

# 斜长石韵律环带的结晶速率方程及其动力学机制

## Crystalline Velocity Equation and Kinetics Mechanism of Plagioclase Oscillatory Zoning

吴平霄<sup>1</sup> 吴金平<sup>2</sup> 李才伟<sup>2</sup> 肖文丁<sup>1</sup>

Wu Pingxiao<sup>1</sup>, Wu Jinping<sup>2</sup>, Li Caiwei<sup>2</sup> and Xiao Wending<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 2. 中国地质大学应用化学系, 武汉, 430074)

(1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640;*

*2. Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430074)*

**摘要** 根据物理化学基本原理,建立了斜长石韵律环带形成的数学模型。从晶体生长的基本原理出发,提出了按非连续机制生长的斜长石晶体结晶速率表达式。该速率表达式具有过饱和→成核→耗尽循环的反馈特征。斜长石中小尺度韵律环带起因于自组织过程,而与环境因素无关。其成因对应着相对静态的环境。

**Abstract** This study is based on the physical chemistry elementary principle to build the mathematics modal of the genesis of plagioclase oscillatory zoning. Based on the crystal growth elementary principle, a plagioclase crystalline velocity equation is suggested. This equation has the feedback property of Super-saturation→nucleation→depletion cycle. The small-scale oscillatory zoning is formed through self-organization with no relevance to the environmental factor. Its genesis is corresponding to the relative static environment.

**主题词:** 斜长石; 韵律环带; 结晶速率方程; 动力学机制

**Key words:** Plagioclase; Oscillatory zoning; Crystalline velocity equation; Kinetics mechanism

**分类号:** P574

**Classific. code:** P574

\* 1997-09-09收到, 1998-04-25改回。

本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 490079)成果之一。

**第一作者简介:** 吴平霄, 男, 1969年生, 博士, 岩石矿物学专业。

# 1 引言

对于斜长石韵律环带的成因，人们已从自组织理论出发作了不少探讨 (Haase et al., 1980; 李如生, 1984; 吴金平等, 1990), 值得注意的是这些探讨都是在一定的假设下从自催化晶体生长机制入手来进行的。然而 Pearce and Kolisnik (1990) 通过使用“干涉法”对斜长石环带作了仔细观察分析后指出: 存在两种类型的“韵律”型环带, 如图1, 一种为小尺度的韵律环带, 多数呈现组分变化范围 $<5\%$ , 宽度仅为 $1\sim 10\mu\text{m}$ , 环带之间的分界面平滑自形且具有规则性和周期性, 几乎没有什么侵蚀迹象。另一种为大尺度的韵律环带, 组分变化范围大多在 $10\%\sim 25\%$ , 宽度达 $100\mu\text{m}$ , 一般没有规律的周期性 (有少数例外), 带与带的分界平滑, 港湾状或复杂的形态, 通常在一次可确定的溶解事件之后形成。并由此进一步指出虽然自催化晶体生长机制可适用, 但过饱和 $\rightarrow$ 成核 $\rightarrow$ 耗尽循环或晶粒成核 $\rightarrow$ 生长 $\rightarrow$ 置换和溶解可能是获得反馈的更现实的机制。我们认为在 Pearce and Kolisnik (1990) 等提出的两种机制中, “过饱和 $\rightarrow$ 成核 $\rightarrow$ 耗尽循环机制可能更适用于第一种小尺度的韵律环带的成因, 而“晶粒成核 $\rightarrow$ 生长 $\rightarrow$ 置换和溶解机制可能更适用于第二种大尺度的环带成因。大尺度韵律型环带的形成, 由于带间存在明显的溶解现象, 因此它与对应于大规模的岩浆活动有关。

