

闪石族 11~ 12 种阳离子占位的 X 射线衍射估算*

孙以谏¹⁾ 黄俊杰¹⁾ 刘万余¹⁾ 张建洪²⁾ 王冠鑫³⁾

(1—南京地质矿产研究所, 南京 210016; 2—中国地质大学, 北京 100083;
3—中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

主题词 闪石族 阳离子 占位 X 射线衍射 线性统计模型

提 要 本文扼要地介绍了用 X 射线衍射强度数据估算闪石族矿物各阳离子占位的方法。实测数据证实, 这不仅在理论上是可能的, 而且在实验上也是可行的。无论是钙质闪石还是碱性闪石, 估算精度多数达到 90% 左右, 可满足晶体化学研究之需。以估算的占位数按国际分类表判定的闪石种属与按成分分析的相比, 两者的符合率达 80%~85%, 从而否定了前辈学者“闪石族不能用 X 射线粉末法研究”的断言, 在这一问题上取得了突破性进展。

1 引 言

单斜闪石各晶位上阳离子的占位数, 历来都是在成分已知的情况下用单晶 X 射线结构分析的方法测定的。二十世纪 90 年代以来, 国外学者已将 X 射线衍射图谱拟合用于闪石并取得了有价值的成果^[1,2]。此法通过修正具体结构获得占位, 故仍需依赖成分分析结果。可否直接用常规 X 射线衍射数据来解决问题呢? 50 年代, 著名前辈矿物学家曾断言: 不可能用常规 X 射线粉末图估算闪石成分及阳离子占位。此后几十年来此问题未能彻底解决。虽然有人曾用晶胞参数中的 β 值解决了亚族的判定问题, 也有人用 X 射线粉末图上个别峰位的 d 值估算出了铁镁闪石的铁镁比, 但对确定整个闪石族特别是钙质闪石亚族各晶位的阳离子占位问题, 至今仍无实质性进展。问题的症结在于闪石阳离子的占位个数太多; 另外, 长期以来人们习惯于在 X 射线衍射图上只提取 d 值或 2θ 来估算占位, 未能利用全部信息。因此, 独立的随机自变量不可能超过 4, 远小于需求出的阳离子个数。如此看来, 说“不”似乎是正确的。但如考虑强度数据, 情况就不同了。50 年代, X 射线粉末图中峰的高度是测不准的, 那时说“不”, 完全对。现在则应把这一结论看成是受到了时代的局限。笔者近年首次尝试用 X 射线衍射强度对已知占位作统计分析, 建立了估算未知占位的线性模型, 其可靠性已为实测所证实。查新证明, 前人从未报道过, 故应属于创新、突破。

2 解决问题的前提和理论依据

单斜闪石的主要阳离子占位个数究竟为多少? 通过仔细分析所收集的结构数据, 证明

* 本文为国家自然科学基金资助项目《闪石族类质同象及晶体化学的 X 射线研究》的全部成果
(项目编号: 49413179)

第一作者简介 孙以谏, 男, 1933 年生, 研究员, 从事 X 射线晶体矿物学研究。

收稿日期 1999-08-24; 改回日期 1999-12-26

不大于 16。因为类质同象置换存在着广泛的按离子半径大小分流占位的选择性。事实上, 据 50 多个样品的结构数据统计, 钙质闪石存在以下选择性占位:

(1) A 位只可能被大阳离子 K、Na 占位或空缺;

(2) M_4 位基本上被 Ca、Na 占位, $Ca \geq 2/3$, 有时有少量 Fe^{2+} , 除此以外, 极少有其它二价阳离子;

(3) 三个八面体 M_1 、 M_2 、 M_3 位主要被 Mg、 Fe^{2+} 、Mn、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、Ti 等二价大阳离子及三价小阳离子占位, 其中 Mg、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等二价大阳离子倾向于占位 M_1 和 M_3 , 而三价小阳离子则倾向于占据 M_2 ;

(4) T_1 位的 Si 有时被 Al 及 Ti 所置换, 置换度一般不超过 0.4, T_2 则基本上全被 Si 占位。

选择性占位减少了可能的置换数, 使主要元素的阳离子占位个数最多不超过 16。

对于 $C2/m$ 碱性闪石, 也有着相类似的选择性占位。与钙质闪石不同之处是 M_4 位主要被 Na 占据, Ca 退居次要地位。引起的电价补偿, 局部改变了八面体中阳离子占位的选择性。

据 90 年代国外学者的报道^[3-5], 变异之处如下:

小阳离子 Ti 倾向于占位 M_1 ; 二价阳离子 Mn 则倾向于占位 M_2 。 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的选择性占位倾向也不像钙质闪石那样明显。 T 位基本上全为 Si, 极少被 Al、Ti 置换。另外, 还发现在碱性闪石中 Li 可以置换 M_4 位的 Na, 也可能选择 M_1 占位, 这可能增加了问题的复杂性。但总的来说, 选择性占位还是简化了问题的复杂性, 使占位个数不大于 16。

Hawthorne F. C. 的综合性文章^[6]中的大量数据及其它文献中的数据都支持了上述论点。

笔者对所收集的 50 个钙质闪石及 44 个碱性闪石, 包括少量钠钙闪石的占位数据进行了多元统计分析, 证明上述 16 种可能的占位其实是线性相关的。如果把闪石的类质同象置换看成向量空间, 则可严格证明其维数不大于 10 而非 16。就是说, 闪石中主要独立的随机变量——阳离子占位个数其实不超过 10。对碱性闪石向量空间的相关分析见黄俊杰等 (1998) 的文章^[7]。如能从 X 射线粉末图上选出大于 10 个的独立随机变量, 问题就有望解决。而 X 射线粉末图上的特征峰个数远超过 10, 其强度都是独立的随机变量, 这就是用特征峰强度估算闪石阳离子占位可行性的前提和依据。

