

文章编号: 1000- 6524(2001) 02- 0189- 10

角闪石电子探针分析数据中 三价铁比值的估算

John C. Schumacher

Institut für Mineralogie_Petrologie_Geochemie der Albert_Ludwigs Universität zu Freiburg,
Albertstrasse 23b, D_79104 Freiburg, Germany

中图分类号: P578.955

文献标识码: E

1 引言

角闪石命名法的多数用户希望用不能区分元素价态的角闪石电子探针分析数据进行分类。显然,正如 Leake(1968)和 Robinson *et al.* (1982)所归纳的,多数角闪石中至少含有一些三价铁离子,从而使分类遇到困难,因此角闪石命名法的典型用户需要估算角闪石中的三价铁的经验含量。

在缺少 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值分析测定的情况下,三价铁的经验估算并不一定会产生很差的估计值。在如下的条件下,经验估算三价铁离子会精确地得出和分析测定相同的结果:(1)分析数据完整(全铁加上所有其他元素);(2)分析测定准确;(3)矿物的化学计量(理想的阴离子和阳离子总和)已知。对角闪石来说,由于A位占位度的变化,使得条件(3)不能惟一地确定。然而,有关角闪石的化学计量学和元素分布的知识可以用来估计允许的结构分子式和三价铁的含量范围。

最为乐观的情况是:所限定的结构分子式之间的差别很小,并且所估算的范围处于分类图解的同一区域内。然而,也会存在着如下情况:化学计量允许的分子式的范围很宽,即在分类图解中跨越两个或更多的区域。某些人或许认为这将无从获得满意的结果,除非使用电子探针常规地测定三价铁的含量是可能的。在这种情况下,经验估计可能是最好的解决办法。

估算三价铁的程序至少要求重新计算全部二价铁的分析结果,得到一个不同的阳离子总和。为了更为充分理解估算三价铁比值的计算程序,就要求熟悉矿物分子式的计算方法。有关矿物分子式计算方法的详细讨论可见 Deer *et al.* (1966, 1992)的附录。关于角闪石中三价铁的估算, Stout (1972), Robinson *et al.* (1982, p. 3~ 12), Droop (1987), Jacobson (1989), J. C. Schumacher (1991) 以及 Holland & Blundy (1994) 都曾做过专题讨论。在本文的结尾部分给出了电子探针分析结果的重新计算的范例,以及估算最小和最大三价铁含量的程序。

2 角闪石中三价铁的经验估计

2.1 基本分子式

目前有关角闪石的晶体化学的知识认为,多数角闪石含有 $2(\text{OH})$ 和 22O 这样理想的化学计量值。这些阴离子可以重新安排,得出重新计算一个无水分子式的基础: $23\text{O} (+ \text{H}_2\text{O})$ 。在这个基础上,无水分子式的计算是估计 Fe^{3+} 比值所必须的第一个基本假设。角闪石分子式中理想的阳离子总和是不固定的,在每 23 个 O 中阳离子数在 15~16 之间变化。其结果,就不会像辉石或钛铁矿-赤铁矿系列具有固定阳离子和阴离子比值的矿物那样,获得惟一的 Fe^{3+} 估计值。换言之,在目前对于允许的和常见的占位度的了解的基础上,仅限于求得三价铁含量的最小值和最大值,并由此产生可接受的分子式的一个范围。

2.2 对电子探针数据的关键性检验

用作 Fe^{3+} 估算的角闪石电子探针分析结果的适用性要求对在 23 个氧原子基础上计算得到的全二价铁无水分子式进行评价。位置的指派可用于评价这些数据。有关位置指派的规则见图 1。据此有可能确定角闪石的化学计量限制(阳离子的数量和)(图 1 第 3 列)。可接受的分子式将满足全部 6 个限值。有一项或多项超过限值表示该结构分子式存在问题,这种未满足条件的特性将暗示问题的原因。

就含三价铁的矿物而言,全二价铁结构分子式中会出现阳离子数量总和过高的现象[有关论述见 J. C. Schumacher(1991) 和其它参考文献]。在角闪石中这会造成 $\text{Si} \leq 8$, $\Sigma\text{Ca} \leq 15$ 或 $\Sigma\text{K} \leq 16$ 这三项规定中的至少一项被违反(图 1)。其余三项 $\Sigma\text{Al} \geq 8$, $\Sigma\text{Mn} \geq 13$ 和 $\Sigma\text{Na} \geq 15$ 规定的违反不会是由于三价铁的原因造成的,通常表示在分析上存在问题(在某些位置上阳离子数过少)。这种分析结果不能用于三价铁的经验估计,但也存在例外:含钾和钛的钠透闪石(potassium titanian richterite)(Oberti *et al.*, 1992) 中 Ti 位于四面体位置;cannilloite(Hawthorne *et al.*, 1996) 中一个 Ca 原子在 A 位,两个 Ca 原子在 B(M4) 位。但这种例外是非常少见的。

