

岩浆熔体NBO/T值计算法的改进

袁万明

(河北地质学院 宣化 075100)

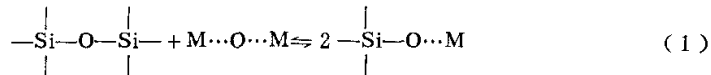
关键词 熔体结构 NBO/T值 非桥氧 熔体成分

摘要 本文提出了一种更切合实际的NBO/T值计算方法。挥发分对熔体结构影响较大,计算NBO/T值时必须予以考虑。岩浆岩是岩浆在演化过程中逸失大量挥发分后冷却结晶的产物,需用热力学方法计算熔体的挥发组分特别是水的含量。水主要由OH⁻对NBO/T值产生影响,提出了计算熔体X_{OH}和相应调整其他氧化物在熔体中含量的公式。对于H₂O、F、CO₂和P₂O₅如何参加计算的问题也作了讨论。

硅酸盐熔体结构的研究,近年来得到广泛重视,并已取得可喜进展。NBO/T比值是熔体聚合程度特征参数,是熔体结构的重要表征,它与熔体的粘度、密度、演化和含矿性等性质有着密切关系,从而NBO/T值的准确计算具有重要意义。但是,目前关于NBO/T值的计算方法,仍不尽完善。本文试图在前人研究基础上,提出进一步改进的NBO/T值算法,尽量使之更加趋于全面合理。

一、概 述

业已证明,硅酸盐熔体中各种元素均以离子或离子团形式存在,其中氧的结构类型有三种:(1)桥氧(O^o),是连接两个Si-O四面体的氧,它与Si⁴⁺或取代Si⁴⁺的四次配位阳离子连接;(2)非桥氧(O⁻),是连接一个Si⁴⁺和一个非四次配位金属阳离子的氧;(3)自由氧(O²⁻),是连接两个非四次配位的金属阳离子的氧。电荷大、半径小、电离势大的阳离子Si⁴⁺、Al³⁺、Fe³⁺、P⁵⁺等,与氧阴离子结合的键中共价键所占比例大(64.7~40.7%),结构上常构成四面体的中心离子(相应于O^o)。电荷小、半径大、活动性较大的阳离子K⁺、Na⁺、Li⁺、Rb⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺等,与氧阴离子结合的形式以离子键为主(68.7~90.0%),结构上不能构成四面体的中心离子,一般与O⁻或O²⁻结合。三种类型氧之间,即各种离子团之间的关系可用下式表示:



式中Si代表高价阳离子,M代表低价阳离子,⋯代表以离子键为主,一代表以共价键为主。上式可简写为:



由此可知, 熔体中高价阳离子与低价阳离子的增多与减少, 或者不同结构氧的增多与减少, 均影响反应的进行方向。

NBO(Non-bridging oxygen)代表非桥氧摩尔值, T(Tetrahedrally coordinated cation)代表四面体配位阳离子摩尔值。计算NBO/T值的基本公式(莫宣学, 1985; Mysen et al., 1982)为:

$$\text{NBO/T} = (2\text{O}^{2-} - 4\text{T})/\text{T} \quad (3)$$

其中 O^{2-} 为氧离子摩尔; $\text{NBO} = 2\text{O}^{2-} - 4$; T为 Si^{4+} 、 P^{5+} 、部分 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 以及用来平衡电荷的一部分 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的摩尔之和。

Mysen et al. (1982)采用此法计算结果表明, 玄武岩浆NBO/T值为0.9~0.6, 安山岩浆为0.5~0.3, 花岗岩浆为0.2~0.05。可见, NBO/T值愈大, 熔体粘度愈小。由式(3)知, 氧离子摩尔增大及四配位阳离子摩尔减小, 则熔体聚合程度增加。

二、异 议

NBO/T值计算公式(3), 仅考虑了氧阴离子对熔体结构的影响, 这虽然是主要因素, 但不尽全面。迄今大量研究和实验证明, 挥发分对熔体的聚合程度影响甚大, NBO/T值的计算理应考虑挥发组分的作用。

