

基于假三元模型的透辉石-硬玉固溶体热力学性质计算

刘鑫, 陆现彩

(内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210023)

摘要: 自然界中矿物多以固溶体形式存在, 据其晶体化学特征计算热力学性质是开展矿物成因理论研究的基础。本文引入描述二元矿物固溶体热力学性质的假三元模型, 计算得到了透辉石-硬玉固溶体系列的热力学性质。该模型通过构造一种高度有序的中间相, 同时考虑长程和短程有序效应, 基于热力学平衡态矿物固溶体自由能最低的规律, 可以计算特定组分下矿物的平衡自由能、焓和熵等热力学参数。本文针对透辉石-硬玉固溶体体系, 取绿辉石为其中间有序态, 计算了其活度-成分关系和温度-组分相图等, 发现绿辉石随温度升高的有序无序相变为一级相变, 相变温度为 $1\,148 \pm 25$ K, 与实验研究结果一致。本文获得的透辉石-绿辉石-硬玉体系的热力学参数可用于视剖面图方法研究 MORB 成分的岩石的榴辉岩相变质作用过程。

关键词: 透辉石-硬玉固溶体; 热力学性质; 有序度; 假三元模型

中图分类号: P579; P578.954

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)01-0104-09

Calculation of thermodynamic properties of diopside-jadeite solid solution based on the fictive ternary model

LIU Xin and LU Xian-cai

(State Key Lab for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Most minerals in the nature exist as solid solutions. Calculating the thermodynamic properties based on their crystal chemistry characteristics is the basis for the theoretical study of the formation of minerals. In this paper, a fictive ternary model for the simulation of thermodynamic properties of binary mineral solid solutions is introduced. The thermodynamic properties of diopside-jadeite solid solution were calculated. By constructing one ordered intermediate state mineral and considering both long-range order and short-range order effects, the model could calculate equilibrium thermodynamic parameters such as free energy, enthalpy, and entropy for a specific composition based on the rule that the lowest free energy corresponds to thermodynamical equilibrium mineral solid solution. The activity-composition relationship and temperature-composition phase diagram of diopside-jadeite solid solution system were calculated with omphacite as ordered intermediate state. It is found that the order/disorder transition of omphacite with increasing temperature is a first-order phase transition with a transition temperature of $1\,148 \pm 25$ K, which is in agreement with the experimental results. The thermodynamic parameters of the diopside-omphacite-jadeite system obtained in this paper can be applied to the study of the eclogitefacies metamorphism of

收稿日期: 2018-05-05; 接受日期: 2018-10-06; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(41425009)

作者简介: 刘鑫(1988-), 男, 博士, 主要从事计算矿物学研究, E-mail: liuxin@nju.edu.cn; 通讯作者: 陆现彩(1972-), 男, 教授, 主要从事矿物学研究, E-mail: xcljun@nju.edu.cn.

rocks with the MORB bulk composition by means of pseudosection thermobarometry method.

Key words: diopside-jadeite solid solution; thermodynamic properties; order; fictive ternary model

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41425009)

矿物的晶体化学特征反映了其形成的物理化学条件,矿物固溶体更是记录了丰富的成因信息,综合分析矿物的晶体化学变化和热力学性质,可重建成岩成矿过程的物理化学条件。在变质岩石学研究中,目前有两种主要方法估算变质作用的温度和压力条件:传统矿物温压计和视剖面图温压计(Powell and Holland, 2008; 吴春明等, 2013; 吴佳林等, 2015)。与传统矿物温压计仅仅利用实验标定的矿物对或组合推测温度压力不同,视剖面图方法以热力学基本方程为基础,利用矿物固溶体热力学数据库对特定全岩成分进行视剖面图计算,可以得到矿物共生组合、矿物相丰度、成分以及温度压力条件等丰富的信息,是目前研究变质作用物理化学条件和精细过程的最佳方法之一(Powell *et al.*, 1998; Powell and Holland, 2008; 魏春景等, 2009; 吴佳林等, 2015)。Powell 等(1998)开发了用于计算视剖面图的 Thermocalc 程序并建立了热力学数据库,前人先后提出了多种成分-活度模型,并用于变质作用的精细研究。但是由于地质过程的复杂性和固溶体矿物的多样性,现有矿物热力学数据库远远不够完善。研究矿物固溶体热力学性质的传统方法主要依靠化学分析和量热学,基于有限的不连续实验数据拟合热力学曲线,固有的实验误差和广泛存在的动力学效应会显著降低热力学参数的准确性。鉴于实验方法的局限性,过去几十年内建立了多种矿物固溶体热力学性质研究的理论计算方法,然而这些方法建立的矿物固溶体模型很难同时考虑长程有序效应(long-range order, LRO)和短程有序效应(short-range order, SRO)。为了弥补这一不足,往往需要知道足够多的原子间相互作用能,并且结合原子分布获得固溶体的最低自由能,因而需要海量的构型计算,而巨大的计算量和高昂的计算成本大大制约了这些理论方法的应用和推广。

本文介绍了一种全新的用于矿物固溶体热力学性质计算的假三元模型,该模型同时考虑了 LRO 和 SRO 效应,仅仅通过少量构型计算即可获得精细的固溶体热力学数据,能够准确预测矿物相变边界。本文将该方法用于研究榴辉岩中透辉石-硬玉固

溶体系列的热力学性质。榴辉岩是一种标志性高级变质岩,具有鲜明的构造成因意义(陈意等, 2005; 魏春景等, 2009; 张丽娟等, 2018),分析榴辉岩中的矿物固溶体体系的晶体化学特征,可利用视剖面图方法重建榴辉岩形成的温度压力条件(Green *et al.*, 2007; 魏春景等, 2009),为地球动力学和构造环境研究提供关键数据。