3 统计模型的建立

1992 年, 笔者曾获得前期成果^[8-10], 证明用强度求占位是可能的, 有足够的可靠性与精度。当时所用的强度完全取自由文献结构数据经反演计算出的理论粉末图, 而占位则来自相应的文献数据。但单纯以理论数据建立的统计模型是否真能解决问题, 还有待实验的检验, 这正是本次研究的主要目的。现将本文改进的技术方案简述于下。

首先用 POWD₁₂ 程序, 将文献上收集的大量闪石的结构数据反演成理论 X 射线粉末图, 再结合实测的闪石 X 射线衍射图, 从中选出 18 条特征峰, 轮流以 18 条峰之一的强度除其余峰的强度求出比值, 而以 0.01 乘其自身 (此处不能以该强度除自身, 否则作回归分析时正规方程组将是奇异的, 无解! 为了与其余强度比的数量级保持一致, 故乘 0.01), 以此轮流

对 11 种占位作逐步回归分析。对每一种占位都可拟合出 18 个经验公式, 以复相关系数最大为准则, 从 18 个经验式中优选出该占位的最佳经验式。钙质闪石的模型, 包含了可拟合出 11 种阳离子占位的 11 个最佳经验式; 对碱性闪石来说, 最佳经验方程个数为 12。此次的基本思路是: 用计算的理论数据与实测数据相结合建立统计模型, 再回代以判断其可靠性并确定精度, 具体过程如下:

(1) 对钙质闪石, 用 50 套(每一套包括粉末图及占位的全部数据) 理论数据加 13 套实测数据, 共 63 套数据进入统计; 推广到碱性闪石, 则是以 47 套理论数据加 5 套实测数据, 共 52 套数据进入统计, 用实测的占位数据与估算的占位数据作对比图表, 验证模型的可靠性并估计其精度。

(2) 18 条特征峰按衍射角从低到高依次为: $\bar{110}$, $\bar{111}$, $\bar{040}$, $\bar{131}$, $\bar{240}$, $\bar{310}$, $\bar{221}$, $\bar{330}$, $\bar{331}$, $\bar{151}$, $\bar{061}$, $\bar{202}$, $\bar{351}$, $\bar{312}$, $\bar{261}$, $\bar{351}$, $\bar{461}$, $\bar{153}$ 。

有关用 POWD₁₂ 计算理论 X 射线粉末图以及用逐步回归分析建立统计模型等技术细节请参见参考文献[10] 的附录。

4 具体成果

按以上方法, 笔者建立了钙质闪石及碱性闪石两大亚族以 X 射线强度估算未知样品占位的线性统计模型。统计模型的通式为:

$$Y = b_0 + \sum a_i I_i / I_k + 0.01 a_k I_k \quad (i = 1, 2, \dots, 18; k = 1, 2, \dots, 18; I_k \neq I_i) \quad (1)$$

式中的 b_0 , a , J 分别代表各回归方程待定的常数项、各项系数及各特征峰的强度值, Y 为各种阳离子占位数。以 $[Y]$ 记相应的占位度, 占位度定义为: $[Y]_j = Y_j / \sum Y_j (j = 1 \sim n)$, n 为在该晶位占位的全部阳离子个数, 因此, 占位度是归一化的, 其值在 0~ 1 之间。 I_i 依次为以下 18 条特征峰的强度: $\bar{110}$, $\bar{111}$, $\bar{040}$, $\bar{131}$, $\bar{240}$, $\bar{310}$, $\bar{221}$, $\bar{330}$, $\bar{331}$, $\bar{151}$, $\bar{061}$, $\bar{202}$, $\bar{351}$, $\bar{312}$, $\bar{261}$, $\bar{351}$, $\bar{461}$, $\bar{153}$ 。

以 R 记各回归方程的复相关系数, 则估算两闪石亚族阳离子占位数的线性模型如下:

(1) 估算钙质闪石 11 种阳离子占位数的经验方程式为:

$$K = -0.1058 + (0.0594I_{1-} - 0.1884I_{2-} - 0.1341I_{6-} - 0.0677I_{7+} + 0.4678I_{9+} + 0.0784I_{10-} - 0.1758I_{14}) / I_{16}$$

$$R = 89.60\%$$

$$Na = -0.2904 + (0.3039I_{7+} + 0.4949I_{8-} - 0.1320I_{10+} + 0.4193I_{11+} + 0.2172I_{12-} - 0.8504I_{14+} + 0.2785I_{17-} - 0.5152I_{18}) / I_9$$

$$R = 81.42\%$$

$$Em^{①} = 0.3174 - (0.1112I_{1-} - 0.4832I_{2+} + 0.1950I_{4-} - 0.2593I_{6+} + 0.3347I_{7+} + 0.3954I_{11-} - 1.0929I_{14+} + 0.3178I_{17-} - 0.5670I_{18}) / I_9$$

$$R = 90.70\%$$

$$Ca = 2.1610 - (0.5771I_{3+} + 0.1153I_{11-} - 0.3606I_{14}) / I_2$$

$$R = 54.31\%$$

① Em 表示空缺, 下同。

$$\text{Mg} = 2.9067 - (0.2761I_1 - 0.7138I_2 - 0.8963I_6 - 0.8978I_7 - 1.4161I_8 + 1.2172I_{11} + 0.8440I_{12} - 1.6145I_{14} - 1.0614I_{15} + 3.0017I_{16}) / I_9$$

$$R = 96.33\%$$

$$\text{Fe}^{2+} = -0.1231 + (0.5514I_1 + 0.7260I_5 - 1.1395I_6 + 1.8920I_8 - 0.2696I_{10} - 0.9153I_{11} + 1.4118I_{13} + 1.2706I_{15} + 2.9086I_{16} - 1.5980I_{17} - 1.4730I_{18}) / I_{14}$$