2.3 最小值和最大值的估计

在多数情况下, $\text{Si} \leq 8$, $\Sigma\text{Ca} \leq 15$ 或 $\Sigma\text{K} \leq 16$ 的限制无一被全二价铁分子式违反,此时 Fe^{3+} 的最小估计值由全二价铁分子式得出(如 $\text{Fe}^{3+} = 0$, 表明全二价铁占位的分子式是被允许的)。如果这三项限制中至少有一项被违反,表明存在 Fe^{3+} 并可估算其最小值,由此将产生一个具有可接受的化学计量的分子式。超过量最大的那个条件即成为重新计算的基础。比如:若 $\text{Si} = 8.005$, $\Sigma\text{Ca} = 15.030$, $\Sigma\text{K} = 15.065$, 则 ΣSi 的限度超过了 0.005, ΣCa 超过了 0.030。由于 ΣCa 的超过量最大,通过使 $\Sigma\text{Ca} = 15.000$ (15eNK 估算,图 1)重新计算分子式来获得三价铁比值的最小估计值。

三价铁的最大估计值是由 $\Sigma\text{Al} \geq 8$ 、 $\Sigma\text{Mn} \geq 13$ 和 $\Sigma\text{Na} \geq 15$ 等化学计量限制获得的(图 1)。这些限值中最接近最小值的一个条件可得出三价铁的最大估计值。例如:若 $\Sigma\text{Al} = 9.105$, $\Sigma\text{Mn} = 13.099$, $\Sigma\text{Na} = 15.088$, 则 ΣAl 超过了 1.105, ΣMn 超过了 0.099, ΣNa 超过了 0.088, 即 ΣNa 最接近于最小值,使 $\Sigma\text{Na} = 15.000$ (15eK 估算,图 1)重新计算分子式将得出具有最大三价铁比值的分子式。

占位指派和化学计量限制					
位置和占位情况		阳离子*	化学计量限制	校正值	
				最小值	最大值
T-位	C-位	Si	----- $\Sigma \text{Si} \leq 8$	8Si	8SiAl
		Al	----- $\Sigma \text{Al} \geq 8$		
B-位	A-位	Ti			
		Cr			
		Fe ³⁺			
		Mg			
		Ni			
B-位	A-位	Zn			
		Fe ²⁺			
		Mn	----- $\Sigma \text{Mn} \geq 13$		13eCNK
		Ca	----- $\Sigma \text{Ca} \leq 15$	15eNK	
		Na	----- $\Sigma \text{Na} \geq 15$		15eK
B-位	A-位	K	----- $\Sigma \text{K} \leq 16$	16CAT	
		□			

*阳离子按离子半径增加次序排列 (最小Si, 最大K)
 Σ = 该阳离子及其以上的阳离子数的总和 (如, ΣMn = 由Si到Mn所有阳离子数的总和)
 □ A位的空位

图 1 理想位置指派的概要, 各种阳离子和的限制和通过对化学计量的限制计算分子式所获得的校正类型(最小值和最大值)(见 J. C. Schumacher, 1991)

归一化的简称: 8Si 为将全 Si 归一化为 8; 8SiAl 为将 Si+ Al 归一化为 8; 13eCNK 为将除 Ca、Na 和 K 以外的阳离子的总和归一化为 13; 15eNK 为将除 Na 和 K 以外的阳离子的总和归一化为 15; 16CAT 为将所有阳离子的总和归一化为 16(亦见 Robinson 等, 6~ 12)

2.4 分子式的重新计算

在本文的结尾部分详细叙述了重新计算分子式的步骤, 此处只讨论一些一般性的规则。表 1 所列的是一份假设的分析结果和基于 23 个氧原子计算的四个分子式, 其中两个分别对应于两个化学前提(即全部铁均为 FeO 或者 Fe₂O₃); 其余两个均给出三价铁比值的最小估计值(图 1, 15eNK)和最大估计值(图 1, 13eCNK)。除 $\Sigma \text{Ca} \leq 15$ (此处 $\Sigma \text{Ca} = 15.029$) 外, 全二价铁分子式会遇到所有的化学计量限制问题, 这意味着最小三价铁估计值的分子式将由 15eNK(表 1) 计算得出。