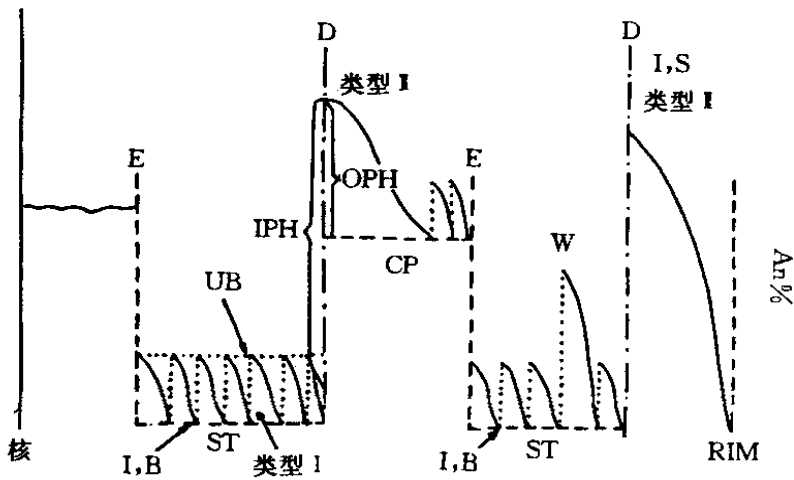


图1 用 Nomarski 激光干涉法得到的斜长石韵律环带 An 组分含量图 (Pearce and Kolisnik, 1990)  
 LB 为下部基线; UB 为上部基线; IPH 为内部局部峰高; OPH 为外部局部峰高; W 为线性环带宽; E 为自形外表形态; D 为溶解或熔融表面; ST 为钠谷; CP 为钙峰; LS 为最后钙穗; RIM 为环带边缘

Fig. 1 Diagrammatic illustration of An composition using Nomarski Laser interference imaging

Pearce (1990) 详细地分析了斜长石环带的图型 (图1) 表明, 斜长石韵律环带不是正弦函数或波函数意义上的韵律, 它是不连续的。这种韵律可能是由于生长和溶解, 反应或停止生长 (可能缓慢生长) 等作用的交替出现所致。因而这种晶体生长是周期的但不是连续的。晶体生长由于外界的突发事件而被中断, 从而导致光学不连续性和韵律的周期性。第一种类型的环带常见于辉绿玄武岩, 这种岩石冷却相对较快, 因而不能象岩浆混合一样形成大规模的环带。这种类型的环带存在于几乎所有的岩石类型的斜长石环带中, 其形貌比较自形, 厚度通常很

小,在微米级范围且环带很自形 (Anderson et al., 1983)。Pearce (1990) 的观察还证实了溶解和岩浆反应 (包括生长和溶解) 在岩浆岩晶体生长过程中是相当普遍的。第一种类型的环带与围绕晶体生长的扩散控制边界层的局部扰动有关, 第二种类型的环带则与大规模的岩浆活动有关。小面生长在斜长石岩浆结晶过程中是普遍存在的。在本文中, 仅讨论小尺度的韵律型环带。下面我们运用过饱和—成核—耗尽循环机制来建立韵律型环带形成的数学模型。

## 2 微观动力学机理和宏观动力学模型

为了按照该机制建立数学模型, 必须对该机理成立的晶体生长的微观机制作较为细致的分析与阐述。一般来说, 晶体的生长主要是包括界面过程和扩散过程 (热流过程可以忽略), 当晶体过冷度 (或过饱和度) 较大时, 晶体的生长是各向同性的, 这时所有的晶面生长速率大致相同, 晶体将按连续机制生长, 而且晶体生长的速率较大。从而使得晶面附近的熔体组分被迅速地消耗, 最终形成扩散控制的局面。以至使晶体附近溶体的非平衡程度 (或过饱和度) 不断降低而达到很小的值。斜长石系统属高潜热物质 (Kirkpatrick et al., 1979), 一个高潜热物质的晶体在偏离过饱和度很小时应当小面化生长, 所有按分子尺度来看的非平面的晶面应当长得很迅速, 然后又消失, 使得只有生长得缓慢的表面作为晶体的实际晶面被保留下来。这时晶体的生长将按层生长机制进行, 其生长速率极为缓慢 (近于停止)。在晶体进入十分缓慢的生长阶段过程中, 由于扩散过程一直在持续, 经过足够长的时间, 必然使晶面附近的过饱和度重新提高, 而且仅当过饱和度提高到一定的程度后, 才能在晶面上再次大规模成核, 通过晶面上再成核作用而重新启动新层的生长, 晶体的生长机制重新转变为连续生长机制, 如此循环往复, 就会得到规则性良好的韵律性环带。因此, 韵律型环带的形成是界面过程与扩散过程交替控制的结果。