$$R = 96.06\%$$

$$\text{Mn} = -0.2637 + (0.0806I_2 + 0.1154I_8 - 0.0762I_9 - 0.0984I_{13} + 0.1506I_{14} + 0.1543I_{15} + 0.0789I_{18}) / I_7 + 0.1904 \times 0.01I_7$$

$$R = 83.74\%$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0.3947 - (0.9925I_3 + 0.1328I_5 - 0.4461I_6 + 0.3325I_7 - 0.4148I_8 - 0.2598I_9 + 0.1027I_{10}) / I_2$$

$$R = 84.84\%$$

$$\text{Al} = 0.3588 + (0.4838I_3 + 0.5703I_7 - 1.0667I_8 + 0.4012I_{11} - 1.2064I_{15} + 0.8222I_{18}) / I_2 - 2.5568 \times 0.01I_2$$

$$R = 70.03\%$$

$$\text{Ti} = -0.5286 + (0.0131I_1 - 0.0864I_2 - 0.1724I_3 + 0.0937I_4 - 0.0609I_5 + 0.0904I_6 + 0.1549I_9 - 0.1530I_{18}) / I_8 + 1.6441 \times 0.01I_8$$

$$R = 79.17\%$$

$$\text{Si} = 9.9608 - (1.0356I_1 - 2.0920I_2 - 1.5864I_3 + 1.9696I_7 - 2.5476I_8 + 2.1697I_9 + 3.3349I_{13} - 6.0574I_{14} + 3.8399I_{16} - 4.0181I_{18}) / I_{12} - 2.8993 \times 0.01I_{12}$$

$$R = 89.10\%$$

(2) 估算碱性闪石 12 种阳离子占位数的经验方程式为:

$$\text{K} = -0.2999 - (0.2836I_2 + 0.2829I_6 - 0.4122I_9 - 0.1346I_{10} + 0.5025I_{11} - 1.5134I_{14}) / I_3$$

$$R = 94.90\%$$

$$\text{Na} = 1.2570 + (1.2485I_4 + 2.4191I_8 - 3.4012I_9 - 1.5949I_{10} + 1.4571I_{11} - 1.3441I_{12} + 1.4274I_{13} - 2.9814I_{14} + 1.7788I_{15} + 2.3887I_{18}) / I_6$$

$$R = 89.05\%$$

$$\text{Em} = 0.6111 + (0.3390I_2 + 0.5035I_3 - 0.4450I_4 + 0.2761I_9 - 0.1482I_{11} + 0.2664I_{12} - 0.3948I_{16}) / I_7 - 0.5930 \times 0.01I_7$$

$$R = 95.97\%$$

$$\text{Ca} = -3.1547 + (0.9207I_1 + 3.7214I_6 + 1.7049I_7 + 1.3823I_9 + 0.3635I_{10} + 2.2643I_{11} - 6.3420I_{14} - 3.5909I_{17} + 2.1082I_{18}) / I_6$$

$$R = 96.74\%$$

$$\text{Na}_4 = 2.5071 - (0.2430I_1 + 0.3571I_2 + 0.7551I_5 + 0.3057I_6 - 1.2941I_{13} - 3.5194I_{14} + 1.9576I_{16} - 0.7091I_{17} + 1.4026I_{18}) / I_{11} - 3.5059 \times 0.01I_{11}$$

$$R = 95.07\%$$

$$\text{Mg} = -4.5812 + (0.1521I_1 + 0.7707I_2 + 1.2747I_3 + 2.0224I_5 + 0.8232I_{11} - 0.8126I_{12}) / I_{14} + 0.01 \times 12.85I_{14}$$

$$R = 97.97\%$$

$$\text{Fe}^{2+} = -0.5848 - (0.2737I_2 + 1.2143I_3 + 0.7575I_5 + 0.7780I_9 - 0.4204I_{10} - 1.3955I_{14} - 0.5349I_{15}) / I_8 + 4.9636 \times 0.01I_8$$

$$R = 94.27\%$$

$$\text{Mn} = 1.1491 + (0.2040I_2 + 0.9499I_3 + 1.6092I_5 - 1.4527I_7 - 0.6508I_9 - 0.6140I_{10} + 0.8116I_{15} + 0.6634I_{17}) / I_{14} - 6.9258 \times 0.01I_{14}$$

$$R = 87.52\%$$

$$\text{Fe}^{3+} = 3.9196 - (0.0836I_1 + 1.0488I_5 + 0.5590I_{11} - 0.8344I_{12} + 0.7986I_{15} - 1.5043I_{16} + 1.3849I_{17}) / I_9 - 3.7302 \times 0.01I_9$$

$$R = 93.85\%$$

$$\text{Al} = -2.3846 + (0.6558I_2 + 1.7198I_3 - 0.5869I_6 - 1.6502I_9 + 0.5448I_{12} + 1.5448I_{15} - 1.1403I_{16} + 1.7414I_{17}) / I_4 + 1.4599 \times 0.01I_4$$

$$R = 96.05\%$$

$$\text{Ti} = -0.2886 - (0.1289I_2 + 0.0550I_3 - 0.1374I_4 + 0.1262I_5 + 0.3949I_8 - 0.0903I_{10} + 0.2127I_{13} - 0.2212I_{14} + 0.1047I_{15} - 0.1216I_{17}) / I_{16} + 2.3656 \times 0.01I_{16}$$

$$R = 83.87\%$$

$$\text{Si} = 6.4016 + (0.1166I_1 + 0.3180I_2 + 0.7074I_3 - 0.4188I_4 + 0.4947I_5 - 0.2135I_6 - 0.3590I_7 + 0.6272I_8 - 0.2764I_9 + 0.1833I_{11} - 0.7284I_{14} + 1.0067I_{15} - 1.2460I_{16}) / I_{18} + 3.6823 \times 0.01I_{18}$$

$$R = 82.76\%$$

估算两大亚族阳离子占位度的经验方程式从略, 函索可寄。此外, 估算钙质闪石 11 种阳离子占位度的经验式, 亦可参阅参考文献[11]。此线性模型已开发出人机对话、界面友好的统一软件包, 用户只需输入强度数据, 上述计算即可在瞬间完成。此软件的主程序是按纯数学的矩阵表达式编制的, 可实现从输入强度到估算出占位数, 再按估算结果判定出闪石晶体化学类型的一揽子计算。矩阵表达式行文简洁, 便于编写统一的程序, 但不便笔算, 故本文未附, 同行如有兴趣, 欢迎垂询。