1 模型和方法

1.1 假三元模型

将一种固溶体矿物的分子式写为 MR , 其晶格中有数量相同的两种阳离子位点(或者人为地分为两种),记为 α 和 β 位点,都可被 $M1$ 和 $M2$ 两种阳离子占据。假设一个固溶体具有这种结构,并且包含 A 和 B 两种阳离子,则两个端员矿物为 AR 和 BR , 其中 A 和 B 都可以占据 α 和 β 两种位点。可在二元固溶体端员 $(A_\alpha A_\beta)R_2$ 和 $(B_\alpha B_\beta)R_2$ 之间考虑一个 $(A_\alpha B_\beta)R_2$ 端员作为中间有序态(图 1),这个相可以是自然存在的矿物,也可以仅仅是一种有序态。假如 3 个端员组分的浓度分别标记为 x_1 、 x_2 和 x_3 , 则存在:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (1)$$

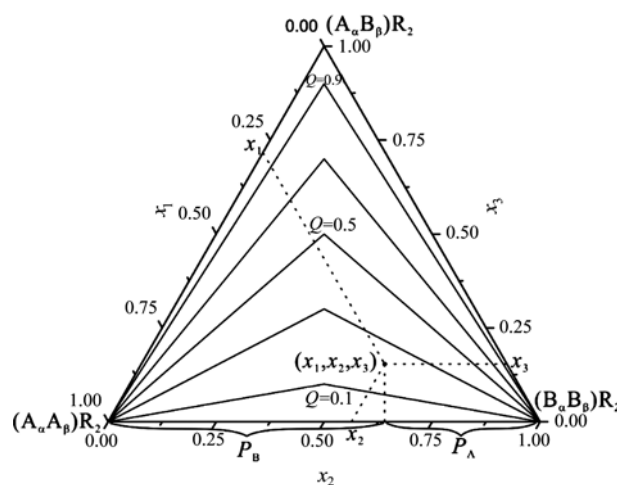


图 1 二元固溶体的假三元模型

Fig. 1 Fictive ternary model for binary solid solution

由于仅存在2个独立端员,引入的 $(A_\alpha B_\beta)R_2$ 端员是为了在规则固溶体模型中引入LRO参数 Q ,该组分也可以使用两端员摩尔分数 P_A 和 P_B 和分子式 $A_{P_A}B_{P_B}R$ 表示。那么, (x_1, x_2, x_3) 和 (P_A, P_B) 的关系如下:

$$P_A = x_3/2 + x_1 \quad (2)$$

$$P_B = x_3/2 + x_2 \quad (3)$$

如果 $P_{A\alpha}$ 和 $P_{A\beta}$ 分别是两种阳离子位点A原子出现的概率(B原子同理),应同时满足:

$$P_{A\alpha} = x_1 + x_3 \quad (4)$$

$$P_{A\beta} = x_1 \quad (5)$$

$$P_{B\alpha} = 1 - P_{A\alpha} = x_2 \quad (6)$$

$$P_{B\beta} = 1 - P_{A\beta} = x_2 + x_3 \quad (7)$$

$$Q = (P_{A\alpha} - P_{A\beta}) / (P_{A\alpha} + P_{A\beta}) = x_3/2 P_A (P_B \geq 0.5) \quad (8)$$

$$Q = (P_{B\beta} - P_{B\alpha}) / (P_{B\alpha} + P_{B\beta}) = x_3/2 P_B (P_B \leq 0.5) \quad (9)$$

有序度 Q 的变化范围是 $[0, 1]$ 。 $Q=1$ 意味着某个组分固溶体的最有序状态,其组分组成只能沿着图1所示三角形的2个腰边[分别为 $(A_\alpha A_\beta)R_2$ - $(A_\alpha B_\beta)R_2$ 连接线和 $(B_\alpha B_\beta)R_2$ - $(A_\alpha B_\beta)R_2$ 连接线]变化,A和B原子在 α 和 β 位置的占据上具有明显的选择性,总是尽可能先占据满其中一种位置。 $Q=0$ 意味着 $P_{A\alpha} = P_{A\beta}$ 和 $P_{B\alpha} = P_{B\beta}$,也就是说,A和B原子在 α 和 β 位置完全无序分布,组分沿着图1三角形的底边 $[(A_\alpha A_\beta)R_2$ - $(B_\alpha B_\beta)R_2$ 两个端员的连接线]变化。 $x=0.5$ 和 $Q=1$ 则对应完全有序中间态。

根据亚规则固溶体的Bragg-Williams(BW)模型(Bragg and Williams, 1934, 1935),固溶体的混合焓可以表示如下:

$$H_{\text{mix}} = P_{A\alpha}P_{B\alpha}(P_{A\alpha}W_{A\alpha} + P_{B\alpha}W_{B\alpha}) + P_{A\beta}P_{B\beta}(P_{A\beta}W_{A\beta} + P_{B\beta}W_{B\beta}) + P_{A\alpha}P_{B\beta}W_{\alpha\beta} + P_{A\beta}P_{B\alpha}W_{\beta\alpha} \quad (10)$$

这里的 W 都是Margules能量参数, W 可解释为有序态的焓相对于两个端员AR和BR的机械混合焓的增量,即 $W_{\alpha\beta} = \Delta H_{\text{ord}}$ 。将(4)~(7)式代入(10)式后化简可得:

$$H_{\text{mix}} = x_1x_2[x_1(W_{A\alpha} + W_{A\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) + x_2(W_{B\alpha} + W_{B\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})] + x_1x_3(x_1W_{A\beta} + x_3W_{B\beta}) + x_2x_3(x_2W_{B\alpha} + x_3W_{A\alpha}) + x_3W_{\alpha\beta} + x_1x_2x_3(2W_{A\alpha} + 2W_{B\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (11)$$

