

## X-射线衍射研究钾长石结构中的 Al/Si分布状态

朱小玲 黄家山

(中国地质科学院矿床地质研究所)

长石族矿物产于各种成因类型岩石中,在地壳中广泛分布,为一极其重要的造岩矿物。而钾长石的结构状态(或叫多形变体)能提供有关矿物形成条件的各种信息(温度、压力、结晶速度等),从而引起人们的兴趣。钾长石结构状态主要地由Al、Si在四个非等效位置,即 $T_{1(O)}$ 、 $T_{1(M)}$ 、 $T_{2(O)}$ 、 $T_{2(M)}$ 的分布所决定。所以,关于钾长石研究的很大一部份注意力集中在有关Al、Si分布状态上。本文也就对用粉末X射线衍射法测定钾长石结构中的Al、Si分布做些探讨。

笔者对若干地区的80个钾长石样品(其中包括透长石、正长石、微斜长石)进行了分析和测定,计算了Al在钾长石结构中Si(Al)—O四面体四个非等效位置的分布(统计的),得到如下结果:所有微斜长石的 $T_1$ 值都在0.9以上,而所有单斜钾长石则在0.9以下。界限是清楚的。这个数值是钾长石由单斜有序化向三斜有序化转变的转折点,也可说是由单斜对称向三斜对称转化的转折点。

### 钾长石结构中Al、Si“无序—有序”分布概念

Taylor(1933)<sup>(1)</sup>研究了长石的晶体结构,确定其基本“建筑”单元为四个非等效Si(Al)—O四面体构成的环,见图1。钾长石每个单胞含有四个 $KAlSi_3O_8$ , Si, Al比为3:1,在高温情

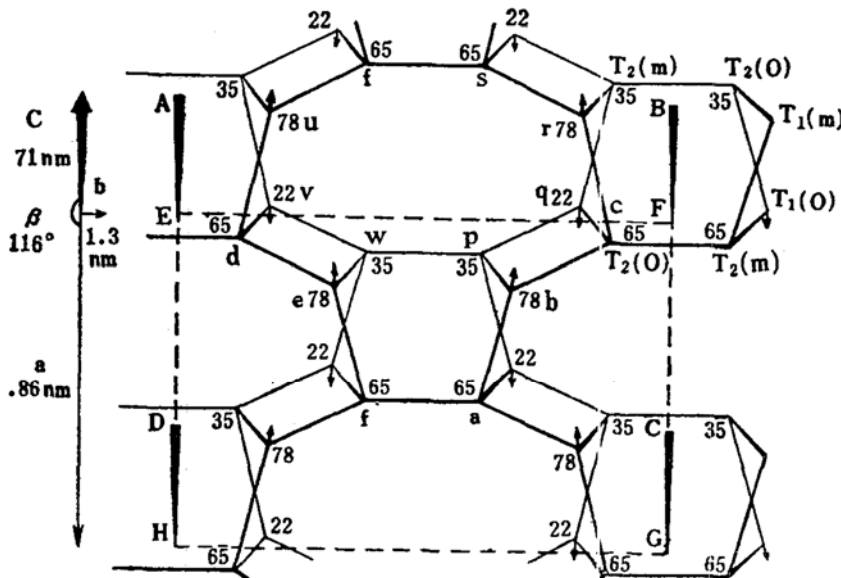


图1. 长石骨架四面体结的布局(沿 $C^*$ 轴在 $ab$ 平面上的投影)<sup>(2)</sup>  
Fig. 1. Topology of the tetrahedral nodes of the feldspar framework (The projection is down the  $c^*$  axis onto the  $ab$  plane) (After J. V. Smith, 1974. Fig. 2-5)

况下, Al、Si 在四个非等效位分布完全无序, 即在  $T_{1(o)}$ 、 $T_{1(m)}$ 、 $T_{2(o)}$ 、 $T_{2(m)}$  位置各占有 Al/4, 在常温下仍保持完全无序, 为透长石, 定其有序度为0。