5 实验验证

13 个钙质闪石单矿物的样品采自中国东部某些中生代火山岩及陈蔡群高压变质岩中, 分别用硅酸盐化学全分析、光谱定量分析及电子探针测定了化学成分; 5 个碱性闪石的单矿物样品中有 4 个为张建洪^[12]等提供的纤铁蓝闪石石棉(野外定名), 编号为 MFAA 的样品为林培英等^[13]所提供的镁钠铁闪石, 对这几个样品皆做了硅酸盐化学全分析。据空间群为 $C2/m$ 的单斜闪石的晶体化学通式, 以 23 个氧原子为基准, 平衡计算出各阳离子占位数, 结果见表 1。未做单晶结构分析, 所获数据, 以少数样品的粉末图谱拟合修正结构的结果来验证。

X 射线衍射的实验方法如下: 样品经充分研磨并过筛, 使最大粒径小于 0.032 mm, 然后, 在日本理学公司生产的 MAX III-A 型及 MAX III-B 型 X 射线衍射仪上, 用 Cu 辐射常规步进扫描获得衍射图谱, 扣除本底后测出峰强, 将所测峰强按笔者改进的 March-Dollase

表 1 实测的闪石族矿物阳离子占位数一览表

Table 1 Measured cation site occupancies for 13 Ca amphiboles and 5 alkali amphiboles

样品号	阳 离 子 占 位 数												
	K	Na	Em	Ca	Na ₄	Mg	Fe ²⁺	Mn	Fe ³⁺	Al	Ti	Si	
钙质闪石	C8- 2#	0.079	0.000	0.921	1.422	0.336	2.135	1.065	0.049	0.569	1.032	0.170	6.758
	C8- 6#	0.061	0.000	0.939	1.452	0.245	2.348	1.097	0.047	0.716	0.866	0.121	6.580
	C8- 4*	0.357	0.000	0.643	0.620	1.155	2.378	0.000	0.000	0.000	2.349	0.071	7.157
	C8- 7*	0.220	0.124	0.656	0.165	1.835	2.609	0.000	0.000	0.000	2.350	0.010	7.183
	C8- 8	0.136	0.231	0.633	1.851	0.149	3.182	0.890	0.047	0.732	0.000	0.139	6.786
	C11#	0.074	0.000	0.926	1.621	0.124	2.136	1.506	0.048	0.513	0.739	0.135	6.884
	C12#	0.169	0.000	0.831	1.596	0.141	2.287	1.284	0.035	0.479	0.796	0.129	6.948
	TB1- 1	0.076	0.129	0.795	1.766	0.234	1.757	1.424	0.039	1.162	0.423	0.124	6.338
	TL5- 1	0.120	0.057	0.823	1.673	0.327	2.666	1.364	0.071	1.060	0.000	0.000	6.601
	291- 1	0.145	0.076	0.779	1.682	0.318	3.640	0.783	0.038	0.683	0.000	0.061	6.820
	J- 1	0.264	0.274	0.462	1.709	0.291	3.216	0.984	0.018	0.672	0.153	0.293	5.672
	WT111	0.021	0.000	0.979	1.647	0.136	4.565	0.587	0.045	0.187	0.000	0.000	7.590
	CE22	0.059	0.015	0.926	1.838	0.162	3.668	0.924	0.063	0.513	0.000	0.000	7.145
	碱性闪石	C6#	0.037	0.000	0.963	0.352	1.498	2.482	0.698	0.052	1.779	0.012	0.020
D2#		0.037	0.003	0.960	0.118	1.882	2.430	0.609	0.004	1.860	0.068	0.022	7.885
A2#		0.014	0.000	0.986	0.634	1.279	3.369	0.279	0.048	1.183	0.068	0.034	8.000
MFAA#		0.382	0.499	0.119	0.501	1.499	2.179	1.438	0.076	0.775	0.000	0.096	7.525
C1#		0.026	0.000	0.974	0.119	1.788	2.149	0.544	0.022	1.746	0.357	0.065	7.948

为化学分析结果, * 为电子探针分析结果, 其余为光谱定量分析结果。表中 Na 及 Na₄ 分别代表 A 位及 M₄ 位的 Na 离子数。

表 2 实测的闪石 X 射线粉末图上 18 条特征反射峰的强度表

Table 2 18 characteristic peak intensities on the measured X-ray powder pattern for 13 Ca amphiboles and 5 alkali amphiboles