同时,定义以下等式:

$$W_{A\alpha} + W_{A\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} = W_{121} \quad (12)$$

$$W_{B\alpha} + W_{B\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} = W_{121} \quad (13)$$

$$W_{AB} = W_{131}, W_{BB} = W_{133}, W_{\beta\alpha} = W_{232}, W_{A\alpha} = W_{233} \quad (14)$$

$$2W_{A\alpha} + 2W_{B\beta} + W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} = W_{123} \quad (15)$$

这样,式(11)可以改写为:

$$H_{\text{mix}} = x_1x_2(x_1W_{121} + x_2W_{122}) + x_1x_3(x_1W_{131} + x_3W_{133}) + x_2x_3(x_2W_{232} + x_3W_{233}) + x_3\Delta H_{\text{ord}} + x_1x_2x_3W_{123} \quad (16)$$

这就是三元体系的亚规则固溶体模型混合焓表达式,适用于热力学性质不对称的体系。研究表明(Liu *et al.*, 2019),该表达式会显著高估混合焓和有序-无序相变边界,可对最后一项引入校正因子 K 解决:

$$H_{\text{mix}} = x_1x_2(x_1W_{121} + x_2W_{122}) + x_1x_3(x_1W_{131} + x_3W_{133}) + x_2x_3(x_2W_{232} + x_3W_{233}) + x_3\Delta H_{\text{ord}} + Kx_1x_2x_3W_{123} \quad (17)$$

值得说明的是, K 因子的引入,并不会影响任意二元体系(x_1, x_2 和 x_3 其中一个为0,对应于图1三角形的3条边)的焓效应,这也是引入该因子的前提。当 K 从1变化到0时,基于该展开式的计算结果与实验结果吻合度越来越高,根本原因在于BW模型没有考虑短程有序效应,因子 K 的引入和最后一项的消失,相当于对SRO效应校正,混合焓展开式为:

$$H_{\text{mix}} = x_1x_2(x_1W_{121} + x_2W_{122}) + x_1x_3(x_1W_{131} + x_3W_{133}) + x_2x_3(x_2W_{232} + x_3W_{233}) + x_3\Delta H_{\text{ord}} \quad (18)$$

值得注意的是,原本设定的LRO参数 Q 在经过校正之后携带了SRO效应信息,因此本方法的 Q 综合反映了LRO和SRO效应,很难将两者完全区分开。最后,BW模型下的每摩尔可交换原子的构型熵应该采取以下形式:

$$S_{\text{conf}} = -R(P_{A\alpha}\ln P_{A\alpha} + P_{B\alpha}\ln P_{B\alpha})/2 - R(P_{A\beta}\ln P_{A\beta} + P_{B\beta}\ln P_{B\beta})/2 \quad (19)$$

这样,结合式(18)和(19),可以写出自由能的表达式:

$$G_{\text{mix}}(Q, x, T) = H_{\text{mix}} - TS_{\text{conf}} \quad (20)$$

式(20)表明,当温度和组分固定时,一定存在有序度 Q^{eq} ,使得自由能最小。这个最小自由能即为固溶体的混合自由能。因此用 Q^{eq} 表示的平衡自由能、焓和熵可用以下方程表示:

$$G_{\text{mix}}(x, T) = G^{\text{eq}}(Q^{\text{eq}}, x, T) = \min[G(Q, x, T)] \quad (21)$$

$$S_{\text{mix}}(x, T) = S^{\text{eq}}(x, T) \quad (22)$$

$$H_{\text{mix}}(x, T) = G_{\text{mix}}(x, T) + TS_{\text{mix}}(x, T) \quad (23)$$

至此,矿物固溶体的所有混合热力学性质均可通过组分、温度、有序度 Q 和Margules参数计算,其中

Margules 参数能够使用经验势或第一性原理方法计算。

1.2 Margules 参数的计算

在计算中需要 6 个 Margules 参数: W_{121} 、 W_{122} 、 W_{131} 、 W_{133} 、 W_{232} 和 W_{233} , 可以通过单缺陷构型方法 (single-defect method, SDM) 和准随机构型计算 (quasi-random Structure, QRS) 两种策略 (Sluiter and Kawazoe, 2002; Vinograd *et al.*, 2006; Vinograd *et al.*, 2013) 获得。所谓的随机结构就是离子自由排布的构型, 这对于非常大的晶胞很容易实现。然而, 在超胞大小受限的计算中, 获得完全随机的构型异常困难, 只能用尽可能随机的构型代替, 也就是准随机构型, 这些准随机构型中可能存在短程有序现象。针对特定组分, 计算若干种准随机构型的能量, 求其平均后即可用亚规则固溶体模型 (式 24) 的焓拟合 Margules 参数。

$$H_{\text{mix}} = x_1 x_2 (x_1 W_{21} + x_2 W_{12}) \quad (24)$$

此外, 还需要知道 ΔH_{ord} , 这仅需要计算中间组分的有序结构相对于端员矿物的机械混合焓的增量就可以获得。

1.3 透辉石-硬玉固溶体系列的计算

在透辉石 (diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - 硬玉 (jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) 这种典型的耦合替代型的矿物固溶体中, 存在两种阳离子位置 (图 2), 较小的 M1 位置可以被 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 占据, 较大的 M2 位置可以被 Ca^{2+} 和 Na^+ 占据, 具有 $C2/c$ 空间群。透辉石的一对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可以被一对 Na^+ 和 Al^{3+} 替代而成为硬玉。该