那么, 挥发分又是怎样影响熔体聚合程度, 或者如何参加NBO/T值的计算, 急待需要解决。

岩石中的水含量, 在化学分析报告中一般以 H_2O^+ (化合水)和 H_2O^- (吸附水)表示。 H_2O^- 不是岩石和矿物的固有组分, 其量值随外界的温度、湿度的变化而变化, 它不影响熔体的结构特征, 故计算NBO/T时不予考虑。 H_2O^+ 包括有结构水(OH^-)和结晶水, 而 OH^- 参加晶体结构, 具有固定的配位位置和确定的含量, 所以计算NBO/T值时需要考虑 H_2O^+ 的作用。岩浆熔体中的 H_2O 呈 $\text{H}_2\text{O}_{(m)}$ (分子水)和 OH^- 二种形式存在(Stolper, 1982), 水的解聚作用是通过 OH^- 替代桥氧(O°)或者说通过破坏桥氧键 Si-O-Si 来实现的, 所以主要是 OH^- 对NBO/T值有影响, 而 $\text{H}_2\text{O}_{(m)}$ 呈中性, 作用不大。

值得注意的是, 不能将全岩分析结果的水含量值直接用于计算, 因为现在岩石中的水是岩浆熔体冷却结晶后的最终产物, 而在演化过程中往往有大量挥发分逸失, 故岩石化学分析中的水并不是岩浆熔体的真正水含量。因此, 需要借助热力学方法, 计算熔体中水的溶解度 $X_{\text{H}_2\text{O}}$, 进而求出 X_{OH} 。计算方法如下:

1. 首先通过其它方法求出熔体相的压力 $P(10^5 \text{Pa})$ 、温度 $T(\text{K})$ 和水逸度 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

2. 计算水的溶解度 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (Nicholls, 1980):

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0/RT + \ln f_{\text{H}_2\text{O}} - A/T - B - \Phi_P \\ = \ln X_{\text{H}_2\text{O}}^2 + (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})^2 \phi/T \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0/RT = 2.9147 \ln T - 9.6863 \times 10^{-4} T + 6.8593 \times 10^{-8} T^2 + 77.8899 T^{-1/2} - 28954.8 T^{-1} - 2263.27 T^{-2} - 15.8997$; $\Phi_P = (0.110 T^{-1} + 4.432 \times 10^{-5} + 1.405 \times 10^{-7} T - 2.394 \times 10^{-11} T^2) P + (7.337 \times 10^{-8} T^{-1} - 1.170 \times 10^{-8} - 9.502 \times 10^{-13} T) P^2 + (1.876 \times 10^{-10} T^{-1} + 4.586 \times 10^{-13}) P^3 - 1.191 \times 10^{-14} T^{-1} P^4$; $A = -34345.9$; $B = 18.3527$ 。

关于 ϕ 值, 马鸿文(1986)曾提出用于计算的回归方程, 但在应用时发现所得 ϕ 值出现负

值,说明有误,故在未校正之前,仍按Nicholls(1980)的方法计算为宜,即根据Nicholls(1980)给出的各种干熔体的 ϕ 值(表1),实际计算时通过与之对比而选取相近的 ϕ 值。