样品号	特 征 峰 强 度																		
	110	111	040	131	240	310	221	330	331	151	061	202	351	312	261	351	461	153	
钙质闪石	C8- 2	42	16	17	43	32	75	41	12	37	100	56	68	52	30	46	30	29	32
	C8- 6	42	13	16	42	23	74	40	13	35	100	53	57	43	24	46	39	30	41
	C8- 4	51	10	21	40	33	75	35	14	33	100	61	59	37	24	35	25	25	22
	C8- 7	53	15	20	37	34	75	35	12	29	100	58	50	44	22	39	24	29	25
	C8- 8	46	15	20	46	33	75	33	13	34	100	48	49	43	23	39	25	26	24
	C11	60	21	19	42	30	73	29	17	27	100	49	58	42	20	35	27	25	28
	C12	53	17	18	49	35	75	33	11	27	100	51	67	40	18	34	22	11	27
	TB1- 1	47	11	18	34	18	75	26	14	22	100	48	56	42	21	35	34	24	23
	TL5- 1	51	16	16	36	33	75	27	17	35	100	54	56	45	27	35	30	32	26
	291- 1	36	15	19	40	29	75	25	13	29	100	42	52	37	15	38	25	25	24
	J- 1	40	17	26	39	37	75	33	11	38	100	45	53	40	22	38	23	24	20
	WT111A	43	20	26	42	37	82	38	20	33	100	57	51	49	21	40	25	27	33
	CE22- 2	43	15	20	39	42	79	37	16	37	100	64	57	51	27	48	25	33	28
	碱性闪石	C6	70	18	34	44	20	75	15	17	100	30	50	22	19	22	13	18	17
D2		57	17	31	40	19	75	15	20	29	100	28	46	32	19	35	18	28	17
A2		45	19	29	37	24	75	16	13	24	100	32	49	23	19	28	10	17	20
MFAA		40	19	28	68	37	75	26	22	41	100	48	72	47	26	48	23	29	25
C1		46	16	39	38	15	75	13	15	29	100	30	50	32	22	29	17	27	34

模型,修正了择优取向。修正公式中所需的面网法线与择优取向方向间所夹角,是用笔者自行推导的公式求出的。有关摄取高质量 X 射线衍射图的制样法、修正择优取向、识别剔除有链宽无序及蚀变水化样品等的实验方法,见笔者的专题论文^[14]及文献[15]。修正择优取向后的各衍射峰强度见表 2。

表 3 估算的 63 个钙质闪石样品的 11 种阳离子占位数
Table 3 Estimated 11 cation_sites of 63 Ca_amphiboles

序号	阳离子占位数										
	K	Na	Em	Ca	Mg	Fe ²⁺	Mn	Fe ³⁺	Al	Ti	Si
理论图结果											
1	0.006	0.021	1.000	2.000	5.000	0.358	0.000	0.213	0.000	0.000	8.000
2	0.091	0.063	0.818	1.862	2.362	1.871	0.046	0.320	0.632	0.155	6.923
3	0.210	0.524	0.264	1.601	3.553	0.507	0.013	0.115	0.880	0.197	6.565
4	0.111	0.465	0.397	1.624	2.558	1.087	0.021	0.224	0.800	0.118	6.656
5	0.000	0.072	0.961	1.928	5.000	0.135	0.010	0.000	0.392	0.000	7.781
6	0.120	0.291	0.533	1.549	2.972	0.779	0.000	0.288	0.367	0.171	6.181
7	0.223	0.413	0.360	1.466	2.560	0.973	0.000	0.556	0.633	0.215	5.972
8	0.321	0.596	0.199	1.697	3.241	0.317	0.000	0.722	0.372	0.330	5.828
9	0.248	0.512	0.246	1.603	2.814	0.816	0.023	0.274	0.763	0.222	6.347
10	0.176	0.467	0.350	1.500	2.426	0.947	0.000	0.679	0.653	0.233	5.768
11	0.288	0.569	0.141	1.709	2.958	0.836	0.031	0.659	0.141	0.271	6.146
12	0.901	0.443	0.061	1.457	4.396	0.254	0.035	0.159	0.000	0.316	7.160
13	0.025	0.097	0.910	1.845	4.862	0.021	0.022	0.005	0.126	0.000	7.795
14	0.000	0.106	0.916	1.879	5.000	0.000	0.022	0.083	0.104	0.000	7.681
15	0.151	0.000	0.841	1.831	1.796	2.692	0.195	0.498	0.000	0.098	6.779
16	0.325	0.525	0.171	1.696	3.361	0.831	0.005	0.391	0.465	0.218	6.294
17	0.303	0.523	0.168	1.640	2.869	0.773	0.024	0.583	0.369	0.293	6.017
18	0.314	0.739	0.000	1.702	2.291	0.542	0.003	1.015	0.814	0.609	5.714
19	0.157	0.198	0.585	1.479	3.290	0.507	0.018	0.000	0.273	0.048	7.009
20	0.079	0.378	0.492	1.874	4.554	0.596	0.027	0.092	0.118	0.116	7.383
21	0.276	0.234	0.384	1.608	1.026	2.912	0.146	0.836	0.227	0.244	6.133