表 1 一个假设的角闪石的化学成分

成分 <i>w_B/%</i>		分子式				
		阳离子	全二价铁	15eNK	13eCNK	全三价铁
SiO ₂	39.38	Si	6.093	6.081	6.000	5.714
Al ₂ O ₃	16.70	Al	1.907	1.919	2.000	2.286
FeO	23.54	Σ	8.000	8.000	8.000	8.000
MgO	4.40	Al	1.139	1.122	1.000	0.571
CaO	11.03	Fe ³⁺	0.000	0.088	0.700	2.857
Na ₂ O	2.37	Mg	1.015	1.014	1.000	0.952
		Fe ²⁺	2.845	2.777	2.300	0.000
		Σ	5.000	5.000	5.000	4.380
		Fe ²⁺	0.201	0.176	0.000	0.000
		Ca	1.799	1.824	1.800	1.714
		Na	0.000	0.000	0.200	0.286
		Σ	2.000	2.000	2.000	2.000
		Ca	0.029	0.000	0.000	0.000
		Na	0.711	0.709	0.500	0.381
总和	97.42		15.740	15.709	15.500	14.761

结构分子式根据化学的和化学计量的限制得出,全二价铁分子式是假定全铁为 FeO,全三价铁分子式是假定全铁为 Fe₂O₃,15eNK 和 13eCNK 分子式根据化学计量限制得出,详见文字讨论。

由于 ΣM_n 最接近允许的最小总和,三价铁的最大估计值和全三价铁分子式可由上述计算过程得出,在这种情况下归一化处理必须确保 ΣM_n= 13.000(此处归一化因子为: 13 ÷ 13.201= 0.9848)。ΣAl、ΣM_n 和 ΣNa 的最小值为 8.000、13.000 和 15.000,而实际值分别为: 9.139、13.201 和 15.740。

三价铁的最小估计值和最大估计值的分子式可由两种方法计算:(1)对于以 23 个氧原子为基础计算的全二价铁分子式的所有阳离子的比值进行归一化处理,使得 ΣCa= 15.000 和 ΣM_n= 13.000(每种元素的阳离子数乘以 15 ÷ ΣCa 或 13 ÷ ΣM_n,此处分别为: 15 ÷ 15.029= 0.9981 和 13 ÷ 13.201= 0.9848);(2)采用归一化因子来确定新的阳离子之和,然后在设定阳离子 ΣCa= 15.000 和 ΣM_n= 13.000 的基础上重新计算整个分子式。相对而言第二种方法计算工作量较大,但正如 J. C. Schumacher(1991)所指出的,与第一个方法比较它所造成的循环误差较小。

无论用哪种方法重新计算出的分子式中,都会少于 23 个氧原子。三价铁比值的求得需要计算转化为 FeO_{1.5} 的 FeO 的分子数,并使得氧原子的总和为 23。该分子数等于 (23 - ΣO_x) × 2(ΣO_x 为归一化分子式中的氧原子总和,即 ΣO_x= ΣR⁴⁺ × 2+ ΣR³⁺ × 1.5+ ΣR²⁺ + ΣR¹⁺ × 0.5, ΣR 为具有相同价态的阳离子)。FeO 的分子数等于 Fe_T- Fe³⁺, 此处 Fe_T 为归一化分子式中的全铁。任何一次重新计算都是很好的再检验的实践过程,检查新的分子式是否满足全部 6 项化学计量限制。

2.5 重新计算结果的讨论

在由化学的和化学计量的限制所确定的可能的分子式(表 1)范围内某些阳离子数值的变化见图 2。一般来说,由化学计量限制所确定的可能的分子式的范围要比由两个化学限制确定的范围窄得多。可对每一套电子探针数据建立一个类似于图 1 那样的图形,在这个图上,化学的和相应的化学计量的限制均可由于不同的具体实例而产生很大的变化。图 2