自然界钾长石结构中, 有序化过程分为两个步骤: (1)  $T_{2(o)}$ 、 $T_{2(m)}$  位置中的 Al 分别向  $T_{1(o)}$ 、 $T_{1(m)}$  位置迁移, 这个过程保存了结构中的对称面, 是在单斜对称的情况下进行的。当 Al 全部集中到  $T_{1(o)}$ 、 $T_{1(m)}$  时,  $T_{1(o)}$ 、 $T_{1(m)}$  位置的 Al 各为 Al/2 (平均), 为正长石。称这个过程为单斜有序化, 表现在粉末 X 射线衍射谱上为 130、131 衍射线未见分裂, 而  $d_{(040)}$  减小,  $d_{(002)}$  增大。(2)  $T_{1(m)}$  中的 Al 向  $T_{1(o)}$  转移, 结构中对称面被破坏, 由单斜对称下降为三斜对称, 叫三斜有序化, 至 Al 全部集中于  $T_{1(o)}$  时为完全有序, 有序度为1, 即最大微斜, 衍射谱中 131 分裂为  $131$  和  $\bar{1}31$ , 130 分裂为 130,  $\bar{1}30$ 。

### 结构中四个非等效位置 Al 含量的测定

用 Philips PW1010、石墨弯晶单色器、 $CuK\alpha$ , 扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ 、纸速  $1^\circ/\text{cm}$ , 笔者先后测定了全国各地 (几乎所有省份) 的 80 个钾长石样品。并采用过 T. L. Wright<sup>[3]</sup> 提出的三峰法, P. C. Ragland<sup>[4]</sup> 导出的回归方程:  $\delta = (9.063 + 2\theta_{060} - 2\theta_{\bar{2}04})/0.34$ , 及 B. B. Гордиенко<sup>[5]</sup> 的经验公式来计算钾长石的有序度。考虑到自然界中的钾长石其有序化过程分为单斜有序化和三斜有序化两个步骤, 由完全无序到完全有序不能视为一个均匀变化过程。因此, 用上述方法来表示 Al/Si 有序化程度不如用  $Al_{T_{1(o)}}$  表示更直接、方便。为此, 笔者选用了 И. Е. Каменцев 和 О. Г. Сметаникова<sup>[6]</sup> 提出的公式, 对采自不同地区的 80 个钾长石样品分别计算其  $Al_{T_{1(o)}}$ 、 $Al_{T_{1(m)}}$ 、 $Al_{T_{2(o)}}$ 、 $Al_{T_{2(m)}}$ , 用  $Al_{T_{1(o)}}$  值表示钾长石 Al/Si 有序度这一方法的尝

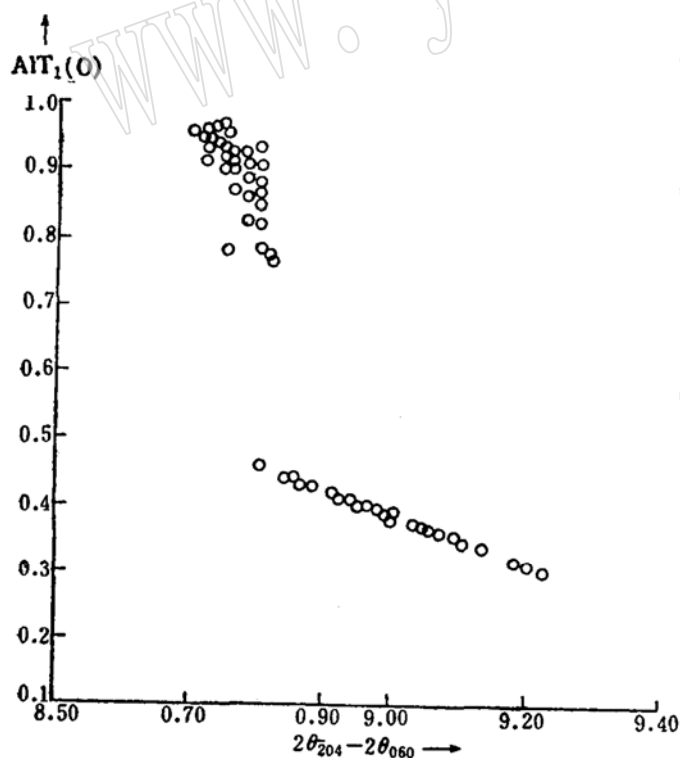


图 2.  $Al_{T_{1(o)}}$  随  $2\theta_{\bar{2}04} - 2\theta_{060}$  变化关系曲线  
Fig. 2. Plots of  $Al_{T_{1(o)}}$  versus  $2\theta_{\bar{2}04} - 2\theta_{060}$