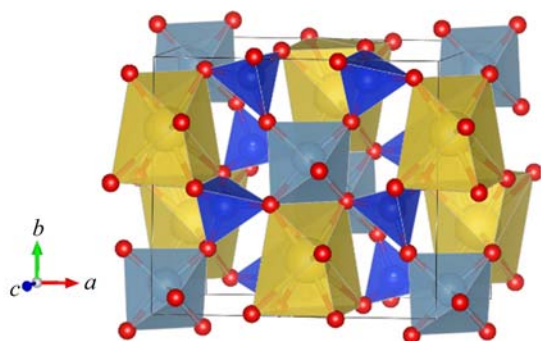


图 2 透辉石-硬玉固溶体的晶胞结构 (蓝色为 Si-O 四面体, 浅蓝色为 M1 八面体位置, 可以被 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 占据, 黄色为 M2 多面体位置, 可以被 Ca^{2+} 和 Na^+ 占据)

Fig. 2 Unit cell of diopside-jadeite solid solution (Si-O tetrahedrons are blue, M1 octahedrons are light blue which can be occupied by Mg^{2+} and Al^{3+} ; M2 polyhedrons are yellow, which can be occupied by Ca^{2+} and Na^+)

体系中存在中间相矿物绿辉石 (omphacite, $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$), 在低温下具有典型的有序结构, 也就是说 M1 和 M2 可以被细分为 M11、M12、M21 和 M22 等 4 种亚位置, 依次被 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 完全占据, 具有 $P2/n$ 空间群。考虑到发生了耦合替代, 这 4 个亚位点可以被重新分为两类, 一类包括 M11 和 M21, 另一类包括 M12 和 M22, 前者可以组合标记为 α 位置, 后者可以组合标记为 β 位置。这样, 绿辉石的分子式可写作 $[\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}]_{\alpha} [\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}]_{\beta}\text{Si}_2\text{O}_6$, 作为透辉石 (端员 1) 和硬玉 (端员 2) 的中间相 (端员 3), 从而建立了该体系的假三元模型。在高温下, 绿辉石晶胞的 M11、M12、M21 和 M22 等 4 种亚位置两两等价, 可以看做只有 M1 和 M2 两种阳离子位置, 具有 $C2/c$ 空间群。

由于 α 和 β 位置为组合所得, 只能利用准随机结构来获得 Margules 参数。因此, 除纯的硬玉、透辉石和绿辉石晶胞外, 还需建立一系列的准随机构型。在硬玉-透辉石、硬玉-绿辉石和绿辉石-透辉石 3 个二元固溶体路径上分别选择 7、3 和 3 个组分点进行计算, 计算使用 $6 \times 3 \times 3$ 硬玉结构超胞。计算使用 GULP 软件包 (Gale, 1997, 2005; Gale and Rohl, 2003), 使用的经验势如表 1 所示 (Vinograd *et al.*, 2007)。为了降低误差, 每个组分均选择 10 个准随

表 1 透辉石-硬玉的经验势模型

Table 1 Force field parameters for diopside-jadeite system

库仑势	电荷		
O core	0.751 575		
O shell	-2.457 515		
Si core	3.400 000		
Al core	2.550 000		
Na core	0.850 000		
Ca core	1.700 000		
Mg core	1.700 000		
Buckingham 势*	$A(\text{eV})$	$\rho(\text{\AA})$	$C(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$
Al core-O shell	1 115.686 6	0.291 905	0.000 000
Mg core-O shell	1 190.525 4	0.284 037	0.000 000
Ca core-O shell	10 050.375	0.238 457	0.000 000
Na core-O shell	9 956.983 5	0.218 298	0.000 000
Si core-O shell	995.922 38	0.304 057	0.000 000
O core-O shell	593.055 53	0.321 826	29.61 488
Spring 势	$k(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$		
O core-O shell	56.663 97		
Three-body 势	$k(\text{eV} \cdot \text{rad}^{-2})$	$\theta_0(^{\circ})$	
O shell-Si core-O shell	2.517 1	109.47	
O shell-Al core-O shell	1.469 3	90.000	
O shell-Mg core-O shell	1.051 4	90.000	

注: * 所有 Buckingham 势的截断半径都是 12 \AA 。

机构型进行计算,所有构型能量减去机械混合能后求平均值,再通过拟合亚规则固溶体模型的焓获得 Margules 参数(表 2), Margules 参数拟合效果如图 3。

表 2 透辉石-硬玉固溶体的 Margules 参数
Table 2 Margules parameters for diopside-jadeite solid solution

Margules 参数	kJ/mol
$W_{131} = W_{A\beta}$	18.615 4
$W_{133} = W_{B\beta}$	20.131 5
$W_{232} = W_{B\alpha}$	18.552 9
$W_{233} = W_{A\alpha}$	17.991 6
$W_{\alpha\beta} = \Delta H_{\text{ord}}$	-0.904 1
W_{121} (fitted)	33.789 4
W_{121} (5.38)	34.798 8
W_{122} (fitted)	36.598 6
W_{122} (5.39)	36.876 2

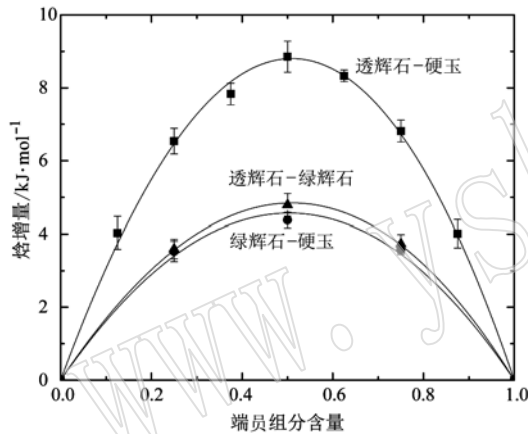


图 3 透辉石-硬玉体系的 Margules 参数图解
Fig. 3 Margules parameters for diopside-jadeite solid solution

