

了矿物的晶体结构、电子结构和化学键性质,所以大量分子轨道研究都致力于谱学数据的解释。成功地解释矿物谱学数据的例子很多,这里略举数例。Tossell等(1974)用X α 法成功地解释了 α -石英、橄榄石、金红石、方铁矿、赤铁矿等的光电子能谱、X射线发射谱和紫外反射谱。Snyder等(1976)用从头算法得到的B 11 四极偶合常数与用核磁共振方法在磷酸盐中观测到的数值相当精确地符合。Grodgicki等(1980)用迭代的EHMO法计算了石榴石和钙铁榴石中八面体位置和四面体位置Fe $^{3+}$ 离子的四极偶合常数,得到了与穆斯鲍尔测量基本符合的结果。笔者用EHMO法计算了CuO $^{10-}$ 的电子结构,由所得结果计算的绿松石中Cu $^{2+}$ 离子g张量主值为2.034, 2.141, 2.369, 与由电子顺磁共振测量得到的结果(2.043, 2.135), 2.373比较满意地符合。(5)解释矿物的其他物理性质。Vaughan等用X α 法对CoS $_4^{8-}$ 、CoS $_6^{9-}$ 等原子簇的研究可以作为这方面应用的一个例子。由于八面体配位Co $^{3+}$ 的最低空轨道eg与四面体配位Co $^{2+}$ 的部分占据的e轨道能量接近,故可以预计,在硫钴矿(Co $_3$ O $_4$)中,它们将有明显的混合,这使硫钴矿具有金属导电性和Pauli顺磁性。其他硫尖晶石(Phiospine)的性质也可用类似的方法给予解释。(6)预测地幔条件下矿物的电子结构和相关的性质。Tossell等(1976)曾在不同键长下计算过一些原子簇的电子结构,以期说明高压下矿物谱学性质的变化,并讨论高压下发生自旋态转变的可能性。赵敏光等(1981年)用半经验的分子轨道理论对红宝石R $_1$ 线高压红移的解释,可以作为这方面应用的另一个例子。显然,预测地幔条件下矿物的性质是分子轨道理论应用的一个很有吸引力的课题,因为在这样的条件下,即使能够对矿物的性质进行直接测量,也将是比较困难的。

综上所述,把分子轨道理论计算用来研究矿物体系虽然还不到二十年,但已取得了丰硕的成果。可以预期,随着时间的推移,它将日益成为矿物学研究的重要理论工具。

后 记

矿物谱学是近代矿物学的一个重要组成部分,为矿物学的主攻方向之一。为了推动这方面的工作,本会矿物物理与矿物材料委员会于1983年11月在南京召开了一次矿物谱学学术交流会。参加会议代表共34人,收到论文71篇。本期除刊登两篇有关短文外,另选登几篇综述、介绍性文章,以飨读者。

一些岩石化学计算方法的历史回顾

谌 义 睿

(地质矿产部西安地矿所)

本文主要将涉及CIPW系统、尼格里法、巴尔特法和艾斯科拉法的若干历史情况。特别是尼格里法和巴尔特法引进我国后,由于没有系统地介绍其历史情况,产生了一些误解,必须加以澄清。

CIPW法创立甚早，发表于1962年和次年的两篇著作中。后来，H·S·华盛顿计算了迄止1913年的许多优良的岩石分析结果。这一方法原来的目的是计算标准矿物含量（以重量计），以对岩浆岩进行化学分类。至今，它的化学分类早以无人使用，只留下了标准矿物计算方法。此方法在我国有关岩石化学计算的出版物中，已有充足介绍，故不赘述。在国外，对此方法的阐明已有多家，例如英国C·Hkelsey（1965）与美国K·G·Cox等（1978）。现在，由于电算的使用，一般只要了解此方法的原理，对计算程序已可不必费心，只要提供分析数据，标准矿物数字顷刻即得。需要说明的是：此法本身即是无水计算，但改算成总数百分之百，而无挥发分计算，却要根据情况。例如，若不考虑由 CO_2 计算Cc（方解石），那么与 CO_2 同量的Ca就将占用 SiO_2 ，以致产生岩石硅饱和度上不应有的、标准矿物结果。

CIPW法在其创立时确是超乎时代的。艾斯科拉就曾说起二十世纪的头十年，连诺贝尔化学奖金的获得者都还在认为原子学说是一种假说，极有用而尚非实在，有可能而不肯定。艾氏在这里暗示CIPW法采用重量百分比表示，是时代背景造成的。尽管CIPW法有力地存至今日（只有巴尔特和华盛顿对其原貌有微小修改），但对它有许多批评。这些批评主要是针对其重量百分比表示法的，而且也是立足于对原子和离子的确切认识来批评它的。可是艾斯科拉（1954）预言的重量百分比很快即将完全成为过去，却没有成为事实。