这样,用数值逼近法由(4)式解出 X_{H_2O} 。注意此处 X_{H_2O} 系摩尔分数,而非摩尔百分数。

表1 几种干熔体化学成分(mol%)与 ϕ 值的关系

Table 1 Relationship between the compositions (mol%) of some anhydrous melts and values of ϕ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	47.20	47.75	54.94	56.78	56.79	63.83	79.45	80.37	81.08	82.08	83.06
TiO ₂	1.07	2.21	0.65	0.77	1.43	0.95	0.29	0.22	0.22	0.06	0.08
Al ₂ O ₃	7.04	8.47	9.43	9.43	9.56	11.75	9.10	9.30	8.68	9.48	8.18
Fe ₂ O ₃	1.22	3.02	1.78	1.20	2.77	0.94	0.23	0.04	0.44	0.06	0.24
FeO	7.18	5.56	4.56	6.28	6.93	3.89	1.40	0.64	0.54	0.36	0.50
MnO	0.16	0.24	0.09	0.16	0.21	0.09	0.04	0.01	0.01	0.16	
MgO	22.19	12.10	14.93	9.95	7.81	5.52	1.06	0.44	0.88	0.03	0.06
CaO	12.16	15.53	10.51	12.11	10.59	7.84	2.02	1.23	1.18	0.28	0.34
Na ₂ O	1.70	3.73	2.52	2.73	3.38	4.61	3.36	4.20	3.89	5.55	4.36
K ₂ O	0.08	1.39	0.60	0.59	0.54	0.57	3.05	3.54	3.09	1.92	3.18
ϕ	6,506.6	6,516.8	5,365.3	4,844.0	4,743.5	4,303.1	4,927.3	3,989.9	4,760.5	5,305.8	4,266.1

注: 1. 苦橄岩; 2. 霞石岩; 3~5. 玄武岩; 6. 安山岩; 7. 花岗岩; 8~9. 花岗岩; 10. 伟晶岩; 11. 黑曜岩。

3. 求 X_{OH} 根据 $X_{H_2O} = X_{OH} + X_{H_2O(m)}$, $OH/(OH + H_2O(m)) = 1.0150134 - 0.16391H_2O + 1.2366 \times 10^{-2}(H_2O)^2 - 3.44 \times 10^{-4}(H_2O)^3$ (马鸿文, 1985), 导出求 X_{OH} 的公式:

$$X_{OH} = X_{H_2O} \cdot [1.015134 - 0.163919H_2O + 1.2366 \times 10^{-2}(H_2O)^2 - 3.44 \times 10^{-4}(H_2O)^3] \quad (5)$$

其中 H_2O 为熔体中 H_2O 含量(重量%), X_{OH} 与 X_{H_2O} 单位一致, 为重量%或mol%均可。

F和CO₂亦是岩浆挥发分的重要组成部分, 对熔体结构影响较为显著。F的作用与水类似, 主要是起解聚作用, 降低熔体粘度。

由于OH⁻和F⁻均属-1价阴离子, 在参加NBO/T值计算时, 不能象氧离子那样等同对待。笔者认为, 公式(3)中的2O²⁻代表氧离子结合键总数, 若将OH⁻和F⁻离子与O²⁻离子等同对待, 势必夸大了2O²⁻的实际结合键数。因此, OH⁻和F⁻均应按照1/2(OH + F)参加计算, 即每二个OH⁻或F⁻相当于一个O²⁻。

与H₂O相反, CO₂可使熔体聚合程度增加。Mysen et al. (1982)和Fine et al. (1985)的研究表明, 溶解在充分聚合的熔体(诸如NaAlSi₃O₈)中的CO₂, 部分地与原来起平衡Al^{IV}电荷的阳离子络合形成碳酸盐, 同时, Al由于缺乏平衡电荷的阳离子而成为变网阳离子。即使有足够的阳离子, Al^{IV}不改变配位状况, 但由于SiO₂或类似变种的形成, 亦增加了熔体的聚合程度(Boettcher, 1987)。CO₂溶解于硅酸盐熔体中形成CO₃²⁻, 其外加氧是通过把熔体中两个非桥氧转变为一个桥氧和一个CO₃²⁻而获得(Mysen, 1983), 从而降低了熔体的NBO/T值。对此, 可用下式表示:



实验证明, 在合成的含Ca±Mg的硅酸盐玻璃和天然玄武岩玻璃中, CO₂只作为畸变的钙或镁的碳酸盐离子络合物被溶解, 而不存在呈分子状态的CO₂(马鸿文, 1987)。天然岩浆都属于含钙镁的岩浆体系, 故CO₂主要呈钙镁以及可能部分钠的碳酸盐的形式存在。因此,