2 结果和讨论

2.1 混合热力学性质

透辉石-硬玉体系混合焓等温线(图 4a)具有微弱的不对称性,中间组分的巨大低谷是由于结构中部分有序造成的,而且主要体现为 LRO。该体系的构型熵等温线(图 4b)显示,273 K 下的绿辉石的熵为 0,随着温度的升高,熵逐渐增加直到完全无序态的最大值,中间组分的构型熵低谷在 1 148 K 左右基本消失,对应混合焓的迅速增大,指示了有序-无序相变的发生。在较低温度下,混合自由能等温线(图 4c)被有序绿辉石组分分隔成两部分,此时绿辉石的自由能为负值;随温度升高,等温线逐渐变平滑,且所有组分的自由能均具负值。混合自由能的变化一

定程度上反映了其稳定性,但对稳定性的准确判断还需公切线分析的相图来说明。

2.2 超额自由能和温度组分相图

在物理化学研究中,通常用超额热力学性质表示实际固溶体和理想固溶体的热力学性质的差值,超额自由能(G^E)是应用最广的一个热力学参数,其表达式为:

$$G^E = G_{\text{mix}} - G_{\text{mix}}^{\text{ideal}} = G_{\text{mix}} + TS^{\text{ideal}} = G_{\text{mix}} - RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (25)$$

透辉石-硬玉固溶体的超额自由能(图 5)显示:在 1 123 K 以下,在绿辉石相的组分附近存在超额自由能的极小值,但是当温度高于 1 123 K 时,极小值迅速消失。

除超额自由能外,矿物固溶体(A, B)R 某端员组分的固相活度系数 γ 是另外一种常用的热力学参数,与固溶体超额自由能存在如下关系(Redlich and Kister, 1948; Plummer and Busenberg, 1987):

$$\ln \gamma_A = (G^E + x_B \partial G^E / \partial x_A) / RT \quad (26)$$

$$\ln \gamma_B = (G^E + x_A \partial G^E / \partial x_B) / RT \quad (27)$$

尽管有研究认为,晶格内的原子振动对自由能的贡献可以忽略(Benny *et al.*, 2009; Ruiz-Hernandez *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011),但亦有相反的观点(Vinograd *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2016)。本研究采用了 Vinograd 等(2007)对振动效应的校正公式:

$$S^{\text{vib}} = x_1 x_2 (x_1 S_1 + x_2 S_2) \quad (28)$$

其中,参数 $S_1 = 2.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $S_2 = 4.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。经过修正后的该体系的固相活度见图 6。

基于自由能等温线,通过公切线分析可得透辉石-硬玉固溶体的温度-组分相图(图 7)。对自由能考虑振动效应修正之后(虚线),相图的温度边界有所降低,透辉石一侧降低 100 K 左右,而硬玉一侧降低 200 ~ 300 K。同时可见两个较大的固溶隙,由中间相绿辉石分隔开。富透辉石一侧的固溶隙要比富硬玉一侧略大,相边界温度($\sim 1 623 \text{ K}$)也更高($\sim 1 473 \text{ K}$),这一认识与前人研究结果一致(Green *et al.*, 2007; Vinograd *et al.*, 2007)。

2.3 绿辉石的有序-无序相变

绿辉石的有序度随温度升高而发生显著的变化(图 8),有序-无序相变发生在 $1 148 \pm 25 \text{ K}$ 左右(虚线处),左右两侧分别为 $P2/n$ 相和 $C2/c$ 相。结合相图推断此处相变应为一二级相变。相变温度与前人实验结果 $1 138 \pm 10 \text{ K}$ (Carpenter, 1982)、数学分析结果