首倡革新的是尼格里，他于1923年提出尼格里值法。它采用氧化物分子比例及百分比，抛开了重量比例。艾斯科拉（1954）认为对尼格里值使用得过分，而且对尼格里值的四面体空间图解不感兴趣。他为离子比例法有优越性，应该抛弃尼格里值法。此时已是尼格里逝世后约一年，而尼格里生前并没有抛弃这一套以他自己的名称呼的数值。巴尔特1962年的著作中也没有忘记介绍它。

尼格里的“分子理论矿物”是1933年提出的，1936年系统发表。我国在过去一般称其为尼格里标准分子法。这一方法自始创以后，没有经过什么修改与改进。直到巴尔特在1948年，即尼格里仍按方法原貌出版其《岩石与矿床》的同一年，就首先抛弃尼格里的基础化合物或基本分子（Basisverbindungen, BasisMoleküle）。巴尔特在1955年提出他自己的系统方法以后，也确实再没有采用基本化合物这一计算。这样，就不能再向硅不饱和的基础分子增添计算盈余的Q，而是只解与CIPW法一样地从饱和的标准矿物中，克扣出Q以生成硅不饱和的标准矿物，使Q收支相抵。挑明巴尔特这一改进的是艾斯科拉，他认为巴尔特表明了：尽管基本分子使得在在计算上显得更系统些，但并不是必要的一步。

尼格里使用分子单元一词，实际就是所算出的理论矿物分子数，它乘以分子重量并折算为百分比即CIPW标准矿物。尼格里称此理论矿物为矿物性化合物（Mineralverbindungen）。每一分子单元的重量称为相当重量，体积称为相当体积。岩石中分子单元数的百分比即其“两分子理论矿物”。艾斯科拉曾指责“分子理论矿物”一词不适当，因为它所相当的并不是分子，并且说原先布里（C·Burri）和尼格里（1945）就曾说到这一点。其实，这只能说是观点不同。如 KAlSi_3O_8 在尼格里为1个Or分子，而艾斯科拉则为5个组成Or的单阳离子。两者都不是氧化物分子数。

尼格里的分子理论矿物与CIPW理论矿物在数值上是接近的，都可据以大致推想出岩石性质。它除了是以标准矿物分子百分比表示而不同于CIPW的重量百分比外，主要差别是其标准矿物种类不受什么限制，因而可以有深带、中带和浅带标准矿物之分。这也是尼格里认

为优于CIPW法之处，因为它可以反映变质作用中与矿物成分变化相伴的化学变化。尼格里的深带标准矿物的种类与CIPW法大致相似。

应该注意的是CIPW法标准矿物符号是以小写字母开头的，只有Q, C, Z例外，但Q有人改为qZ(如Nockolds)或q, C改为小写，而尼格里标准矿物却是一律以大写字母开始，以资区别，避免混淆。CIPW矿物符号在使用中也有一些变通，如Cs (Ca_2SiO_4) 改为ln (lnrnite)。

巴尔特在1948年提出了标准岩胞法(standard cell)，我国也有人称为“氧法”。他的基本依据是在大多数岩石中，每160个氧就有大约100个阳离子，所以他把含160氧的岩石单元称为一个标准岩胞。这一方法在我国已有介绍。巴尔特的论文发表后，因有异议，他又作了答复。1953年A. Poldervaart认为岩石内(Si, Al) O_4 四面体较氧原子更少变化，也有人同意此观点。

十分有趣的是：艾斯科拉在其论文(1954)的后记中说道，巴尔特在从兰卡玛(K. Rankama)处听到艾氏的新建议，即给艾氏写了信，说他(巴)在1953年末，已着手写按离子百分比计算的文章，并表示将放弃其标准岩胞的建议，改为推荐阳离子百分比，因为此二者在一般岩石中非常近于一致。这个后记的内容，巴尔特并未否认，但在1962年再版其《理论岩石学》时，却并没有抛弃其标准岩胞。

巴尔特早在1945年就呼吁使用尼格里的“原子比例”和分子标准矿物，认为它比以重量表示的标准矿物大有好处，但是他的系统计算方法却发表在艾斯科拉之后一年(1955)，而艾斯科拉也承认从巴尔特较早的著作中受到启发。

在这里，拟列述一下各种方法中所使用的概念：

1. CIPW—分子，分子数。
2. 尼格里—正电性元素，原子数，分子单元，分子标准矿物，相当重量，相当体积。
3. 巴尔特—相当分子比例(实即原子比例)，阳离子百分比，(伴生)阴离子，分子标准矿物。
4. 艾斯科拉—阳离子数，单阳离子氧化物(one-cation oxides)，单阳离子标准矿物(亦称单阳离子分子标准矿物)。

