发现已久^[1]。但在电子探针分析应用之前, 难以确定这是否为尖晶石中具有微细或不可见的硅酸盐矿物包裹体所致, 因此, 一直不为人们所重视, 直至现在还常被认为是分析误差而被忽略。现有资料表明, 尖晶石中不能忽略的 Si 含量反映了矿物的某种形成条件, 如温度。为此, Berger 等^[2]提出了以尖晶石中 Si 含量为基础的地质温度计。但由于该温度计建立的数据不足, 在实际应用中产生较大的偏差^[3]。另外, Si 在尖晶石中以什么形式存在, 还是一个模糊不清的问题^[4]。为此, 本文试图利用在不同体系中得到的一些实验数据, 探讨温度及压力对尖晶石中 Si 含量的影响, 同时, 在简单体系中从热力学角度描述 Si 在尖晶石中的可能存在形式及其混合模型。

1 温度和压力的作用

表 1 列出了一些在不同体系中合成或经重新平衡的尖晶石 (Sp) 中的 Si 含量及共存橄榄石 (Ol) 的 $Mg/(Mg + Fe)$ 或 $Mg/(Mg + Cr^{2+})$ 值。图 1a 显示, 各体系中尖晶石的 Si 含量都随温度的升高而增大。因为实验中的矿物晶体大小要随温度的升高而增大^[3]●, 尖晶石中 Si 含量随温度的变化趋势说明它并不是由于尖晶石颗粒太小引起萤光效应而产生的分析误差(如, Li J. P. 在部分熔融实验中所得尖晶石的颗粒大小达 $20\mu m$ 左右^[3], 其电子探针分析不可能受其它矿物的影响)。而且, 笔者将其和李建平等的实验●所得尖晶石在电子探针下进行了电子图象的检测, 没有发现硅酸盐矿物包裹体; 另外, 尖晶石成分的均一性也说明了其中硅酸盐矿物包裹体存在的不可能性。图 1b 显示, 在 $MgO-SiO_2-Cr-O$ 简单体系中所合成的尖

● 李建平, O'Neill H St C, Seifert F. 与金属 Cr 平衡的 $MgO-SiO_2-Cr-O$ 体系中的亚固相相关关系及有关含 Cr^{2+} 端员矿物的热力学特征。地质学报, 1995, 待刊。
本文于 1995 年 1 月 3 日收到, 1995 年 5 月 2 日改回。

晶石的 Si 含量随压力的增大而增大 (忽略 0.48GPa、1573K 条件下所得的高异常值 Si = 0.019); 但在复杂的自然橄榄岩体系中经重新平衡的尖晶石的 Si 含量似乎与压力无关, 这可能是由于实验数据少和压力范围小而显示的一种错误现象。

表 1 尖晶石中的 Si 和 Mg 含量及共存橄榄石的 Mg/(Mg + Fe) 或 Mg/(Mg + Cr²⁺)
Table 1 Si and Mg content of spinel and Mg/(Mg + Fe) or Mg/(Mg + Cr²⁺)
of coexisting olivine