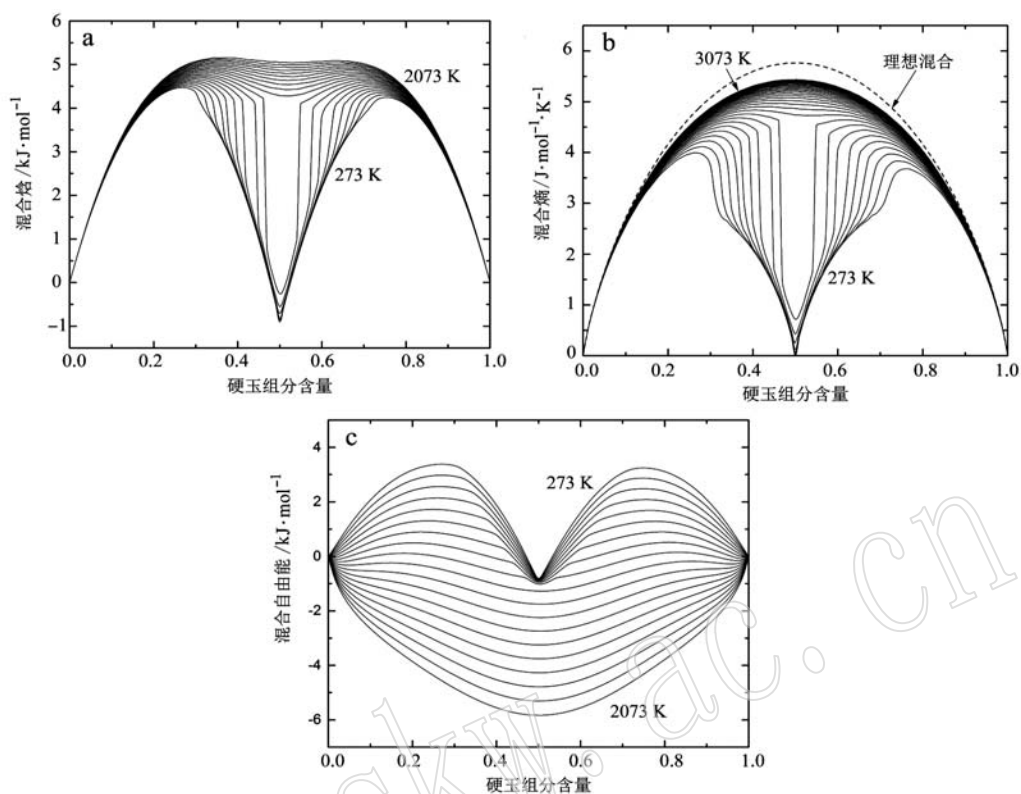


图 4 透辉石-硬玉固溶体的混合焓(a)、构型熵(b)和混合自由能(c)等温线(温度范围为 273 K 到 2 073 K, 间隔 100 K)
 Fig. 4 Isotherms of enthalpy (a), entropy (b) and free energy of mixing (c) for diopside-jadeite solid solution
 (The temperature is from 273 K to 2 073 K with a interval of 100 K)

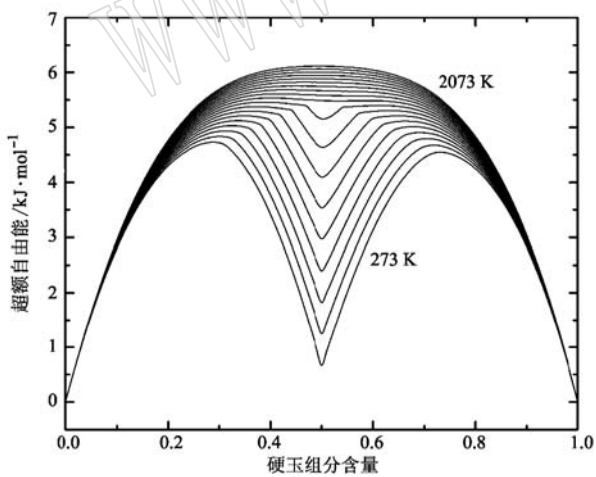


图 5 透辉石-硬玉体系的超额自由能
 Fig. 5 The excess free energy for diopside-jadeite solid solution

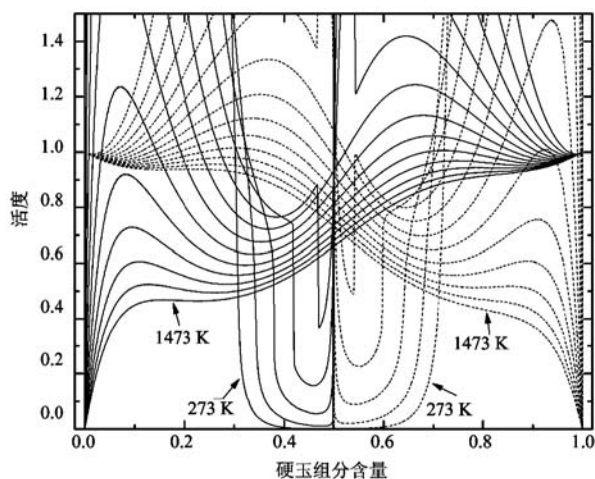


图 6 透辉石-硬玉体系的固相活度(实线和虚线分别表示硬玉和透辉石的活度, 间隔 100 K)
 Fig. 6 Activity plots for diopside-jadeite solid solution
 (The solid lines and dash lines show the activity of jadeite and diopside respectively with an interval of 100 K)

1 123 K (Green *et al.*, 2007) 和计算模拟结果 $1\ 150 \pm 20$ K (Vinograd *et al.*, 2007) 非常相似。需要说明的是, 很多研究分别讨论 M1 和 M2 两个位置的有序度 Q_{M1} 和 Q_{M2} , 分别提出 $Q_{M1} = Q_{M2}$ (Burton and Davidson,

1988; Vinograd, 2002a, 2002b) 和 $Q_{M1} = 2Q_{M2}$ (Rossi *et al.*, 1983; Vinograd *et al.*, 2007) 两种观点。但是,

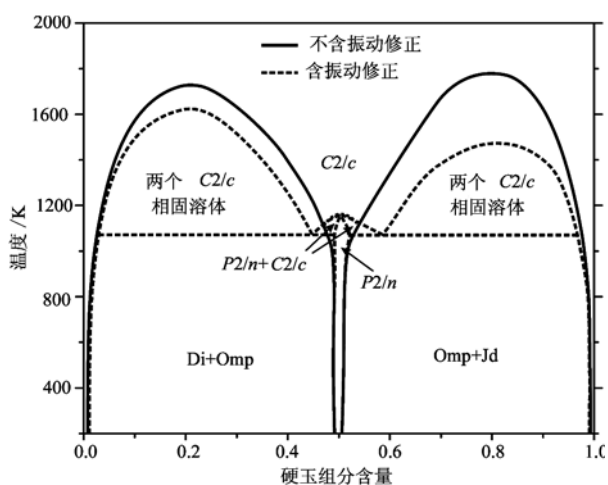


图7 透辉石-硬玉固溶体的温度-组分相图

(实线和虚线分别表示考虑振动贡献修正前后的相边界)

Fig. 7 Temperature-composition diagram for diopside-jadeite solid solution (The solid lines and dash lines show the boundaries without and with vibrational correction respectively)

由于本研究使用的模型相对简单, 仅用一个参数表征 LRO 和 SRO。低温下 LRO 和 SRO 共存, 高温下 LRO 消失, 但是 SRO 还存在, 这也是图 8 中的有序度不变为零的原因。