表示的是允许存在的分子式的范围, 通常情况下, 这一范围由其中一个化学限制和其中一个化学计量限制所界定。

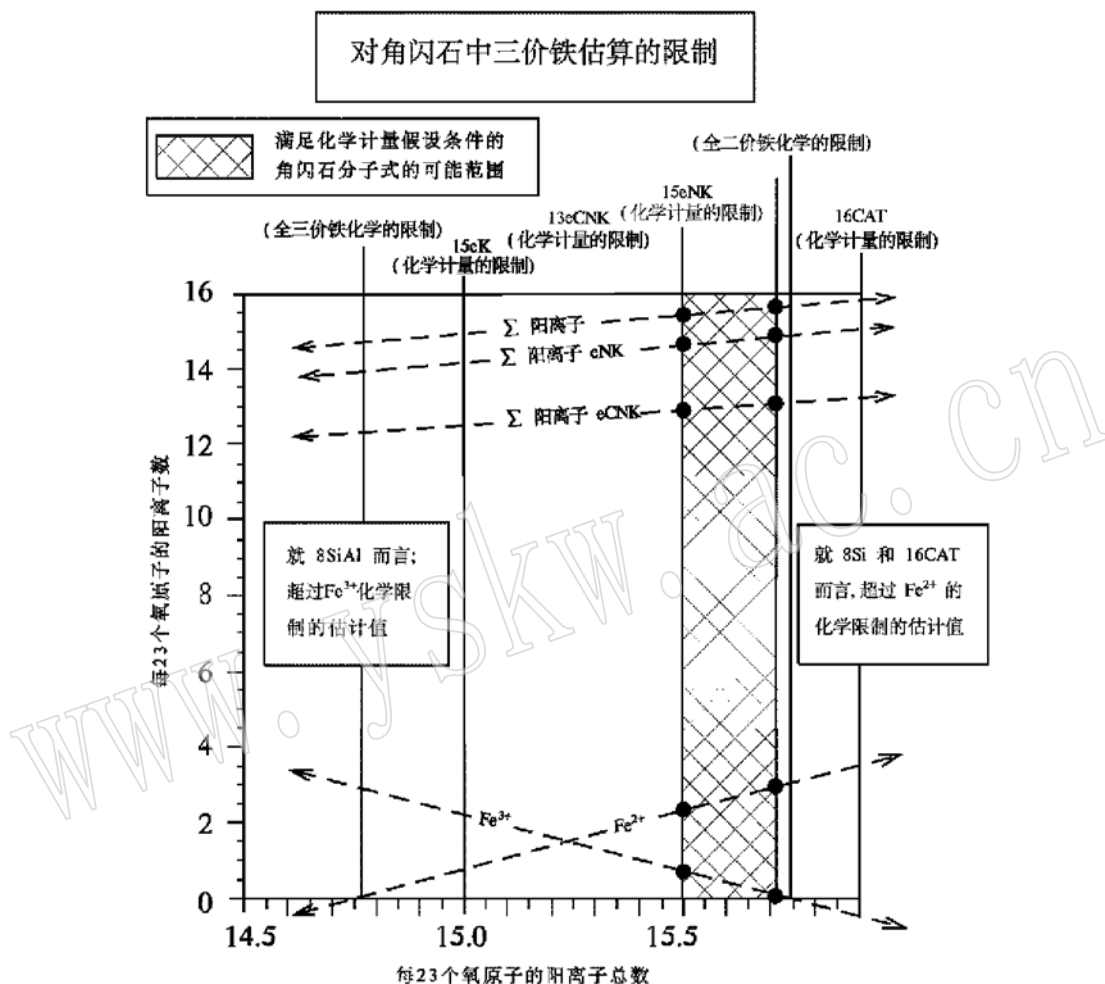


图 2 各类阳离子的比值及求和值与阳离子总数的关系图解
表示这些数值相对于化学的和化学计量的连续变化。化学计量的限制据图 1, 数值采用表 1 数据

图 2 所说明的阳离子总和之间的关系表明, 由化学计量限制求得的某些可能的归一化因子的比较可用于: (1) 检验三价铁比值的特定估计值的适用性; (2) 确定用于得出三价铁比值的最小和最大估计值的化学的和化学计量的限值。要完成这项工作, 需要对全部化学计量限制和化学限制的归一化因子进行比较(图 1)。采用表 1 中的数据, 由全二价铁分子式计算出的对应于化学计量限制的归一化因子为:

Fe^{3+} 比值的最小估计值:

$$8Si = 8 / Si = 8 / 6.093 = 1.313 \dots\dots\dots (1)$$

$$16CAT = 16 / \sum K = 16 / 15.740 = 1.017 \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{全二价铁(无变化)} = 1.000 \dots\dots\dots (3)$$

$$15eNK = 15 / \sum Ca = 15 / 15.029 = 0.998 \dots\dots\dots (4)$$

Fe³⁺ 比值的最大估计值:

$$13eCNK = 13 / \sum Mn = 13 / 13.201 = 0.985 \dots\dots\dots (5)$$

$$15eK = 15 / \sum Na = 15 / 15.740 = 0.953 \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{全三价铁} = 0.938 \dots\dots\dots (7)$$

$$8SiAl = 8 / \sum Al = 8 / 9.139 = 0.875 \dots\dots\dots (8)$$

就产生 Fe³⁺ 比值的最大估计值的归一化过程(1~ 4)而言, 需要采用其中最小的归一化因子(0.998), 经重新计算得到 Fe³⁺ 比值的最大估计值。就产生 Fe³⁺ 比值的最大估计值的过程(5~ 8)而言, 重新计算要求采用其中最大的归一化因子(0.985)。处于上述两个归一化因子(0.998 和 0.985)之间的数值能够得出化学计量可接受的分子式。如果对应于最大估计值的任何一个归一化因子大于对应于最小估计值的任一个归一化因子, 则该分析数据不适用于 Fe³⁺ 比值的经验估计。要引起注意的是, 假如用于重新计算 Fe³⁺ 比值的最大和最大估计值的归一化因子大于 1.000 或小于全三价铁分子式的归一化因子, 则会产生违背化学限制的、不可能成立的 Fe³⁺ 比值的估计值。