根据上面的分析, 非平衡的晶面在消失之前可以认为晶体生长是按连续生长机制进行的, 根据 Pearce (1990) 的观察, 由于存在一条富 Na 的基线 (接近平衡) 钙峰和钠谷相差不大, 且每一层中 An% 的减少方式与平衡时的固相线变化趋势相一致, 因而可以把速率表示成与过饱和度成正比的形式:

$$v = k(x^s - x^{eq}) \quad (1)$$

(1) 式中  $x^s$  和  $x^{eq}$  分别为固相组分浓度和液相的组分平衡浓度,  $k$  为分配系数。

随着非平面的晶面消失, 过饱和度将达到一个极小值, ( $x^s - x^{eq} < \delta$ ) 在这之后, 在没有新的晶核产生之前, 晶体的生长速率是十分缓慢的 (几乎为 0) 与过饱和度无关的常数  $\bar{\epsilon}$ , 即:

$$V = \bar{\epsilon} \quad (2)$$

这一速度一直持续到过饱和度达到足够大的值, 当在平面上产生新的晶核之后, 则生长速率就重新按照 (2) 的方式进行。于是生长速率应统一地表示成如下的形式:

$$\bar{V} = \begin{cases} k_0(x^s - x^{eq}) & \text{当 } x^s - x^{eq} \geq \Delta_0 \\ \bar{\epsilon} & \text{当 } x^s - x^{eq} < \Delta_0 \end{cases} \quad (3)$$

其中  $\bar{\epsilon}$  为一个很小的值, 近似为0,  $\Delta_0$  为由层生长机制进入连续机制生长的临界过饱和度。假定结晶时固-熔两相界面满足局域热力学平衡条件, 则界面处固-熔两相的组成可近似看成等同于固-熔平衡线的组成, 为处理问题的方便, 由于整个过程偏离平衡不远, 将界面层中固液两相的分段取热力学极限, 即:

$$f = Lx^s \tag{4}$$

并进一步把  $L$  看成是与  $x^s$  无关的常数, 即将  $f$  近似为  $x^s$  的线性函数 (由斜长石系统的相图易知  $f$  与  $x^s$  不是真正线性的)。

吴金平等 (1996) 提出了硅酸盐熔体结晶动力学过程具有普适形式的数学模型:

$$\left. \begin{aligned} \frac{df}{dt} &= v_B - vf & t \geq 0 \\ \frac{dx_0}{dt} &= v[(x_0 - f) + \frac{D}{V} \cdot \frac{\partial x(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0}] & t \geq 0 \\ \frac{\partial x(r,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 x(r,t)}{\partial r^2} + V \frac{\partial x(r,t)}{\partial r} & 0 \leq r \leq \infty, t \geq 0 \\ x(r,t) &= x^\infty & r \rightarrow \infty, t \geq 0 \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

其中  $v_B = v_B(f, x_0), v_A = v_A(f, x_0), v = v_A + v_B = v(f, x_0), V = av(f, x_0)$ 。

该模型由描述晶面组成随时间变化的数学模型—界面质量守恒方程 I:

$$\frac{df}{dt} = v_B - vf, \quad t \geq 0$$

式中  $f$  表示晶面组成;  $v$  表示熔体相中各组分分子穿过界面进而在晶面上附着结晶的速率或称能量密度;  $v_B$  表示 B 组分在晶面上附着结晶的速率;

描述界面层中熔体组成随时间变化的数学模型——界面质量守恒方程 I:

$$\frac{dx_0}{dt} = v[(x_0 - f) + \frac{D}{V} \cdot \frac{\partial x(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0}], \quad t \geq 0$$

式中  $x_0$  表示紧邻晶面的熔体薄层中组分的浓度;  $D$  表示熔体相中组分的扩散系数;  $\frac{\partial x(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0}$  表示组分在界面处的浓度梯度。

描述熔体相 (扩散层) 组成随时-空变化的方程——熔体相的与时间相关的扩散方程:

$$\frac{\partial x(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x(r,t)}{\partial r^2} + V \frac{\partial x(r,t)}{\partial r}, \quad 0 \leq r \leq \infty, \quad t \geq 0$$

这一方程是从在熔体相深处一般存在一浓差扩散层, 在以结晶生长速率  $V$  移动的坐标系中导出的对流-扩散方程以及边界条件:

$x(r, t) = x^\infty, r \rightarrow \infty, t \geq 0$ 。这一边界条件假设熔体相中无对流作用, 在离界面足够远处的熔体相深处的满足的方程式等四个方程组成。无量纲化后, 得到无量纲化的结晶动力学方程:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{df}{d\tau} &= \bar{v}_B - \bar{v}f & \tau \geq 0 \\
 \frac{dx_0}{d\tau} &= \bar{v}(x_0 - f) + \bar{D} \cdot \left. \frac{\partial x(\bar{r}, \tau)}{\partial \bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} & \tau \geq 0 \\
 \frac{\partial x(\bar{r}, \tau)}{\partial \tau} &= \bar{D} \frac{\partial^2 x(\bar{r}, \tau)}{\partial \bar{r}^2} + \bar{V} \frac{\partial x(\bar{r}, \tau)}{\partial \bar{r}} & 0 \leq \bar{r} \leq \infty, \tau \geq 0 \\
 x(\bar{r}, \tau) &= x^\infty & \bar{r} \rightarrow \infty, \tau \geq 0 \\
 \text{其中 } \bar{v}_B &= \frac{v_B}{k_B}, \bar{v} = \beta \bar{v}_A + \bar{v}_B.
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

### 3 计算机数值模拟分析

将 (3) 式及 (4) 代入方程 (6) 得到斜长石韵律环带形成的数学模型为:

$$\left. \begin{aligned}
 f &= Lx^S \\
 \frac{dx^S}{d\tau} &= V(1 - L)x^S + D \left. \frac{dx^S}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} \\
 \frac{dx}{d\tau} &= D \frac{dx^2}{d\bar{r}^2} + \frac{dx}{d\bar{r}} \\
 x(\infty, \tau) &= x^\infty \\
 V &= \begin{cases} x^S - x^{eq} & x^S - x^{eq} \geq \Delta_0 \\ \epsilon & x^S - x^{eq} < \Delta_0 \end{cases}
 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中  $V = \frac{\bar{V}}{k}$  为无量纲速率;

方程 (7) 是一个高度非线性的微分方程, 无法求出其解析解, 但可以求出其数值解。利用差分迭代法, 编制计算机程序, 在计算机上进行数值模拟, 得到了不同参数的  $f - \bar{r}$ ,  $x - \bar{r}$  曲线的数值模拟结果, 将有关模拟数值列入表1, 图 (2) 给出了其数值解的模拟结果。

表1 模拟参数

Table 1 Simulating parameter

参数	$x^\infty$	$x^S$	$\epsilon$	$\Delta_0$	$L$	$\bar{D}$	$\tau$
图-2-a	0.46	0.47	0.01	0.33	1.5	20	$r=0 \sim 10000$
图-2-b	0.46	0.47	0.01	0.325	1.5	20	$r=0 \sim 10000$
图-2-c	0.46	0.47	0.01	0.305	1.5	20	$r=0 \sim 10000$

注:  $x^\infty$ 、 $x^S$ 、 $\epsilon$ 、 $\Delta_0$ 、 $L$ 、 $\bar{D}$ 、 $\tau$  分别为无量纲化的熔体相深处组分的浓度、界面处固相组分的浓度、极小值、过饱和度、常数、熔体相中组分的扩散系数、时间。

### 4 讨论

图 (2)  $f - \bar{r}$ ,  $x - \bar{r}$  的分布与图 (1) 所示的小尺度韵律环带有完全相同的性质。Pearce et al. (1990) 等的论文中指出小尺度的韵律环带有很好的下基线 (钠谷), 上基线 (钙峰) 则是不规则的, 运用这种模型能很好地解释这种现象。在我们的模型中, 作为钠谷, 显然应具有良好的重复性。因而钙峰的高低则具有一定的随机性, 因为在平面的重新成核生长需要达到一定的过饱和度。但在晶体平面上真正成核并长大则与具体的涨落大小、杂质以及环境因素的影响有关, 原则上讲任一次钙峰的出现, 不可能重复前面的钙峰值, 因而上部基线不像下部基线那样规则是理所当然的。另外, Pearce et al. (1990) 也还观察到, 也有部分尺度较大的韵律环带与小尺度韵律环带的特征一致。由上述的讨论可知其成因是与小尺度的成因是一致的, 只不过这时过冷度 (或过饱和度) 更大一些, 且可能是由于环境相对宁静且熔体相对纯净 (某些杂质成分有助于熔体在晶面上的成核)。