22	0.151	0.097	0.696	1.806	2.028	2.214	0.092	0.460	0.306	0.166	6.684
23	0.107	0.074	0.784	1.871	2.368	2.227	0.072	0.451	0.119	0.207	6.511
24	0.052	0.145	0.843	1.699	2.153	1.762	0.000	0.079	1.179	0.094	6.140
25	0.015	0.065	0.965	1.602	1.603	1.692	0.022	0.241	1.242	0.121	6.478
26	0.042	0.033	1.000	1.608	1.928	1.807	0.049	0.125	0.886	0.000	6.850
27	0.514	0.471	0.000	1.346	0.516	2.956	0.188	1.279	0.000	0.228	6.048
28	0.063	0.569	0.314	1.856	3.072	0.745	0.041	0.594	0.203	0.255	6.196
29	0.044	0.082	0.918	1.864	4.967	0.139	0.020	0.000	0.115	0.000	7.944
30	0.059	0.010	0.946	1.862	5.000	0.000	0.024	0.000	0.154	0.000	8.000
31	0.060	0.168	0.836	1.839	1.885	2.466	0.030	0.367	0.929	0.079	6.205
32	0.520	0.593	0.021	1.507	2.917	0.430	0.004	0.840	0.496	0.437	5.763
33	0.095	0.196	0.675	1.809	4.926	0.008	0.011	0.000	0.323	0.009	7.649
34	0.101	0.194	0.676	1.809	4.865	0.101	0.008	0.000	0.302	0.012	7.615
35	0.219	0.611	0.171	1.679	1.392	2.296	0.021	0.715	0.872	0.216	5.806
36	0.302	0.436	0.237	1.581	1.277	2.281	0.153	1.218	0.000	0.124	6.456
37	0.117	0.295	0.576	1.858	2.959	1.331	0.037	0.342	0.221	0.165	6.726
38	0.222	0.665	0.098	1.693	2.829	0.897	0.026	0.493	0.597	0.239	5.818
39	0.099	0.480	0.383	1.711	3.948	0.299	0.004	0.147	0.587	0.107	6.478
40	0.106	0.436	0.437	1.772	3.672	0.689	0.008	0.203	0.580	0.072	6.585
41	0.140	0.489	0.349	1.749	3.529	0.816	0.000	0.243	0.679	0.100	6.350
42	0.162	0.547	0.279	1.722	3.320	0.788	0.002	0.288	0.829	0.136	6.275
43	0.058	0.455	0.513	1.831	2.865	1.187	0.018	0.396	0.561	0.108	6.202
44	0.088	0.178	0.649	1.841	2.819	1.405	0.054	0.514	0.007	0.191	6.566
45	0.304	0.393	0.259	1.719	1.890	2.272	0.050	0.598	0.204	0.171	6.204
46	0.376	0.449	0.199	1.722	1.681	2.608	0.033	0.559	0.665	0.053	6.273
47	0.540	0.470	0.099	1.702	1.287	3.122	0.034	0.552	0.621	0.000	6.304
48	0.175	0.367	0.414	1.782	2.299	2.159	0.005	0.296	0.846	0.121	6.186
49	0.000	0.000	1.000	1.880	4.779	0.000	0.054	0.129	0.000	0.000	8.000
50	0.182	0.470	0.276	1.751	4.455	0.608	0.020	0.108	0.790	0.155	7.014
实测图结果											
51	0.078	0.000	0.857	1.821	2.810	0.833	0.031	0.583	1.202	0.162	6.638
52	0.064	0.000	0.834	1.647	2.050	1.542	0.053	0.778	1.263	0.073	6.635
53	0.299	0.294	0.492	1.110	2.238	0.825	0.004	0.464	1.202	0.164	6.742
54	0.113	0.297	0.592	1.474	2.807	0.482	0.013	0.373	1.254	0.071	6.548
55	0.230	0.033	0.703	1.576	3.493	0.673	0.019	0.540	0.649	0.189	6.626
56	0.070	0.086	0.871	1.713	2.859	1.204	0.070	0.578	0.133	0.005	7.059
57	0.146	0.050	0.780	1.586	2.663	1.156	0.003	0.468	0.898	0.147	6.725
58	0.000	0.173	0.945	1.402	1.305	1.453	0.058	0.921	1.100	0.086	6.347
59	0.122	0.040	0.839	1.804	2.731	1.030	0.072	1.024	0.158	0.110	6.957
60	0.202	0.157	0.732	1.467	2.917	0.593	0.058	0.732	0.552	0.110	6.782
61	0.266	0.059	0.698	1.439	3.878	0.147	0.000	0.154	0.539	0.160	6.687
62	0.039	0.067	0.794	1.460	3.975	0.533	0.033	0.385	0.407	0.000	7.369
63	0.120	0.197	0.657	1.549	3.290	0.419	0.047	0.626	0.986	0.080	6.836