若对角闪石命名法中规定的 C 位进一步划分, 则除图 1 所列的化学计量限制之外, 还要规定对于三价铁最大量值的附加限制。五个 C 位中包括三个“似云母”位置(两个 M1 八面体和一个 M3 八面体)和两个“似辉石”位置(M2 八面体)组成。阳离子 Al、Fe³⁺、Ti 和 Cr³⁺ 优先进入 M2 八面体。若假定所有的四面体位置和 M₂ 位置被 3 价和 4 价阳离子充填, 则可获得一个三价铁最大量值的附加估计值。解析有关 N 的联立方程可计算出该归一化因子(N):

$$N \times (\text{Si} + \text{Ti} + \text{Al} + \text{Cr}) + \text{Fe}^{3+} = 10 \quad (\text{该方程描述理想的化学计量}) \quad (1)$$

$$\text{Fe}^{3+} = (23 - 23 \times N) \times 2 \quad (\text{由 N 值得出的三价铁的量值}) \quad (2)$$

解析结果为: $N = 36 / (46 - \text{Si} - \text{Ti} - \text{Al} - \text{Cr})$, 其中 Si、Ti、Al 和 Cr 为这些阳离子在全二价铁分子式中的量值。由表 1 所列的分析结果得出该归一化因子(简称为 $10 \sum \text{Fe}^{3+}$) 为 0.977, 小于 13eCNK 的因子值 0.983。在这种情况下 $10 \sum \text{Fe}^{3+}$ 就不能用于得出三价铁的最大估计值。

角闪石命名法的多数用户希望对每份角闪石分析结果只得出唯一的分子式和名称, 但关键问题是应采用何种校正方法。遗憾的是没有简单之道, 只能具体问题具体分析。Robinson 等(1982, p. 11) 和 J. C. Schumacher(1991, p. 9~ 10) 对于铁-镁、钙、钠-钙和钠角闪石都曾做过详细的讨论。前面叙述的 $10 \sum \text{Fe}^{3+}$ 校正法在钙角闪石中可能不具有重要性, 但在钠角闪石(如钠闪石和蓝闪石)中, 则会常常用来估算三价铁的最大值。

要在可能的分子式范围内选择一个单一的、具有代表性的分子式, 要求增加新的判别原则和假设条件。选择单一分子式的一种办法是采用三价铁最大和最小估计值的平均值(Spear & Kimball, 1984)。另一种办法是限定角闪石的类型, 比如 R. Schumacher(1991) 针对钙饱和的变质角闪石推导出的归一化方案, 这一方案可产生介于最高和最低三价铁分子式之间的中间分子式。她的方案是在对于有二价铁和三价铁分析数据的角闪石成分的回归分析的基础上建立的。通常应当检查具有最大和最小三价铁估计值的分子式, 确定其对角闪石分类的影响程度。若由该分子式范围得出的角闪石名称的范围很宽, 则至少应当陈述其地质产状。

2.6 来自基本假设条件的偏差

2.6.1 F 和 Cl 的存在

F 和 Cl 均会在角闪石的结构中替换(OH),但这些元素的含量在常规电子探针分析中不能给出,尽管要求分析 F 和 Cl 的含量,实际上数据有无 F 和 Cl 含量并不影响三价铁含量的估算。F 和 Cl 对(OH)的替换并不改变无水分子式中的负电荷的总数(46),因此给出 46 个正电荷的阳离子的比值与所存在的 F、Cl 和(OH)的比值没有相关关系。必要的假设条件是每出现 22 个氧原子就确实存在着 2 个(OH, F, Cl)。

2.6.2 涉及阴离子的双替换问题

含 23 个氧原子无水分子式的有效[精确地存在 2(OH, F, Cl)]是估算角闪石中三价铁比值的基本假设条件,因此氧原子个数所发生的任何变化都会对三价铁量值带来很大影响。比如,(OH, F, Cl)部分被 O 替换就是一个实例,人们早就认识到这个问题。在很多有关矿物学和光性矿物学的教科书中称之为“玄武质角闪石”(Deer 等, 1966)或 IMA 命名系统中的钛闪石(kaersutite)均具有这种组成变化(亦见 Dyar 等, 1993)。