巴尔特在1962年陈述了所谓最新发展的计算法。除了不用艾斯科拉的“单”字外，其余与艾斯科拉法似无差别。只是在计算出阳离子数以后，艾斯科拉文中只有计算表，而巴尔特则列述了计算各个标准矿物的具体步骤。此步骤限于深带(麻粒岩相)标准矿物的计算，其过程与CIPW相近，只是在Si不足时，按尼格里法(同样没有LC)等式，如 $4\text{En}=3\text{Fo}+\text{Q}$ ，抽取Si。至于中带和浅带(角闪岩相和绿片岩相—据艾斯科拉)标准矿物，巴尔特在1955已列有计算表，1962年介绍得更具体，这里就不重复。由于中、浅带实际矿物变化较大，标准矿物必须与岩矿鉴定结果相比，所以标准矿物的计算往往在岩石定名以后，一般只用作岩石化学研究的手段。

关于图解，尼格里的LMQ图解是按基础分子作出的，否则就不能用。尼格里-布里曾将实际矿物含量点入LMQ等边三角形中，虽后人有所沿用，其意义似乎不大。巴尔特的图解是Q-Ne-Ol，其中Q-F1-Px为等边三角形。在Q-F1线外推 $2/3$ 为Ne点位，Q-Px线外推 $1/3$ 为Ol点位。如此，在图解上分出A、B、C三个区，即Q-F1-Px, F1-Px-Ol, F1-Ne-Ol

分别代表硅过饱和、饱和与不饱和三类岩石。此图解与Irvine, Barager的 $Q'-Ne'-Ol'$ 图解貌合神离,因后者是用的CIPW标准矿物。McBirney和青木所用的QLM外推Lc, Ol的图解也是用的CIPW标准矿物。

在科学技术突飞猛进的今天,岩石化学将出现一个与电子技术相结合的新过程。在新的、理想的、岩石化学与矿物岩石学能很好结合的方法诞生以前,如果需要使用旧拐杖的话,弄清一些已有方法的本质及其历史情况是必要的。看来:(1)CIPW法尽管已被许多人已奉为常规,也有参考价值,但它确实有表示方法上的缺点和实际矿物间的相当差别。

(2)尼格里数值法可不采用。(3)巴尔特氧法不精确,岩石中的氧并不是160个,随时都可能出入,故不能用于精确计算。(4)尼格里标准矿物分子法可以用巴尔特1962年最后介绍的方法(拟称为艾-巴法)所代替。(5)如随大流,仍用CIPW法亦可。但是有些改进方法,如引入尼格里标准矿物间等式,对岩浆岩增加含水的中带标准矿物(如角闪石、黑云母),降低il及mt数字等,如Busseil(1983)等人之所为,还是可以参照的。

变形矿物岩石显微构造研究的进展

何永年

(国家地质局地质研究所)

变形矿物岩石的显微构造研究与组构分析,有助于阐明和恢复岩石变形过程中的环境条件和变形历史。因此,凡是与岩石变形有关的地质学问题,变形显微构造研究和组构分析都可以直接或间接地发挥作用。近年来,地学工作者越来越清楚地认识到,大型、中型、小型与微型构造之间存在密切的联系和成因上的相似性,也更加注意到结晶物质在变形过程中不同的变形机制,尤其是以固态流动和位错-扩散蠕变为机制的变形作用的重要性。大到板块驱动机制(地幔对流),小至晶格缺陷,都涉及变形显微构造的研究。最近十年来,物理冶金学和材料科学(位错理论)和高电压透射电子显微镜技术(TEM)的结合,使得变形矿物岩石的显微构造研究进入了一个新的阶段。

大量的实验研究表明,岩石在塑性流动过程中,结晶体内由变形引起的显微构造,例如变形晶体的形状、晶粒边界特征、亚晶粒的存在、重结晶以及晶格缺陷(主要指线缺陷——位错)的形态的分布等与变形时的温度、压力、应变速率等参数有关;而自由位错密度、位错壁间距、亚晶粒大小、动态重结晶颗粒大小等显微构造参数则主要与变形时的偏差应力或差异力有关。尽管这一方面的研究只是刚刚开始,还存在许多重大的问题,但对这些关系的深入研究,无疑为恢复岩石的变形条件和定量地探讨构造应力场问题,迈出了重要的一步。

下面以橄榄石为例,说明这些变形引起的显微构造特征与变形时各项环境参数之间的关系。

1.不同的变形温度,引起橄榄石不同的滑动系的活动,并产生不同类型的位错构造。