温度 (K)	压力 (GPa)	SiO ₂	尖晶石 Si	Mg	橄榄石 Mg#1	温度 (K)	压力 (GPa)	SiO ₂	尖晶石 Si	Mg	橄榄石 Mg#2
Takahashi and Kushiro (1983) ^[5] ——自然橄榄岩体系						李建平等(1995) ^① ——(MgO-SiO ₂ -Cr-O)体系					
1473	8.00	0.59	0.015	0.732	0.833	1448	0.00	0.18(3)	0.011(2)	0.965(6)	0.900(3)
Takahashi (1986) ^[6] ——自然橄榄岩体系						1523	0.96	0.37(16)	0.012(5)	0.949(4)	0.891(6)
1598	10.00	0.94	0.025	0.847	0.900	1523	0.96	0.32(8)	0.010(1)	0.961(10)	0.888(5)
Li(1991) ^[7] ——自然橄榄岩体系						1553	0.00	0.26(2)	0.010(2)	0.961(5)	0.876(2)
1403	0.40	0.11(5)	0.003(1)	0.790(9)	0.883(2)	1573	0.96	0.24(10)	0.010(3)	0.937(7)	0.877(7)
1463	1.00	0.15(7)	0.004(2)	0.801(8)	0.900(2)	1573	0.96	0.18(7)	0.006(2)	0.951(9)	0.875(6)
1478	0.60	0.16(3)	0.004(1)	0.776(5)	0.885(1)	1573	1.44	0.38(9)	0.012(3)	0.948(16)	0.886(6)
1498	1.00	0.13(7)	0.003(2)	0.811(9)	0.900(2)	1573	1.44	0.41(10)	0.013(3)	0.953(15)	0.879(2)
1498	1.50	0.10(2)	0.002(1)	0.805(7)	0.890(1)	1573	1.92	0.46(7)	0.015(2)	0.942(4)	0.880(5)
1503	0.60	0.22(7)	0.006(2)	0.812(3)	0.899(2)	1573	1.92	0.41(20)	0.016(4)	0.937(6)	0.884(5)
1503	1.00	0.16(4)	0.004(1)	0.811(4)	0.904(1)	1573	1.92	0.32(10)	0.010(2)	0.962(6)	0.886(3)
1523	1.00	0.09(7)	0.002(2)	0.798(5)	0.896(2)	1573	1.92	0.27(5)	0.012(3)	0.940(5)	0.877(6)
1523	1.50	0.19(4)	0.005(1)	0.812(6)	0.902(2)	1573	2.88	0.48(7)	0.016(2)	0.959(5)	0.900(3)
1523	2.00	0.14(7)	0.004(2)	0.801(6)	0.892(2)	1573	2.88	0.54(15)	0.018(5)	0.960(6)	0.902(3)
1548	1.00	0.17(4)	0.005(1)	0.821(6)	0.914(1)	1573	0.48	0.34(6)	0.011(2)	0.940(6)	0.834(5)
1553	0.60	0.16(3)	0.004(1)	0.843(5)	0.921(1)	1573	0.48	0.58(5)	0.019(1)	0.942(3)	0.865(2)
1553	1.00	0.10(6)	0.003(1)	0.824(7)	0.894(1)	1573	0.48	0.43(7)	0.014(1)	0.939(5)	0.865(3)
1563	1.00	0.24(7)	0.006(2)	0.835(6)	0.932(1)	1573	0.48	0.41(3)	0.013(1)	0.938(11)	0.860(6)
1563	1.00	0.17(6)	0.005(2)	0.817(3)	0.909(1)	1603	0.00	0.26(2)	0.008(1)	0.921(3)	0.818(4)
1573	1.50	0.18(4)	0.005(1)	0.826(7)	0.909(1)	1603	0.00	0.28(3)	0.009(1)	0.923(6)	0.826(1)
1573	2.00	0.15(9)	0.004(2)	0.790(6)	0.885(2)	1623	0.96	0.43(11)	0.013(2)	0.927(4)	0.837(2)
1578	0.60	0.18(5)	0.005(2)	0.850(7)	0.927(2)	1623	0.96	0.36(11)	0.012(3)	0.924(6)	0.833(3)
1578	1.00	0.20(2)	0.006(1)	0.841(6)	0.933(1)	1673	0.96	0.32(7)	0.010(2)	0.925(9)	0.814(4)
1598	1.00	0.21(3)	0.006(1)	0.866(7)	0.941(1)	1673	0.96	0.28(5)	0.009(2)	0.930(4)	0.814(3)
1598	1.50	0.24(3)	0.006(1)	0.859(3)	0.926(1)	1673	0.48	0.64(5)	0.021(2)	0.927(6)	0.860(3)
1603	0.60	0.20(5)	0.005(1)	0.844(6)	0.932(1)	1673	0.48	0.45(15)	0.018(5)	0.896(12)	0.792(3)
1623	1.50	0.29(3)	0.008(1)	0.898(8)	0.947(2)	1723	0.96	0.38(6)	0.013(2)	0.910(9)	0.783(3)
1623	2.00	0.21(5)	0.005(1)	0.813(9)	0.898(1)	1723	0.96	0.44(1)	0.015(2)	0.906(7)	0.800(4)
1648	1.50	0.30(3)	0.008(1)	0.906(9)	0.954(1)	1773	0.96	0.47(2)	0.015(1)	0.900(10)	0.796(4)
1653	1.00	0.20(6)	0.005(1)	0.840(6)	0.903(1)	1773	0.96	0.48(9)	0.016(3)	0.907(8)	0.811(3)
1673	2.00	0.33(3)	0.009(1)	0.892(6)	0.947(1)	1773	1.92	0.36(1)	0.021(3)	0.913(1)	0.853(4)
1723	2.00	0.43(5)	0.011(1)	0.942(9)	0.979(1)	1773	0.48	0.42(3)	0.013(1)	0.873(4)	0.754(2)

SiO₂: 重量百分数; Si, Mg: 以 4 O²⁻ 为基础的单位尖晶石结构中的原子数; Mg#1 = Mg/(Mg + Fe); Mg#2 = Mg/(Mg + Cr²⁺); 表中括号内的数据代表 1 个标准方差
测试方法、条件、单位和测试者及测试所用仪器型号参见所对应的文献

① 李建平, O'Neill H St C, Seifert F. 与金属 Cr 平衡的 MgO-SiO₂-Cr-O 体系中的亚固相相关系及有关含 Cr²⁺ 端员矿物的热力学特征. 地质学报, 1995, 待刊.