直观上可以预见分析数据的总和会受到 O 和 OH 比值变化的影响。然而,由于这类角闪石趋向于更富三价铁, O 对 OH 的部分替代所带来总和的增加会由将一部分 Fe_2O_3 处理为 FeO 得到补偿,导致即使在具有较高三价铁比值的无水角闪石中也看不到存在这种替换的令人信服的证据。对于具有 O 对 OH 可变比值的角闪石,仍可对其三价铁进行估算,前提是要有 H_2O 和卤族元素含量的估计值。

3 结论

角闪石一般会含有一定量的三价铁,并且有时含量较高。然而,最为常用的分析方法——电子探针不能区分元素的价态。若探针分析结果完全,且能假设理想的化学计量(元素的占位),那么角闪石的三价铁含量是可以估算的。在条件满足的情况下,经验估算的三价铁含量与实测值相比较,仍具有一定的准确性。尽管角闪石的化学计量不能惟一确定,但通过各种晶体化学限制可以得出具有三价铁最小和最大含量的可能的分子式范围。

由上述确定的范围中选出单一的结构分子式要求应用附加的限制或假设条件,比如采用具有三价铁最小值、最大值或二者平均值的分子式,或者应用某种岩石学的限制。在撰写论文时要报道原始分析结果,以便于读者自行重新计算,同时亦应注明计算结构分子式所采用的方法和假设条件。

IMA 角闪石命名法的用户应当考察具有三价铁最小和最大估计值的分子式,以确定可能的分子式和名称的范围。由于某些角闪石名称具有特定的岩石学意义,若经验计算得出的名称范围过大,定名时就要十分慎重。

4 估算实例

选择 Deer 等人(1992, p. 678)文中的化学组成(见表 2)为实例。为了模拟电子探针分析数据,将三价铁全部归为二价铁,略去了 H_2O 的测定值,假设存在着 2 个(OH),而不考虑 H_2O^+ 的实际测定值 2.146。表 2 及以下计算过程中出现的数字中的小数位数不同是由于

计算效应所致。

表2 角闪石结构分子式的计算实例

组分	1	2	3	4	5	6
	$w_B/\%$	分子比值	阳离子的原子比值	氧原子的原子比值	以23个O为基础的阴离子数	以23个O为基础的阳离子数
		$w_B \div \text{分子量}$	2列×组分 中阳离子数	2列×组分 中氧的个数	4列× 8.45012 ^①	3列× 8.45012 ^①
SiO ₂	51.63	0.85928	0.85928	1.71857	14.52208	7.261
TiO ₂	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.000
Al ₂ O ₃	7.39	0.07248	0.14496	0.21744	1.83736	1.225
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.000
FeO	7.55	0.10509	0.10509	0.10509	0.88799	0.888
MnO	0.17	0.00240	0.00240	0.00240	0.02025	0.020
MgO	18.09	0.44884	0.44884	0.44884	3.79274	3.793
CaO	12.32	0.21969	0.21969	0.21969	1.85641	1.856
Na ₂ O	0.61	0.00984	0.01968	0.00984	0.08317	0.166
K ₂ O	0.00	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.000
总和			1.79994	2.72185	23.0000	15.210

续表2

理想位置的指派	7	阳离子	8	9	理想位置的指派	10	11	12	13
	由6列得出的分子式		6列× 0.99714	8列× 每个阳离子平衡的氧		Fe ³⁺ 最小值分子式 (15eNK)	Fe ³⁺ 最大值分子式 (15eK)	Fe ³⁺ 平均值分子式	实际分子式
Si	7.261	Si	7.2401	14.4802	Si	7.240	7.161	7.201	7.196
^{IV} Al	0.739	Al	1.2214	1.83210	^{IV} Al	0.760	0.839	0.799	0.804
T 总和	8.000	Ti	0.0000	0.0000	T 总和	8.000	8.000	8.000	8.000
^{VI} Al	0.486	Cr	0.0000	0.0000	^{VI} Al	0.462	0.369	0.416	0.410
Fe ³⁺	0.000	Mg	3.7818	3.7818	Fe ³⁺	0.133	0.634	0.383	0.263
Cr	0.000	Fe ²⁺	0.8854	0.8854	Cr	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	3.793	Mn	0.0202	0.0202	Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.721	Ca	1.8511	1.8511	Fe ²⁺	0.624	0.242	0.440	0.618
Mn	0.000	Na	0.1659	0.0829	Mn	0.000	0.015	0.000	0.000
C 总和	5.000	K	0.0000	0.0000	C 总和	5.000	5.000	5.000	5.000
Mg	0.000	总和	15.1659	22.9337	Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.167				Fe ²⁺	0.129	0.000	0.057	0.050
Mn	0.020				Mn	0.020	0.005	0.020	0.020
Ca	1.858				Ca	1.851	1.831	1.841	1.840
Na	0.000				Na	0.000	0.164	0.082	0.090
B 总和	2.043				B 总和	2.000	2.000	2.000	2.000
Na	0.166				Na	0.166	0.000	0.083	0.074
K	0.000				K	0.000	0.000	0.000	0.000
A 总和	0.166				A 总和	0.166	0.000	0.083	0.074
总和	15.210				总和	15.166	15.000	15.083	15.074