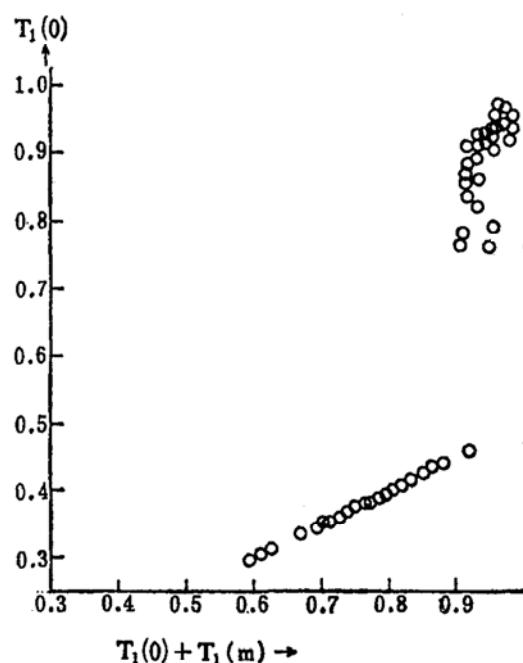


图 3.  $T_{1(m)} + T_{1(o)}$  —  $T_{1(o)}$  关系曲线  
Fig. 3. Diagram of  $T_{1(m)} + T_{1(o)}$  versus  $T_{1(o)}$

表 1.  $T_1$ ,  $T_{1(o)}$ ,  $T_{1(m)}$ ,  $T_{2(o)}$  和  $T_{2(m)}$  数据  
Table 1. Data of  $T_1$ ,  $T_{1(o)}$ ,  $T_{1(m)}$ ,  $T_{2(o)}$  and  $T_{2(m)}$