表 4 估算的 52 个碱性闪石样品的 12 种阳离子占位数

Table 4 Estimated 12 cation sites of 52 alkali amphiboles

序号	阳离子占位数											
	K	Na	Em	Ca	Mg	Fe ²⁺	Mn	Fe ³⁺	Al	Ti	Si	Na ₄
理论图结果												
1	0.242	0.001	0.900	0.080	2.400	0.893	0.001	1.510	0.122	0.036	7.917	1.449
2	0.307	0.293	0.383	0.285	0.598	2.912	0.109	1.502	0.001	0.038	7.494	1.657
3	0.020	0.001	0.872	0.187	2.787	0.731	0.001	0.341	1.368	0.034	7.982	1.878
4	0.042	0.758	0.138	1.001	4.846	0.001	0.367	0.001	0.228	0.001	7.879	1.022
5	0.049	0.951	0.067	1.138	3.454	1.001	0.382	0.444	0.098	0.035	7.943	0.887
6	0.019	0.306	0.897	0.082	1.751	0.785	0.143	0.101	2.000	0.070	8.000	1.921
7	0.332	0.127	0.634	0.465	0.001	2.692	0.093	2.371	0.331	0.001	7.618	1.793
8	0.587	0.304	0.192	0.279	0.113	2.722	0.486	1.569	0.052	0.015	7.590	1.742
9	0.413	0.525	0.001	0.023	0.001	1.063	0.586	2.154	0.001	0.128	7.823	2.000
10	0.812	0.390	0.056	0.100	0.019	3.638	0.006	0.762	0.291	0.130	7.928	2.000
11	0.270	0.407	0.311	0.160	0.115	2.405	0.356	1.119	0.317	0.027	7.882	1.831
12	0.224	0.191	0.875	0.001	0.147	2.841	0.376	0.909	1.147	0.036	7.898	1.965
13	0.184	0.755	0.001	0.093	0.677	2.925	1.462	0.133	0.001	0.092	7.964	1.806
14	0.193	0.752	0.051	0.001	0.580	2.707	1.545	0.290	0.001	0.028	7.968	1.878
15	0.273	0.706	0.042	0.232	2.358	0.678	0.404	1.030	0.373	0.344	7.906	2.000
16	0.266	0.901	0.001	0.164	2.480	0.771	0.560	1.130	0.183	0.037	7.959	1.834
17	0.245	0.557	0.250	0.233	3.109	0.574	0.444	0.998	0.175	0.007	7.960	1.731
18	0.412	0.345	0.094	1.086	4.269	0.278	0.001	0.198	0.001	0.089	7.593	0.901
19	0.910	0.245	0.018	1.063	4.710	0.376	0.128	0.102	0.001	0.023	7.939	0.959
20	0.798	0.274	0.001	1.279	5.000	0.001	0.137	0.001	0.026	0.005	7.692	0.744
21	0.750	0.217	0.026	0.952	3.869	0.638	0.185	0.001	0.001	0.262	7.680	0.984
22	0.768	0.198	0.028	1.008	3.973	0.526	0.178	0.001	0.001	0.222	7.685	0.939
23	0.877	0.067	0.015	1.059	4.619	0.114	0.001	0.001	0.001	0.093	7.641	0.926
24	0.971	0.071	0.002	1.036	4.645	0.164	0.001	0.001	0.001	0.074	7.607	0.930
25	0.965	0.040	0.004	1.095	4.681	0.129	0.001	0.001	0.001	0.074	7.603	0.891
26	0.814	0.001	0.069	1.102	4.573	0.001	0.001	0.001	0.001	0.033	7.625	0.968
27	0.329	0.840	0.001	1.086	4.205	0.633	0.627	0.038	0.001	0.034	7.878	0.860
28	0.250	0.837	0.036	1.114	4.490	0.485	0.604	0.090	0.048	0.001	7.946	0.790
29	0.260	0.786	0.037	1.170	4.452	0.459	0.561	0.137	0.026	0.001	7.929	0.765
30	0.371	0.629	0.027	1.022	4.082	0.493	0.583	0.386	0.001	0.021	7.863	0.955
31	0.024	0.001	0.979	0.001	2.192	1.025	0.120	0.211	1.431	0.001	8.000	1.783
32	0.001	0.088	1.000	0.054	2.223	1.092	0.001	0.200	1.542	0.001	7.989	1.985
33	0.001	0.276	0.969	0.213	2.430	1.126	0.001	0.001	1.926	0.000	8.000	1.909
34	0.031	0.165	0.840	0.001	2.064	1.681	0.051	0.001	1.722	0.047	7.857	1.691
35	0.015	0.612	0.502	0.309	2.399	0.634	0.760	0.755	0.095	0.045	7.865	1.684
36	0.063	0.490	0.365	0.591	2.676	0.556	0.448	1.154	0.001	0.092	7.671	1.471
37	0.227	0.511	0.211	0.001	0.800	0.989	0.486	1.949	0.001	0.092	7.893	2.000
38	0.191	0.522	0.214	0.001	0.976	0.949	0.602	1.815	0.001	0.101	7.919	2.000
39	0.189	0.522	0.112	0.084	0.811	0.993	0.538	1.893	0.001	0.120	7.849	1.936
40	0.148	0.557	0.241	0.423	2.003	1.063	0.463	1.255	0.001	0.047	7.799	1.524
41	0.076	0.645	0.238	0.607	2.493	0.975	0.500	1.085	0.001	0.032	7.839	1.375
42	0.225	0.488	0.159	0.001	0.477	1.343	0.492	1.785	0.040	0.076	7.846	2.000
43	0.256	0.321	0.411	0.001	0.448	2.056	0.613	1.200	0.264	0.071	7.873	1.963
44	0.184	0.639	0.052	0.140	0.803	1.715	0.679	1.136	0.010	0.044	7.919	1.782
45	0.238	0.573	0.080	0.126	0.625	1.978	0.525	1.148	0.063	0.062	7.837	1.792
46	0.342	0.296	0.226	0.003	0.150	2.859	0.456	1.209	0.193	0.080	7.735	1.921
47	0.397	0.268	0.127	0.183	0.244	2.947	0.562	0.909	0.140	0.096	7.841	1.870
实测图结果												
48	0.001	0.235	0.784	0.476	2.722	0.779	0.165	1.532	0.134	0.104	7.774	1.361
49	0.154	0.071	0.891	0.072	2.354	0.809	0.276	1.406	0.198	0.001	7.843	1.943
50	0.025	0.001	0.971	0.587	2.782	0.542	0.032	1.495	0.001	0.001	7.923	1.451
51	0.378	0.551	0.235	0.524	3.077	0.729	0.208	1.106	0.001	0.053	7.601	1.349
52	0.159	0.124	0.859	0.224	2.039	0.333	0.001	1.819	0.417	0.148	7.881	1.644

以上数据回代到所建立的线性模型中验证, 证实该模型是可靠的。估算结果见表 3 和表 4。用所估算的占位数按闪石国际分类判别的晶体化学类型与实测定名对比, 钙质闪石的符合率为 $10/13=80\%$, 碱性闪石为 $5/5=100\%$ 。具体见表 5 和表 6。原始数据与估算数据间的相关图见图 1 和图 2。

表 5 钙质闪石晶体化学类型的 X 射线衍射鉴定结果
Table 5 The X_{ray} identification result for Ca_{amphiboles}