原始数据引自 Deer 等(1992, p. 678), 详见有关本表的文字讨论。

①基于23个氧原子重新计算原子比值的因子为: $23 \div 2.72185 = 8.45012$

(1) 每个组分的 $w_B(\%)$ (第1列) 除以该组分的分子量, 得出该组分的分子比值(第2列) (比如, $\text{SiO}_2: 51.63 \div 60.085 = 0.85928$)。分子量数据取自 Robie 等(1978)。

(2) 由每种氧化物组分的阳离子数和氧原子数乘以相应的分子比值, 得出阳离子的原子比值(第3列)和氧原子的原子比值(第4列) (比如, $\text{SiO}_2: 0.85928 \times 1 = 0.85928; 0.85928 \times 2 = 1.71857$)。

注意: 若假定存在 $2(\text{OH})$, 则一个氧原子需要 2 个氢原子来平衡(比如 H_2O), 其结果阳离子的总电荷要与其余 23 个氧原子平衡, 这是计算无水分子式的基础(见前述, 即使 F 和 Cl 的含量未经测定, 由 23 个氧原子分子式也可得出正确的分子式, 只要 $\text{OH} + \text{F} + \text{Cl} = 2$)。

(3) 由 23 除以第 4 列的总和, 再乘以第 4 列中的每个数值, 得到以 23 个氧原子为基础的阴离子比值(第 5 列) (比如, $23 \div 2.72185 = 8.45012$, 对于 SiO_2 来说为 $1.71859 \times 8.45012 = 14.52208$)。

(4) 由 23 除以第 4 列的总和得到的数值乘以第 3 列中的每个数值, 得到以 23 个氧原子为基础的阳离子比值(第 6 列) (比如 $\text{SiO}_2: 0.85928 \times 8.45012 = 7.261$)。

注意: 第 6 列是角闪石的全二价铁分子式, 阳离子位置的指派表明所出现的偏离理想化学计量的偏差可由三价铁的指派错误得到解释。

(5) 理想位置的指派(第 7 列), 是根据第 6 列中的阳离子数值进行的, 其一般计算过程为:

① 八个四面体(T)位:

若 $\text{Si} < 8$, 则所有的 Si 充填四面体位, 其余部分由 Al 补足;

若 $\text{Si} + \text{Al} < 8$, 则将所有的 Si + Al 指派给 T 位。

② 五个八面体(C)位(M2 M1 M3):

将步骤①剩余的 Al、 Fe^{3+} (初始值为 0) 和 Cr 置于 C 位, 接下来依次置入足够的 Mg、 Fe^{2+} 和 Mn, 使其总和为 5;

若 $\sum(\text{Al} \dots \text{Mn}) < 5$, 则将这些元素全部置于 C 位。

③ 两个 B 位(M4):

将②步骤后剩余的 Mg、 Fe^{2+} 和 Mn 以及 Ca 置于 B 位;

若 B 位的 $\sum(\text{Mg} \dots \text{Ca}) < 2$, 则由 Na 补足, 使得总数为 2。

④ 单个大阳离子 A 位

剩余的 Na 和 K 占据该位置。

(6) 结构分子式的评价

如果上述任何一个位置的个数小于理想值($T = 8.000, C = 5.000, B = 2.000, A = 1.000$), 则三价铁比值的估算就不可能进行, 需要补充限定的信息。出现这种情况也许是分析结果有问题。

角闪石的分析数据和产生三价铁的最大、最小估计值的归一化是否有效, 由对所有各种化学计量和化学限制计算归一化因子来确定。由第 6 列和第 7 列得出的归一化结果列在表 3 中。

若基于 $8\text{Si} \cdot 16\text{CAT}$ 和 15eNK 的归一化因子大于基于 $8\text{SiAl} \cdot 15\text{eK} \cdot 10 \sum \text{Fe}^{3+}$ 和 13eCNK 的归一化因子, 则可以计算三价铁的最大和最小估计值, 否则无法估算。