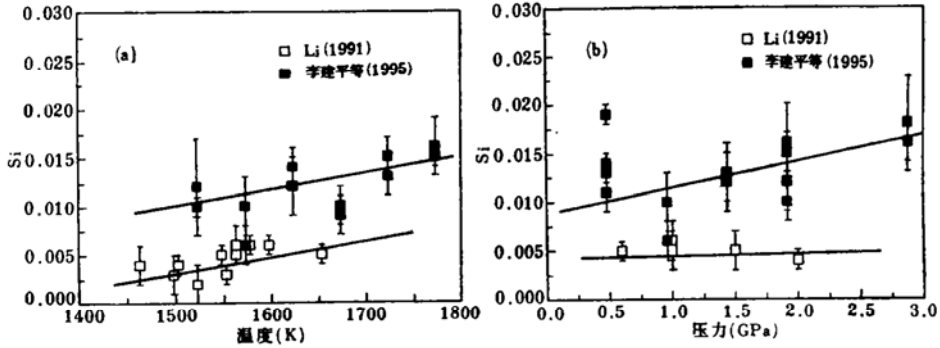


图 1 (a) 在 $1.0 \pm 0.05 \text{ GPa}$ 条件下,各体系中与橄榄石共存的尖晶石中的 Si 含量随温度的变化;
 (b) 在 $1573 \pm 10 \text{ K}$ 条件下,各体系中与橄榄石共存的尖晶石中的 Si 含量随压力的变化
 Si 为以 4O^{2-} 为基础的单位尖晶石结构式中的原子数

Fig. 1 (a) Variation in solubility of Si in spinel coexisting with olivine in different systems as a function of temperature at $1.0 \pm 0.05 \text{ GPa}$

(b) Variation in solubility of Si in spinel coexisting with olivine in different systems as a function of pressure at $1573 \pm 10 \text{ K}$

Si represents number of cations in unit structure formula of spinel, based on 4O^{2-}

同时, Si 在自然岩石的尖晶石中存在也常有报道,如下列情况:

- (1) 阿曼蛇绿岩中地幔橄榄岩的尖晶石 SiO_2 含量达 $0.31 \text{ wt}\%$ [7];
- (2) 法国 Eglazines 火山岩筒中橄榄岩的尖晶石 SiO_2 含量达 $0.212 \text{ wt}\%$ [2];
- (3) 法国 Ardeche 火山湖中橄榄岩包体的尖晶石 SiO_2 含量达 $0.246 \text{ wt}\%$ [2];
- (4) Apollo 15 月球岩石中的铬尖晶石 SiO_2 含量达 $0.52 \text{ wt}\%$ [8];
- (5) Luna 16 月球岩石中的铬尖晶石 SiO_2 含量达 $0.76 \text{ wt}\%$ [9]。

由此可见,在中-低压条件下,即压力小于 Mg_2SiO_4 (橄榄石) 等于 Mg_2SiO_4 (尖晶石) 之间的相转变压力时, Si 亦可以某种形式存在于尖晶石结构中,且其含量随温度和压力的升高而增大。

2 Si 在尖晶石中的存在形式及其混合模型

考虑到与尖晶石分子结构的相近性, Si 最大可能应是以 Mg_2SiO_4 形式存在于尖晶石中。虽然端员硅酸盐尖晶石仅在高压下稳定,但它以一定量的类质同象在中-低压条件下存在于尖晶石结构中或许是一可能。如果这样,与橄榄石 (Ol) 平衡共存的尖晶石 (Sp) 中的 Si 含量应由下面反应控制:



于是,可以写出平衡时反应(1式)自由能的变化 $\Delta G^0(1)$ 与各成分活度 ($a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Sp}}$ 、 $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}$) 的关系:

$$-\Delta G^0(1) = RT(\ln a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Sp}} - \ln a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}) \quad (2)$$