晶体生长的微观机理可分为粗糙界面的连续生长和光滑界面的非连续层状生长。对于斜长石系统这类高潜热的硅酸盐矿物, 其过冷度 (或过饱和度) 较高时按连续机制结晶生长, 而过冷度较低时则按非连续层状机制生长。层状非连续生长相对于连续生长而言, 其速率  $V$  极慢 (几乎为 0)。假定结晶时固液相界面满足局域热力学平衡条件, 则界面处固、熔相的组成仍可近似看成等同于固液平衡共轭线的组成, 并将分配系数  $k_0$  近似看成常数, 则在一定的压力下, 当系统的温度停留在  $T_c$  附近时, 则系统的结晶速率按 (3) 式变化。当结晶作用刚刚开始时, 晶面附近组分的过饱和度较大, 晶体按连续机制生长, 在相图 (图 3) 中则表现为  $A$  沿固相线变化到  $B$ ,  $C$  沿液相线变化到  $D$ , 随着晶体生长的进行, 结晶物质在晶面附近迅

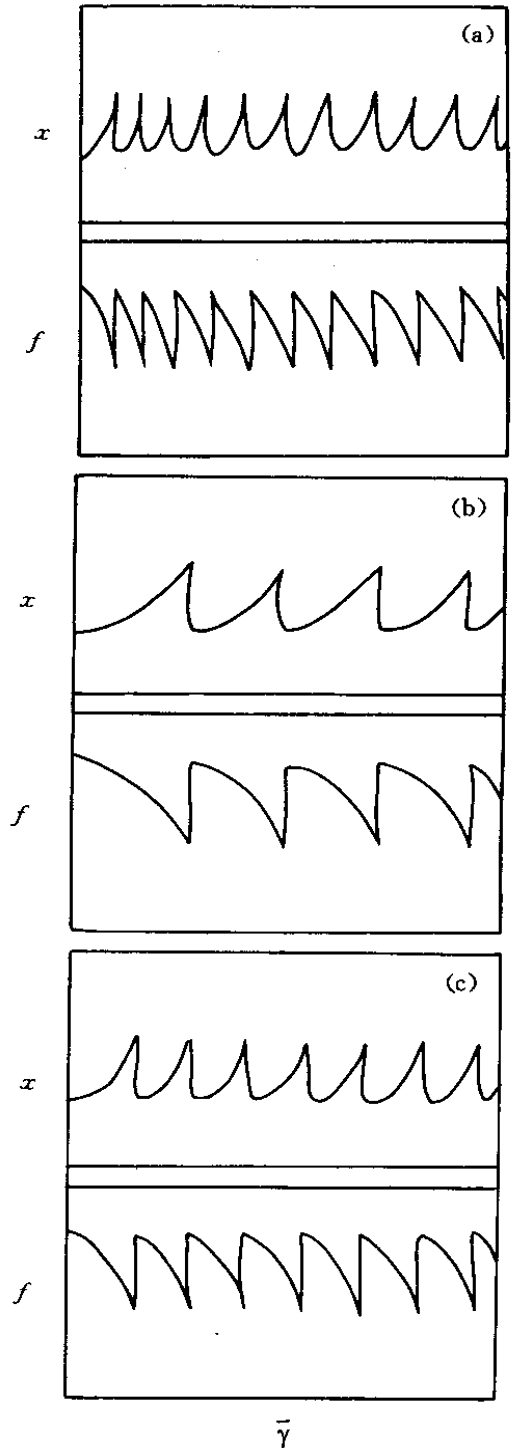


图 2 不同参数时的  $f - \bar{r}$ ,  $x - \bar{r}$  曲线的计算机数值模拟结果  
 Fig. 2 The computer simulation results of  $f - \bar{r}$ ,  $x - \bar{r}$  curves using different parameters