由式(6)知, 每个 CO_2 分子可使熔体减少二个 O^- 、增加一个 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 应作为“阴离子”参加NBO/T值计算, 结果相当于熔体只减少一个 O^- 。

P^{5+} 在硅酸盐熔体中呈四面体配位。关于 SiO_2 - P_2O_5 体系玻璃的振动谱学资料表明, $[\text{PO}_4]$ 四面体中一个氧与磷以双键结合(Mysen, 1983)。但当熔体中含有非桥氧或 Al^{3+} , 或者二者兼有时, 则形成分离的、无双键的磷酸盐络合物(莫宜学, 1985; Boettcher et al., 1987)。这样, P^{5+} 形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体后, 与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相比, 络阴离子 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 电荷剩余+1价。正如四配位的 Al^{IV} 需要阳离子平衡电荷一样, 每形成一个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 便相当于提供一个+1价阳离子。因此, 计算NBO/T值时, 还应计入 $\text{M}^+=[\text{PO}_4]^{3-}=\text{P}$ 。

此外, Ti^{4+} 的计算方式亦值得商榷。过去往往把 Ti^{4+} 当作四次配位阳离子而计入T值。实际上在绝大多数情况下, Ti^{4+} 呈六次配位, 不能与 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 P^{5+} 等并论。确切地说, 目前还没有过硬的分析测试证明有四次配位 Ti^{4+} 的存在。因此, Ti^{4+} 应以契尔马克替代方式对待为宜, 即:



因而将 Ti^{4+} 计入 M^{2+} 。

由于岩石化学分析数值是岩浆损失大量挥发分后的测试结果, 所以, 当熔体挥发组分含量得以恢复之后, 各氧化物在熔体中的含量还需相应予以调整。本文提出如下计算公式, 可能更为全面:

$$X_i = (100 - X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CO}_2} - X_{\text{F}} - \dots) X_i^d / 100 \quad (8)$$

式中 X_i 为含挥发分熔体中组分i的含量; X_i^d 为干熔体中组分i的含量; $i = \text{SiO}_2$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 和 P_2O_5 ; $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 X_{F} 、 \dots 为熔体中各挥发组分含量; 单位均为mol%。

三、改进后的算法

由上述情况可知, 挥发组分的作用不容忽视, NBO/T值算法有必要进一步改进。笔者认为, NBO/T值基本计算公式写为下述形式更为切合实际:

$$\text{NBO/T} = (2A - 4\sum\text{EM}^{IV}) / \sum\text{EM}^{IV} \quad (9)$$

其中 $\sum\text{EM}^{IV}$ 为硅(铝、钛、磷、铁)氧四面体中桥氧键数; A代表阴离子(Anion), 2A为阴离子键(包括氧离子键和各挥发组分有效阴离子键)之和; $(2A - 4\sum\text{EM}^{IV})$ 为熔体中氧离子的非桥氧键数; $(2A - 4\sum\text{EM}^{IV}) / \sum\text{EM}^{IV}$ 表示每个四次配位阳离子所具有的非桥氧键数。NBO/T值愈小, 则非桥氧比例愈小, 即熔体中Si-O-M键减少, 氧离子缺乏, 硅(铝, 铁, ...)四面体只得靠共用角顶氧连接, 共用氧愈多(O^0 愈多), 氧的残余电价愈小, 聚合程度愈高, 因而粘度愈大。另一方面, NBO/T值愈小, 则T所占比例愈大, Al^{IV} 亦相应增加, 而 Al^{VI} 相对减少, 故密度降低。

NBO/T值具体计算步骤归纳如下:

- (1) 将岩石化学分析结果中各组分重要百分比值换算为摩尔(mol)值(为避免小数位太多, 可乘以常数1000), 进而求出各氧化物以及 H_2O 、 F 、 CO_2 等挥发组分的摩尔百分数(mol%);
- (2) 求干熔体(即不包括挥发组分)中各氧化物的摩尔百分数(mol%);
- (3) 据公式(4)求熔体中的水含量 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol%)。严格讲, X_{CO_2} 、 X_{F} 、 \dots 亦应类似

X_{H_2O} 那样,通过热力学方法求出;

- (4) 据公式(5)求 X_{OH} (mol%);
- (5) 据公式(8)求其他氧化物在含挥发分熔体中的浓度(mol%);
- (6) 将调整后的各氧化物和挥发分摩尔百分数(mol%)换算为摩尔(mol);
- (7) 据第6步结果,求出熔体中各组分相应的阳离子摩尔(mol)和阴离子摩尔(mol);
- (8) 判断具四面体配位三价阳离子(Al^{3+} 、 Fe^{3+})的摩尔值 $M^{(IV)3+}$;当 $\Sigma M^{3+} > \Sigma M^{2+} + 2\Sigma M^{2+} + 4Ti$ 时, $M^{(IV)3+} = \Sigma M^{3+} - 2\Sigma M^{2+} - 4Ti$;当 $\Sigma M^{3+} < \Sigma M^{2+} + 2\Sigma M^{2+} + 4Ti$ 时, $M^{(IV)3+} = \Sigma M^{3+}$, 其中 $M^{2+} = K + Na + P$ (mol);
- (9) 计算四次配位阳离子摩尔 ΣM^{IV} ; $\Sigma M^{IV} = Si + P + M^{(IV)3+}$;
- (10) 计算阴离子键数 A ; $A = O^- + 1/2(OH + F) - CO_2$ (mol), 其中 O^- 为氧离子摩尔;
- (11) 由式(9)计算NBO/T值。

四、实例

以河南维摩寺花岗斑岩为例(表2)。表2中第(3)项为据测试值计算的所有组分的mol%。第(4)项为干熔体氧化物的mol%。已知 $T = 700^\circ C = 973K$, $P = 400 \times 10^5 Pa$, $f_{H_2O} = 370 \times 10^5 Pa$, 求得 $\mu_{H_2O}^0/RT = -23.98661$, $\Phi_F = 0.10660$, $\mu_{H_2O}^0/RT + \ln f_{H_2O} - A/T - B - \Phi_F = -1.23343$ 。据表2第(4)项,可知与表1中第(7)、第(8)项类似,故 ϕ 值取表1第(7)与第(8)项的中值,即有 $\phi = 4500$,从而得: $1 - 2X_{H_2O} + X_{H_2O}^2 + 0.21622 \ln X_{H_2O}^2 = -0.26670$,用数值逼近法由上式解出 $X_{H_2O} = 0.0745$ (摩尔分数)或 $X_{H_2O} = 7.45 mol\%$ 。由式(5)求得 $X_{OH} = 5.42 mol\%$ 。表2中第(5)项为据公式(8)求出的含挥发分熔体中各氧化物mol%。将各组分摩尔百分数换算为摩尔(表2第(6)项)。因为 $\Sigma M^{3+} = 271.0$ 和 $\Sigma M^{2+} + 2\Sigma M^{2+} = 337.4$,所以