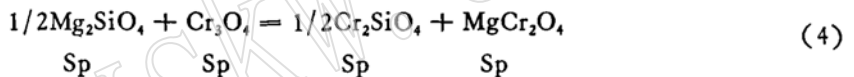
由于对中-低压条件下 Mg_2SiO_4 在尖晶石中的混合一无所知,对复杂体系中 (Mg, Fe) Cr_2O_4 -(Mg, Fe) Al_2O_4 -(Mg, Fe) SiO_4 的混合无法在某种假设下进行热力学描述,因此,在进行

上式计算时只有弃繁从简,即选择表 1 中李建平等^①在无 Fe、Al 的简单体系 (Mg-SiO₂-Cr-O) 中所得的实验数据进行模拟。这一体系中的尖晶石可近似看作是 MgCr₂O₄-Mg₂SiO₄ 二端员组份的固溶体,而橄榄石可看作是 Mg₂SiO₄-Cr₂SiO₄ 二端员组份的固溶体^②。由于 Mg₂SiO₄ 在尖晶石中和 Cr₂SiO₄ 在橄榄石中都只呈微量相存在^③,这里便可使用如下简化表达式:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0 \quad (3)$$

ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔV^0 分别代表反应的自由焓、自由熵及体积变化。 ΔH^0 和 ΔS^0 在实验温度范围内可看作常数, $\Delta V^0 = \Delta V^0_{(298\text{K}, 1\text{bar})}$ 。

由于与尖晶石共存橄榄石的 $\text{Cr}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Cr}^{2+}) < 0.246$, 可假定 Mg₂SiO₄ 组份在橄榄石中符合拉乌尔定律,则有 $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2$ ($X_{\text{Mg}}^{\text{ol}}$ 为橄榄石中离子 Mg 的摩尔分数)。因至今不清楚正常 2-3 型尖晶石(如 MgCr₂O₄)与正常 4-2 型尖晶石(如 Mg₂SiO₄) 的混合特征^[11], 故须对尖晶石相的活度模型进行一合适的选择。假设 $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{sp}} = (N_{\text{Mg}}^{\text{sp}}/2)^2 \cdot (N_{\text{Si}}^{\text{sp}})^2$ (N_i^{sp} 代表以 4 个氧为基础的单位结构式中 Mg 和 Si 离子数)。这一表达式意味着在 Mg₂SiO₄-MgCr₂O₄ 尖晶石固溶体中, 尽管混合应似乎在尖晶石结构中的八面体和四面体同时发生(如 Mg + Si = 2Cr 替代), 但 $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{sp}}$ 与 N_{Si} 而非 $(N_{\text{Si}})^2$ 成比例关系。因此, 模型即假定了这尖晶石固溶体具有完整短程有序。这一模型也意味着尖晶石中发生的下面转换反应作用可被忽略^[11]:



其实, 李建平等^①的实验结果已显示与橄榄石共存的尖晶石的 $\text{Cr}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Cr}^{2+}) < 0.127$, 因此, 在上面尖晶石固溶体混合模型的假设中忽略转换反应(4)作用是合理的。在平衡条件下:

$$0 = RT \ln [(0.5N_{\text{Mg}}^{\text{sp}})^2 \cdot N_{\text{Si}}^{\text{sp}} / (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2] - \Delta H^0 + T\Delta S^0 - P\Delta V^0 \quad (5)$$

笔者固定 $\Delta V^0(1) = -0.413\text{J}/\text{bar}$ ^[12], 即忽略 $\Delta V^0(1)$ 随温度的变化。用最小二乘法对表 1 中李建平等^①在 MgO-SiO₂-Cr-O 体系中的实验数据进行回归(去除 0.48GPa、1573K 条件下的高异常值 Si = 0.019), 得到:

$$\Delta G^0(1)(\text{J}/\text{mol}) = -36850(\pm 7950) - 14.7(\pm 4.9)T \quad (6)$$

将它与 Navrotsky 和 Akaogi^[13]通过量热和高压条件下相平衡数据取得的反应(1)自由能变化对比:

$$\Delta G^0(\text{J}/\text{mol}) = -36777 - 16.74T \quad (7)$$

发现两者之间具有非常好的吻合性, 从而证明了上面所假定的尖晶石混合模型是合理且可行的。式(6)中大的温度系数表明了尖晶石中 Si 含量对温度的敏感性大。式(6)和式(7)之间的吻合最终意味着在中-低压条件下, 与橄榄石平衡共存的尖晶石完全可含一定量的硅酸盐尖晶石 (Mg₂SiO₄), 且其含量将随温度的升高而增大。由于 $\Delta V^0(1) < 0$, 反应(1)将随压力的升高而向右进行, 即增大压力有利于硅酸盐尖晶石在尖晶石中的存在。