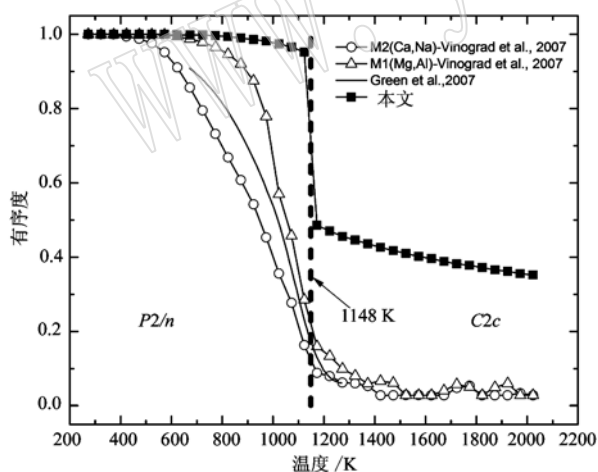


图8 绿辉石的有序度随温度的变化

Fig. 8 Illustration of LRO parameter varying with temperature

2.4 讨论

本研究获得的透辉石-硬玉固溶体的热力学性质数据可以用于相关变质作用的热力学研究, 尤其适合 MORB 成分的榴辉岩相变质作用研究。事实上, 研究榴辉岩相变质作用需要多种矿物固溶体的热力学数据, 前人已经通过实验和计算的方法得到了石榴子石 (Wei *et al.*, 2004)、绿泥石 (Holland *et*

al., 1998)、单斜辉石 (Greenet *al.*, 2007)、角闪石 (Diener *et al.*, 2007)、斜长石 (Holland and Powell, 1996) 等矿物固溶体的热力学参数, 但准确性、可靠性和系统性存在显著差异, 本文得到的透辉石-硬玉体系的热力学数据较为系统, 并且充分考虑了两种有序度, 端员组分的参数与前人的数据高度一致, 表明可有效补充当前只存在端员组分热力学数据的不足, 适用于成分更为复杂含辉石-硬玉体系变质岩的成因研究。

同时, 本研究还验证了假三元模型的有效性, 该方法具有计算规模小、理论模型简单的特点, 可适用于其他相似替代型固溶体系列矿物的研究。这一方法的应用, 可以解决当前热力学数据不够系统的现实问题。由于可以避免动力学因素的干扰和实验条件和技术的限制, 这一方法至少可以部分替代实验方法的运用, 作为实验数据的有效补充, 为岩石成因和矿物成因研究提供数据支撑。

3 结论

(1) 通过插入有序绿辉石作为虚拟第三端员, 利用假三元模型揭示了透辉石-硬玉固溶体的热力学性质, 发现绿辉石的有序-无序相变为一级相变, 相变温度约为 1148 ± 25 K。研究获得的有序度变化与前人的模拟和分析结果吻合较好。

(2) 基于计算模拟结果和实验结果的对比, 证实了假三元模型用于二元固溶体热力学性质研究的有效性, 并从一定程度上解决固溶体短程有序效应无法衡量的问题。利用准随机结构计算 Margules 参数和假三元模型可以快速计算二元固溶体和耦合置换固溶体的热力学性质。

致谢 本文受南京大学优秀博士研究生创新能力提升计划 B 资助。

References

- Benny S, Grau-Crespo R and de Leeuw N H. 2009. A theoretical investigation of α -Fe₂O₃-Cr₂O₃ solid solutions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(5): 808~815.
- Bragg W L and Williams E J. 1934. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 145(855):

699 ~ 730.