表 3 归一化因子的计算

限制	计算方法	计算	归一化因子
三价铁最小估计值的计算			
8Si	$8 \div \text{Si}$	$8 \div 7.261$	1.1018
16CAT	$16 \div \sum \text{K}$	$16 \div 15.210$	1.0519
全二价铁	—	—	1.0000
15eNK	$15 \div \sum \text{Ca}$	$15 \div 15.043$	0.9971*
三价铁最大估计值的计算			
15eK	$15 \div \sum \text{Na}$	$15 \div 15.210$	0.9862*
13eCNK	$13 \div \sum \text{Mn}$	$13 \div 13.187$	0.9858
全三价铁	$23 \div [23 + (0.5 \times \text{Fe}^{2+})]$	$23 \div 23.444$	0.9811
$10 \sum \text{Fe}^{3+}$	$36 \div (46 - \text{Si} - \text{Al} - \text{Ti} - \text{Cr})$	$36 \div 37.5141$	0.9596
8SiAl	$8 \div \sum \text{Al}$	$8 \div 8.486$	0.9427

* 分别表示产生三价铁最小和最大估计值的归一化因子

(7) 三价铁的最小估计值

8Si、16CAT、15eNK 和全二价铁分子式等四项中的最小归一化因子决定着三价铁最小估计值分子式的产生。若 8Si、16CAT、15eNK 均大于 1.0000, 则全二价铁分子式 ($\text{Fe}^{3+} = 0$) 为三价铁含量的最低限值。在本实例中 15eNK 归一化因子是最小的。

由 15 除以 15.043 得到 15eNK 的归一化因子为 0.99714, 用这个数值乘以第 6 列中的阳离子比值, 来获得具有三价铁最小估计值(第 8 列)的分子式。

(8) 由平衡氧原子的个数乘以第 8 列中每个相应的阳离子数值求出该归一化分子式中的氧原子的总和(22.9337)。比如, SiO_2 : $7.2401 \times 2 = 14.4802$; $\text{AlO}_{1.5}$: $1.2214 \times 1.5 = 1.8321$; MgO : $3.7818 \times 1 = 3.7818$; $\text{NaO}_{0.5}$: $0.1659 \times 0.5 = 0.0829$ 。

(9) 三价铁的量值等于经必要的转换使得氧原子的总和为 23 的二价铁的量值, 该量值为 $(23 - 22.9337) \times 2 = 0.133$ 。

(10) 新的二价铁的量值为第 8 列中的全二价铁值减去求得的三价铁的值, 即 $0.885 - 0.133 = 0.752$ 。

(11) 重复第(5)步归一化阳离子的计算过程(结果见第 10 列), 这应产生一个不违背理想化学计量的分子式。

注意: 第(11)步具有双重检验计算结果正确性的作用, 同时检验违背化学计量的初始分子式的校正是否会产生另一个违背化学计量的分子式(此处指由 15eNK 的归一化处理可能造成的 T 或 C 位阳离子的充填不足, 这类分析结果不能用于三价铁比值的估算, 遗憾的是多数计算过程均涉及这个问题)。

(12) 三价铁比值的最大估计值

8SiAl、15eK、13eCNK 和全三价铁分子式等四个选项中的最大归一化因子决定产生三价铁最大估计值的分子式。若 8SiAl、15eK 和 13eCNK 的归一化因子均低于全三价铁分子式的值, 则全三价铁分子式将给出三价铁的最大量值。在本实例中 15eK 归一化因子最大, 可用于求得具有三价铁最大量值的分子式。

采用 15eK 归一化因子 0.98621 ($15 \div 15.201$), 重复第(7)步到第(10)步的计算过程, 得

(下转第 207 页)(to be continued on p. 207)

www.yskw.ac.cn

(上接第 198 页)(Continued from p. 198)

到具三价铁最大估计值的分子式(第 11 列)。

(13) 三价铁最大和最小值的平均值的计算

采用第(7)步和第(12)步获得的归一化因子的平均值,重复第(7)步到第(10)步的计算过程即可获得具有三价铁最大和最小值的平均值的分子式,在本实例中该归一化因子为 $0.99167[(0.99714+0.98621)\div 2]$ 。

(14) Deer 等(1992)得出的实际分子式(第 12 列)处于第 10 列(15eNK)的最小估计值和第 11 列(15eK)最大估计值之间,但更接近于最小估计值。

参考文献(从略)

中国地质科学院矿产资源研究所 王立本 编译
(本文原载 The Canadian Mineralogist, 1997, 35: 219~ 246, 为“Nomenclature of Amphiboles”一文的附录 2)