编号	定名	$\Delta P$	$T_1$	$T_{1(o)}$	$T_{1(m)}$	$T_{2(o)}$ = $T_{2(m)}$	编号	名称	$\Delta P$	$T_1$	$T_{1(o)}$	$T_{1(m)}$	$T_{2(o)}$ = $T_{2(m)}$	
1	微斜长石(含钠长石)	0.921	0.986	0.954	0.033	0.007	43*	微斜长石(含正长石及钠长石)		0.919	0.460	0.460	0.041	
2		0.925	0.985	0.955	0.030	0.008								
3		0.925	0.985	0.955	0.030	0.008	44	微斜长石(含钠长石)	0.650	0.909	0.780	0.130	0.045	
4		0.913	0.981	0.947	0.034	0.010	45	微斜长石(含钠长石)	0.650	0.904	0.777	0.127	0.048	
5		0.888	0.980	0.934	0.046	0.010	46	单斜钾长石(含钠长石)		0.882	0.441	0.441	0.059	
6		0.850	0.979	0.915	0.065	0.011	47		0.868	0.434	0.434	0.060		
7		0.930	0.975	0.953	0.023	0.012	48		0.854	0.427	0.427	0.073		
8		0.950	0.973	0.962	0.012	0.014	49		0.834	0.417	0.417	0.083		
9		0.913	0.973	0.943	0.030	0.014	50		0.819	0.410	0.410	0.091		
10		0.913	0.971	0.942	0.029	0.015	51		0.817	0.409	0.409	0.092		
11		0.963	0.970	0.967	0.004	0.015	52		0.799	0.400	0.400	0.101		
12		0.913	0.965	0.939	0.026	0.018	53		0.798	0.399	0.399	0.101		
13		0.950	0.959	0.955	0.005	0.021	54		0.793	0.397	0.397	0.104		
14		0.850	0.954	0.902	0.052	0.023	55		0.782	0.391	0.391	0.109		
15		0.913	0.951	0.932	0.019	0.025	56		0.782	0.391	0.391	0.109		
16		0.888	0.951	0.920	0.032	0.025	57		0.776	0.388	0.388	0.112		
17		0.913	0.951	0.932	0.019	0.025	58		0.773	0.387	0.387	0.114		
18		0.850	0.951	0.901	0.051	0.025	59		0.766	0.383	0.383	0.117		
19		0.850	0.951	0.901	0.051	0.025	60		0.764	0.382	0.382	0.118		
20		0.913	0.951	0.932	0.019	0.025	61		0.763	0.382	0.382	0.119		
21		0.850	0.951	0.901	0.051	0.025	62		0.762	0.381	0.381	0.119		
22	微斜长石(含少量正长石)	0.613	0.951	0.782	0.168	0.025	63		0.760	0.380	0.380	0.120		
23	微斜长石(含钠长石)	0.875	0.949	0.912	0.037	0.025	64		0.752	0.376	0.376	0.124		
24		0.788	0.949	0.869	0.081	0.028	65		0.749	0.375	0.375	0.125		
25		0.900	0.944	0.922	0.022	0.029	66		0.749	0.375	0.375	0.125		
26		0.913	0.933	0.923	0.010	0.034	67	0.749	0.375	0.375	0.126			
27		0.875	0.933	0.904	0.029	0.034	68	0.741	0.371	0.371	0.130			
28		0.788	0.933	0.861	0.013	0.034	69	0.731	0.366	0.366	0.135			
29		0.850	0.930	0.890	0.040	0.035	70	0.734	0.367	0.367	0.135			
30		0.888	0.930	0.909	0.021	0.035	71	0.730	0.365	0.365	0.135			
31		0.850	0.930	0.890	0.040	0.035	72	单斜钾长石(含方解石)		0.722	0.361	0.361	0.139	
32		0.725	0.930	0.824	0.103	0.035	73	单斜钾长石(含钠长石)		0.724	0.362	0.362	0.138	
33		0.713	0.926	0.820	0.107	0.037	74		0.701	0.351	0.351	0.150		
34		0.950	0.919	0.935	0.016	0.041	75		0.696	0.348	0.348	0.152		
35		0.850	0.916	0.883	0.033	0.042	76		0.669	0.335	0.335	0.166		
36		0.788	0.916	0.852	0.064	0.042	77		0.629	0.315	0.315	0.185		
37		0.900	0.916	0.908	0.008	0.042	78		0.614	0.307	0.307	0.193		
38		0.825	0.916	0.871	0.046	0.042	79		0.596	0.298	0.298	0.202		
39		0.850	0.916	0.883	0.033	0.042	80		0.594	0.297	0.297	0.203		
40		0.850	0.916	0.883	0.033	0.042								
41		0.788	0.916	0.852	0.064	0.042								
42		0.650	0.916	0.783	0.133	0.042								

\* 本样品为微斜长石、正长石和钠长石的混合物,且含钠长石较多,有误差。

试。其公式如下:

$$T_1 = T_{1(o)} + T_{1(m)} = 13.015 + 0.695 \times 2\theta_{060} - 0.813 \times 2\theta_{50}$$

$$\Delta P = -1.264 \times \Delta 2\theta_{(131-181)}$$

单斜钾长石  $Al_{T_1(o)} = Al_{T_1(m)} = \frac{T_1}{2}$

$$Al_{T_2(o)} = Al_{T_2(m)} = \frac{1 - T_1}{2}$$

三斜钾长石  $Al_{T_1(o)} = \frac{T_1 + \Delta P}{2}$

$$Al_{T_1(m)} = \frac{T_1 - \Delta P}{2}$$

$$Al_{T_2(o)} = Al_{T_2(m)} = \frac{1 - T_1}{2}$$

为便于观察,把计算的有关数据按 $T_1$ 值由大至小的顺序列于表1,并对 $2\theta_{(20'-060)}$ 与 $T_{1(o)}$ 作图,示于图2。