- Bragg W L and Williams E J. 1935. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. II[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 151(874): 540 ~ 566.
- Burton B P and Davidson P M. 1988. Order-disorder in omphacitic pyroxenes: A model for coupled substitution in the point approximation-Reply[J]. American Mineralogist, 73(7 ~ 8): 916 ~ 918.
- Carpenter M A. 1982. Time-temperature-transformation (TTT) analysis of cation disordering in omphacite[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 78(4): 433 ~ 440.
- Chen Yi, Ye Kai and Wu Chunming. 2005. Reviews on applying common-used geothermobarometers for eclogites[J]. Acta Petrologica Sinica, 21(4): 1 067 ~ 1 080 (in Chinese with English abstract).
- Diener J, Powell R, White R, *et al.* 2007. A new thermodynamic model for clino- and orthoamphiboles in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ [J]. Journal of Metamorphic, 25(6): 631 ~ 656.
- Gale J D. 1997. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 93(4): 629 ~ 637.
- Gale J D. 2005. GULP: Capabilities and prospects[J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 220(5-6-2005): 552 ~ 554.
- Gale J D and Rohl A L. 2003. The general utility lattice program (GULP)[J]. Molecular Simulation, 29(5): 291 ~ 341.
- Green E, Holland T and Powell R. 2007. An order-disorder model for omphacitic pyroxenes in the system jadeite-diopside-hedenbergite-actinomite, with applications to eclogite rocks[J]. American Mineralogist, 92(7): 1 181 ~ 1 189.
- Holland T, Barker J and Powell R. 1998. Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [J]. European Journal of Mineralogy, 10(3): 395 ~ 406.
- Holland T and Powell R. 1996. Thermodynamics of order-disorder in minerals: II. Symmetric formalism applied to solid solutions[J]. American Mineralogist, 81(11): 1 425 ~ 1 437.
- Liu X, Vinograd V L, Lu X, *et al.* 2016. Thermodynamics of mixing in an isostructural solid solution: Simulation methodologies and application to the rutile-cassiterite system[J]. American Mineralogist, 101(5): 1 197 ~ 1 206.
- Plummer L N and Busenberg E. 1987. Thermodynamics of aragonite-strotronianite solid solutions: Results from stoichiometric solubility at 25 and 76°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(6): 1 393 ~ 1 411.
- Powell R and Holland T. 2008. On thermobarometry[J]. Journal of Metamorphic Geology, 26(2): 155 ~ 179.
- Powell R, Holland T and Worley B. 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC[J]. Journal of metamorphic Geology, 16(4): 577 ~ 588.
- Redlich O and Kister A T. 1948. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 40(2): 345 ~ 348.
- Rossi G, Smith D, Ungaretti L, *et al.* 1983. Crystal-chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: A detailed study by crystal structure refinement[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 83(3 ~ 4): 247 ~ 258.
- Ruiz-Hernandez S E, Grau-Crespo R, Ruiz-Salvador A R, *et al.* 2010. Thermochemistry of strontium incorporation in aragonite from atomistic simulations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(4): 1 320 ~ 1 328.
- Sluiter M H F and Kawazoe Y. 2002. Prediction of the mixing enthalpy of alloys[J]. EPL (Europhysics Letters), 57(4): 526.
- Vinograd V L. 2002a. Thermodynamics of mixing and ordering in the diopside-jadeite system: II. A polynomial fit to the CVM results[J]. Mineralogical Magazine, 66(4): 537 ~ 545.
- Vinograd V L. 2002b. Thermodynamics of mixing and ordering in the diopside-jadeite system: I. A CVM model[J]. Mineralogical Magazine, 66(4): 513 ~ 536.
- Vinograd V L, Brandt F, Rozov K, *et al.* 2013. Solid-aqueous equilibrium in the $\text{BaSO}_4-\text{RaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system: First-principles calculations and a thermodynamic assessment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 122: 398 ~ 417.
- Vinograd V L, Gale J and Winkler B. 2007. Thermodynamics of mixing in diopside-jadeite, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, solid solution from static lattice energy calculations[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 34(10): 713 ~ 725.
- Vinograd V, Winkler B, Putnis A, *et al.* 2006. Static lattice energy calculations of mixing and ordering enthalpy in binary carbonate solid solutions[J]. Chemical Geology, 225(3 ~ 4): 304 ~ 313.
- Wang Q, Grau-Crespo R and de Leeuw N H. 2011. Mixing Thermodynamics of the Calcite-Structured (Mn, Ca) CO_3 Solid Solution: A Computer Simulation Study[J]. Journal of Physical Chemistry B, 115(47): 13 854 ~ 13 861.
- Wei C, Powell R and Clarke G. 2004. Calculated phase equilibria for low- and medium-pressure metapelites in the KFMASH and KMnFMASH

- systems[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 22(5): 495 ~ 508.
- Wei Chunjing, Su Xiangli, Lou Yuxing, *et al.* 2009. A new interpretation of the conventional thermobarometry in eclogite: Evidence from the calculated *PT* pseudosections[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(9): 2 078 ~ 2 088(in Chinese with English abstract).
- Wu Chunming and Chen Hongxu. 2013. Estimation of minimum or maximum pressure or temperature conditions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(5): 1 499 ~ 1 510(in Chinese with English abstract).
- Wu Jialin, Zhai Mingguo, Zhang Hong, *et al.* 2015. A brief review of the advance of pseudosection thermobarometry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(6): 1 711 ~ 1 721(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lijuan, Zhang Lifei and Chu Xu. 2018. Limitations of traditional thermobarometer in applications to low-temperature eclogites: A case study of UHP metamorphic belt in southwest Tianshan[J]. *Earth Science*, 43(1): 164 ~ 175(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈意, 叶凯, 吴春明. 2005. 榴辉岩常用温压在应用中应注意的问题[J]. *岩石学报*, 21(4): 1 067 ~ 1 080.
- 魏春景, 苏香丽, 娄玉行, 等. 2009. 榴辉岩中传统地质温压计新解: 来自 *PT* 视剖面图的证据[J]. *岩石学报*, 25(9): 2 078 ~ 2 088.
- 吴春明, 陈泓旭. 2013. 变质作用温度与压力极限值的估算方法[J]. *岩石学报*, 29(5): 1 499 ~ 1 510.
- 吴佳林, 翟明国, 张红, 等. 2015. 视剖面图温压计研究进展评述[J]. *岩石学报*, 31(6): 1 711 ~ 1 721.
- 张丽娟, 张立飞, 初旭. 2018. 传统温压计在低温榴辉岩应用中的局限: 以西南天山超高压变质带为例[J]. *地球科学*, 43(1): 164 ~ 175.

《岩石矿物学杂志》入编《中文核心期刊要目总览》2017年版

《岩石矿物学杂志》再次连续入编《中文核心期刊要目总览》地质学类核心期刊。《中文核心期刊要目总览》第一版于1992年由北京大学出版社出版,以后每3~4年更新研究和编制出版一次,在图书情报部门馆藏优化和读者导读方面发挥了重要作用。最新的2017版本的地质学类核心期刊表如下:

序号	刊名	序号	刊名
1	岩石学报	17	高校地质学报
2	矿床地质	18	矿物学报
3	地质学报	19	第四纪研究
4	地学前缘	20	现代地质
5	地质通报	21	地质与勘探
6	中国地质	22	矿物岩石地球化学通报
7	地球学报	23	矿物岩石
8	地质论评	24	地质科技情报
9	中国科学. 地球科学	25	地质科学
10	大地构造与成矿学	26	地层学杂志
11	岩石矿物学杂志	27	西北地质
12	沉积学报	28	新疆地质
13	吉林大学学报. 地球科学版	29	物探与化探
14	地球化学	30	岩矿测试
15	古地理学报	31	水文地质工程地质
16	地球科学	32	地球科学与环境学报