速被消耗, 这样, 晶面附近的过饱和度便逐渐亏损, 最终小于启动连续生长机制的临界过饱和度  $\Delta_0$ , 这时晶体生长转为按层生长机制进行, 生长速率几乎为0, 但由于扩散作用的持续, 经过足够长的时间以后, 晶面附近的过饱和度必然重新提高, 当饱和度升至一定的值时, 即  $x^s - x^{eq} > \Delta_0$ , 新一轮的生长被启动, 相图的状态重新回到 A、C 点, 晶体生长转又按连续生长机制进行, 如此循环往复, 便形成了斜长石韵律环带特有的自组织结构。当晶面附近组分的过饱和度幅度较小时, A 沿固相线下降的区间也较小, 一般 An 为 5%~10%, 这样便形成小尺度的韵律环带。而当过饱和度幅度较大时, A 沿固相线下降的区间便稍大一些, An 可达 20%。这类的韵律环带与 Pearce et al. (1990) 的观察是一致的: 环带的规模较小, 带与带间的宽度一般小于 1~10 $\mu\text{m}$ , 且较为平滑, 几乎没有什么溶蚀现象, 这种结晶生长环境应当是相对静态的环境。显然, 它们均是由斜长石系统中自组织作用形成的。因此说小尺度韵律环带的生长是按过饱和 $\rightarrow$ 成核 $\rightarrow$ 耗尽循环机制进行的, 其成因对应着相对静态的环境。

大尺度韵律环带的形成是由于结晶过程中, 系统在某一温、压条件下持续了一段时间以后, 当环境的温度、压力发生波动时, 则系统的平衡浓度  $x^{eq} = x^{eq}(T, p)$  也会发生变化。如温度上升了一点, 在某一时间便会出现  $x^s - x^{eq} \leq 0$  的情况, 这样结晶作用就会停止, 甚至导致晶面的溶解。压力的波动也会造成同样的影响, 经历一段较长的时间后系统处于新的温、压条件下, 再转入新的结晶生长状态, 这时所形成的韵律环带没有规则的周期性, 规模较大, 在环带间存在着明显的溶蚀迹象, 其特征对应于 Pearce et al. (1990) 所观察到的第二种类型的大尺度韵律环带。其形成机制应按晶粒成核 $\rightarrow$ 生长 $\rightarrow$ 置换和溶解进行, 成因则对应着相对动态的环境。

### 参 考 文 献

- 李如生. 1984. 岩浆岩中矿物组分分布的有序现象和耗散结构. 矿物学报, 4 (4): 303~310
- 吴金平, 王江海. 1990. 硅酸盐固溶体矿物中组分的韵律型空间分布及其形成过程的自组织. 矿物学报, 10 (3): 197~203
- 吴金平, 李才伟, 肖文丁, 杨问华. 1996. 界面质量守恒方程和一些生长层的自组织模型. 中国科学 (E 辑), 26 (6): 501~510
- Haase C S, Chadam J, Feinn D and Ortoleva P. 1980. Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. Science, 209: 272~274
- Pearce T H and Kolisnik A M. 1990. Observations of plagioclase zoning using interference imaging. Earth Science Reviews, 29: 9~26
- Anderson A T and Jr. 1983. Oscillatory zoning of plagioclase; Nomarski interference contrast microscopy of etched section. American Mineralogist, 68: 125~129
- Kirkpatrick R J, Klein L, Uhlmann, D R and Hays J F. 1979. Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite. Journal of Geophysical Research, 84: 3671~3676

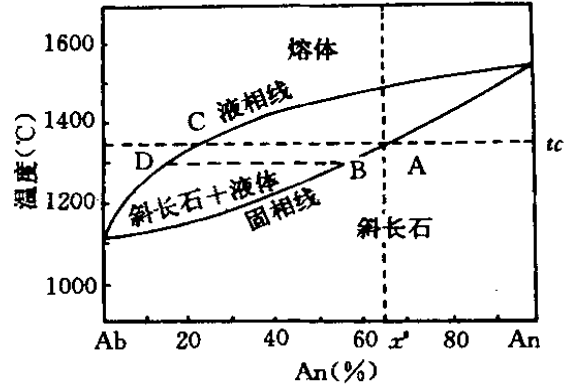


图3 斜长石 Ab-An 体系的相图

$T_c$  为固相线温度;  $x^s$  为固相线的平衡浓度

Fig. 3 The phase diagram of Ab-An system