## 讨 论

尽管数据取自常规鉴定的扫描条件,但经仔细测定,其误差不大。从表中可明显看出,单斜钾长石与三斜钾长石的 $T_1$ 值有一清楚界限:所有微斜长石其 $T_1$ 值均大于0.9,而单斜钾长石则小于0.9,见图3。从Al在 $T_{1(o)}$ 的含量看, $T_{1(o)}$ 值在0.5—0.7区段是空缺的。由此可得出:自然界钾长石结构中,只有在 $T_1$ 位置Al的含量达到一定值时,Al才开始(统计地)由 $T_{1(m)}$ 向 $T_{1(o)}$ 转移,晶体结构中对称性产生变化,由单斜有序化转变为三斜有序化。当 $T_1$ 位置Al含量达到这个值时,钾长石一定要由单斜变为三斜。从测定结果看,这个值约在 $T = 0.9$ 。至少从粉末X射线衍射法上可以这样划分。

分析结果也证明了自然界中钾长石有序化过程分为两步:第一步Al由 $T_2$ 向 $T_1$ 转移。第二步Al由 $T_{1(m)}$ 向 $T_{1(o)}$ 转移。其间并非连续变化,而是有一转折点,如图2、3所示。这不同于在实验室,把同一微斜长石在同一温度下,用不同时间进行热处理那样,从三斜钾长石到单斜钾长石存在一连续变化(见Goldsmith和Laves, 1954, 表2)<sup>[7]</sup>。这可能是由于在漫长的地质年代里,温度缓慢下降,大部分Al有充分机会由 $T_{1(m)}$ 转向 $T_{1(o)}$ 的结果。

本文在撰写过程中承蒙郭宗山先生指导,特此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Taylor, W. H., 1933. Zeitschrift f. kristallographie 85, 425—442.
- [2] Joseph, V. Smith, 1974. Feldspar Minerals vol. 1, p. 34.
- [3] T. L. Wright, 1968. Amer. Min. vol. 53, no. 1-2, p. 88—103.
- [4] P. C. Ragland, 1970. Lithos vol. 3, no. 2, p. 167—187.
- [5] В. В. Гордиенко, А. А. Кухаренко, 1975. Минералогия и геохимия, Вып. 5, стр. 41—55.
- [6] И. К. Каменцев, О. Г. Сметаникова, 1977. Зап. Всес. Мин. Общва., Вып. 4, стр. 476—487.

[7] J. R. Goldsmith and F. Laves, 1954. *Geochim. Coschim. Acta* vol. 5, no. 1, p. 1—19.

## Determination of Al/Si Distribution of K-feldspars With X-ray Powder Method

Zhu Xiaoling

Hwang Jiashan

### Abstract

In this paper the method proposed by Camentsev et al. (1977) is adopted to deduce the Al-occupancies in k-feldspar. 80 samples collected from different provinces of China have been studied and their  $T_{1(o)}$ ,  $T_{1(m)}$ ,  $T_{2(o)}$ , and  $T_{2(m)}$  calculated. Meanwhile a  $T_{1(o)}$  versus  $2\theta_{(-)} - 2\theta_{(060)}$  diagram and a  $T_{1(o)} - T_{1(o)} + T_{1(m)}$  diagram are also plotted.

The values of  $T_1$  for all of these k-feldspars indicate they are microcline with  $T_1 > 0.9$  and monoclinic k-feldspars with  $T_1 < 0.9$ . There is a gap between 0.5 and 0.7 for the Al-occupancies in  $T_1$  as shown in Fig 3.

According to the experimental results, it is suggested that the ordering of Al/Si in natural k-feldspars are divided into two steps. The aluminium ions jump from  $T_{2(o)}$  and  $T_{2(m)}$  sites into  $T_{1(o)}$  and  $T_{1(m)}$  sites respectively, and then these in the  $T_{1(m)}$  sites jump into the  $T_{1(o)}$  sites. The first step is called the ordering in monoclinic structure and the second one the ordering in triclinic structure. The crystal will remain a monoclinic symmetry when the Al-occupancies in T are less than 0.9, but it will transform into a triclinic symmetry as soon as the Al-occupancies in  $T_1$  are larger than 0.9.