表 2、河南维摩寺花岗斑岩NBO/T值计算表

Table 2 The calculation of NBO/T value for a granitic porphyry in Weimosi, Henan

氧化物	重量 % (1)	mol × 1000 (2)	mol % (3)	干熔体 mol % (4)	计 算 值			
					mol % (5)	mol × 1000 (6)	阳离子 mol × 1000 (7)	阴离子 mol × 1000 (8)
SiO ₂	71.04	1182.4	77.22	78.73	72.09	1103.8	1103.8	2207.6
TiO ₂	0.52	6.5	0.42	0.43	0.39	6.0	6.0	12.0
Al ₂ O ₃	13.67	134.1	8.76	8.93	8.18	125.2	250.4	375.6
Fe ₂ O ₃	1.74	10.9	0.71	0.73	0.67	10.3	20.6	30.9
FeO	1.54	21.4	1.40	1.43	1.31	20.0	20.0	20.0
MnO	0.07	1.0	0.07	0.07	0.06	0.9	0.9	0.9
MgO	0.35	8.7	0.57	0.58	0.53	8.1	8.1	8.1
CaO	0.87	15.5	1.01	1.03	0.94	14.4	14.4	14.4
Na ₂ O	3.86	62.3	4.07	4.15	3.80	58.2	116.4	58.2
K ₂ O	5.52	58.6	3.83	3.90	3.57	54.6	109.2	54.6
P ₂ O ₅	0.07	0.5	0.03	0.03	0.03	0.5	1.0	2.5
H ₂ O ⁺	0.27	15.0	0.98		7.45	114.0		
F	0.14	7.6	0.50		0.50	7.6		7.6
CO ₂	0.32	7.3	0.48		0.48	7.3		7.3
OH ⁻					5.42	82.9		82.9
总量	100.02	1531.3	100.05	100.01	100.00	1530.9		2784.8

$M^{(IV)3+} = 271.0$, $\Sigma M^{IV} = 1375.8$ 和 $A = 2822.8$, 因此 $NBO/T = (2 \times 2822.8 - 4 \times 1375.8) / 1375.8 = 0.1035$ 。同理, 计算熔体结构其他有关特征值时, 如 $P = 2N(O^{\circ}) / [2N(O^{\circ}) + N(O^{-})]$ 值, 也应参考本法予以计算。

致谢 本文是笔者硕士论文的一部分。全文承蒙导师邱家骧教授详细审阅, 工作中曾得到莫宜学副教授的帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 莫宜学, 1985, 岩浆熔体结构, 地质科技情报, 2, 21~31.
 马鸿文, 1985, 天然硅酸盐熔体中水的溶解度与结构种(Species)计算, 矿物岩石, 3, 60~69.
 Mysen, B.O., 1983, 硅酸盐熔体的结构, 地质地球化学, 1985, 11, 22~30.
 马鸿文, 1987, 天然湿岩浆熔体结构的计算, 地质科技情报, 1, 139~143.
 Boettcher, A., Luth, R.W. and white, B.S., 1987, Carbon in silicate liquids: the system $NaAlSi_3O_8-CO_2$, $CaAl_2Si_2O_8-CO_2$, and $KAlSi_3O_8-CO_2$, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97, 297~304.
 Fine, G. and Stolper, E., 1985, The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 105~121.
 Mysen, B.O., Virgo, D. and Seifert, F.A., 1982, The structure of silicate melts-Implications of natural magma, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 353~383.
 Nicholls, J., 1980, A simple thermodynamic model for estimating the solubility of H_2O in magmas, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 211~220.
 Stolper, E., 1982, The speciation of water in silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2609~2620.

IMPROVEMENT OF CALCULATION METHOD OF NBO/T VALUE FOR MAGMATIC MELTS

Yuan Wanming

(Hebei College of Geology, Xuanhua, 075100)

Key words: Melt structure; NBO/T; Nonbridging oxygen; Melt composition

Abstract

This paper proposes a calculation method of NBO/T value that is more conformable to reality. Volatile components exert a larger effect on the melt structure, and must be taken account for the calculation of NBO/T value. The igneous rock in nature is the final product formed by cooling and crystallization of melt in which large amounts of volatile components have generally been lost during melt evolution. Therefore, it is necessary that the volatile in melt is recalculated by thermodynamic methods. As for water, the paper considers, it is the OH^- that effects on NBO/T value. The paper brings up the formulae concerning calculating X_{OH} (OH mol%) and correspondingly readjusting other oxide content. A new opinion is suggested on the participation of H_2O , F, CO_2 and P_2O_6 in the calculation. An example that gives detailed illustration of the process for the calculation of NBO/T is given,