最后需要指出的是, 尖晶石中 Si 含量对温度的敏感性, 意味着这是一潜在有用的地质温

① 李建平等, O'Neill H St C, Seifert F. 与金属 Cr 平衡的 MgO-SiO₂-Cr-O 体系中的亚固相相关系及有关含 Cr²⁺ 端员矿物的热力学特征。地质学报, 1995, 待刊。

度标志, 但由于 Mg_2SiO_4 与 $(Mg, Fe)Al_2O_4$ 等的混合还不清楚, 建立一适用于自然复杂体系的地质温度计还缺乏足够的实验数据。也正是由于这一原因, 笔者无法解释图 1 显示的不同体系中尖晶石在基本相同的压力和温度下 Si 含量的不同。

参 考 文 献

- 1 Challis G A. The origin of New Zealand ultramafic intrusions. *J. Petrol.*, 1965, 6(2): 322—337.
- 2 Berger E, Frot G et al. Un géothermomètre potentiel très sensible, reposant sur la teneur en silicium des spinelles de paragenèses à olivine. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 1982, 294, série II, 733—736.
- 3 Li J P. Evolution chimique des phases solides dans la fusion partielle et la rééquilibration de subsolides des études expérimentale et application. Thèse de Uni. Clermont-Fd. II, 1991, 262.
- 4 Newberry N G, Peacor D R et al. Silicon in magnetite: high resolution microanalysis of magnetite-ilmenite intergrowths. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1982, 80:334—340.
- 5 Takahashi E, Kushiro A I. Melting of a dry peridotite at high pressure and basalt magma genesis. *Am. Mineral.*, 1983, 68: 859—879.
- 6 Takahashi E. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: implication on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.*, 1986, 91 (B9): 9367—9382.
- 7 Augé T. Etude mineralogique et pétrologique de roches basiques et ultrabasique du complexe ophiolitique du nord oman. Thèse de 3^{ème} cycle, Uni. de Orléans, 1983, 350.
- 8 Nehur C E, Prinz M et al. Spinel group minerals and ilmenite in apollo 15 rake samples. *Am. Mineral.*, 1974, 59: 1220.
- 9 Haggerty S E. Lunar 16: An opaque mineral study and systematic examination of compositional variations of spinels from Mare Fecunditatis. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1972 b, 13: 328.
- 10 O'Neill H St C, Navrotsky A. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. *Am. Mineral.*, 1984, 69: 733—753.
- 11 Wood B J, Nicholls J. The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, 66:389—400.
- 12 Navrotsky A, Akaogi M. The α , β and γ phase relations of Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 and Cr_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 : Calculation from thermochemical data and geophysical applications. *J. Geophys. Res.*, 1984, 89: 10135—10140.

Solubility and Mode of Occurrence of Si in Spinel

Li Jianping

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640)

Hugh St. C. O'Neill

(Bayerisches Geoinstitute, Universität Bayreuth, Bayreuth 95440)

Key words: spinel; solubility of Si; mode of occurrence of Si; mixing model

Abstract

Chemical compositions of spinel found in natural rocks such as peridotite and lunar rock and synthesized or reequilibrated in simple and complex systems show that, at middle-low pressure, spinel coexisting with olivine may contain some Si whose solubility increases with temperature and pressure. Using least squares regression, we fitted the experimental data in a simple system to a simple thermodynamic model and obtained the relation between variation in free energy for reaction $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Ol}) = \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Sp})$ and temperature. The result obtained is very similar to that deduced by Navrotsky and Akaogi (1984) from calorimetric and high pressure phase equilibrium data. This good agreement proves that, at middle-low pressure, Si may exist in the form of silicate spinel (Mg_2SiO_4) in picotite, and the activity of Mg_2SiO_4 component in $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ spinel solid solution can be expressed as $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Sp}} = (N_{\text{Mg}}^{\text{Sp}}/2)^2 \cdot (N_{\text{Si}}^{\text{Sp}})^2$ (N_i^{Sp} represents number of Mg and Si cations in unit structure formula of spinel on the basis of 4O^{2-}). This implies that $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ spinel solid solution has perfect short range order. The experimental and modeled results indicate that the solubility of Si in chrome spinel is very sensitive to temperature and hence may serve as a potential geothermometer.