序号	样品号	原始定名	X 射线衍射鉴定结果	序号	样品号	原始定名	X 射线衍射鉴定结果
1	1	透闪石	透闪石	33	56a	透闪石	透闪石
2	5	镁普通闪石	镁普通闪石	34	56b	透闪石	透闪石
3	6	韭闪质普通闪石	浅闪质普通闪石	35	58	亚硅钛镁绿钠闪石	铁韭闪石
4	7	浅闪质普通闪石	浅闪质普通闪石	36	59	钾铁绿铁闪石	含镁绿钠闪石质普通闪石
5	8	透闪石	透闪石	37	60	钾钙镁闪石	镁普通闪石
6	10	钙镁闪质普通闪石	铝钙镁闪石	38	61	韭闪石	韭闪石
7	11	铝钙镁闪质普通闪石	韭闪石	39	63	韭闪质普通闪石	韭闪质普通闪石
8	12	钾钛镁绿钠闪石	镁绿钠闪石	40	70	韭闪质普通闪石	浅闪质普通闪石
9	13	钾钛镁绿钠闪石	韭闪质普通闪石	41	71	韭闪石	韭闪质普通闪石
10	19	韭闪质普通闪石	镁绿钠闪石	42	72	镁绿钠闪石	韭闪质普通闪石
11	24	钾钛镁绿钠闪石	镁绿钠闪石	43	73	铁韭闪质普通闪石	铝钙镁闪石
12	29	钾镁红闪石	浅闪石	44	74	钾钛镁绿钠闪石	镁普通闪石
13	30	透闪石	透闪石	45	CL0	镁绿钠闪石	含镁绿钠闪石
14	36	氟透闪石	透闪石	46	CL1	铁韭闪石	铁韭闪质普通闪石
15	37	锰铁阳起石	铁普通闪石	47	CL2	绿钠闪石	含铁韭闪质普通闪石
16	38	钾韭闪石	韭闪质普通闪石	48	H- 1	钙镁闪石	铁韭闪石
17	39	钾钛韭闪石	镁绿钠闪石	49	Hp1	透闪石	透闪石
18	40	钾羟钛闪石	钛闪石	50	Hp0	韭闪石	浅闪石
19	42	镁普通闪石	镁普通闪石	51	C8- 2	镁普通闪石	镁普通闪石
20	43	透闪石	硅浅闪石	52	C8- 6	镁普通闪石	镁普通闪石
21	44	绿钠闪石	绿钠闪石	53	C8- 4	铝钙镁闪石	浅闪质普通闪石
22	45	镁普通闪石	铁普通闪石	54	C8- 7	铝钙镁闪石	镁普通闪石
23	46	镁普通闪石	镁普通闪石	55	C8- 8	镁普通闪石	镁普通闪石
24	48	钙镁闪石	铝钙镁闪石	56	C11	镁普通闪石	镁普通闪石
25	49	铁钙镁闪质普通闪石	铁钙镁闪质普通闪石	57	C12	镁普通闪石	镁普通闪石
26	50	钙镁闪质普通闪石	石镁普通闪石	58	TBI- 1	钙镁闪质普通闪石	铁钙镁闪质普通闪石
27	51	钾铁绿铁闪石	绿钠闪石	59	TL5- 1	镁普通闪石	镁普通闪石
28	52	钾铁钙镁闪质普通闪石	镁绿钠闪石	60	29I- 1	镁普通闪石	镁普通闪石
29	53a	透闪石	透闪石	61	J1	镁绿钠闪石	镁普通闪石
30	53b	透闪石	透闪石	62	WT11A	阳起石	阳起质普通闪石
31	54	铁钙镁闪石	铁钙镁闪石	63	CE22- 2	镁普通闪石	镁普通闪石
32	55	钾羟钛闪石	镁绿钠闪石				

序号 1~ 50 的 X 射线衍射鉴定结果为理论粉末图鉴定结果, 序号 51~ 63 的为实测结果。

表 6 碱性闪石晶体化学类型 X 射线衍射鉴定结果与原定名对照表

Table 6 X-ray identification result of alkali amphiboles

序号	样品号	原始定名	X 射线鉴定结果	序号	样品号	原始定名	X 射线鉴定结果
1	ak3	镁- 钠闪石	镁- 钠闪石	27	MR(1)	锰- 碱镁闪石	碱镁闪石
2	ak14	钾- 钠铁闪石	钠铁闪石	28	MR(2)	锰- 碱镁闪石	碱镁闪石
3	ak26	兰闪石	兰闪石	29	MR(3)	锰- 碱镁闪石	碱镁闪石
4	ak34	氟- 碱镁闪石	碱镁闪石	30	MR(4)	锰- 碱镁闪石	碱镁闪石
5	ak35	氟- 碱镁闪石	碱镁闪石	31	Gau1	兰闪石	兰闪石
6	ak62	锂- 氟钠闪石	兰闪石	32	Glau2	兰闪石	兰闪石
7	ak64	钠铁闪石	钠铁闪石	33	Glau3	兰闪石	兰闪石
8	ak65	钾- 钠铁闪石	钠铁闪石	34	Glau5	兰闪石	兰闪石
9	ak66	钾- 钠铁闪石	钠铁闪石	35	A(1)	镁, 铁, 氟, 羟- 红闪石	镁- 钠闪石
10	ak67	钾- 钠铁闪石	钠铁闪石	36	A(2)	镁- 红闪石	镁- 钠铁闪石
11	ak68	氟- 钠闪石	钠铁闪石	37	A(3)	Fe, F- Leakeite	钠铁闪石
12	ak69	铁- 兰闪石	青铝闪石	38	A(4)	Fe, F- Leakeite	镁- 钠铁闪石
13	U1	Ungarettiite	钠铁闪石	39	A(5)	Fe, F- Leakeite	钠铁闪石
14	U2	Ungarettiite	钠铁闪石	40	A(6)	镁, 铁, 氟- 红闪石	镁- 钠铁闪石
15	A1	锂- 碱镁闪石	镁- 钠铁闪石	41	A(7)	镁, 铁, 氟- 红闪石	镁- 钠铁闪石
16	A2	锂- 碱镁闪石	镁- 钠铁闪石	42	A(8)	氟- 钠铁闪石	钠铁闪石
17	A5	锂- 碱镁闪石	镁- 钠铁闪石	43	A(9)	氟- 钠铁闪石	钠铁闪石
18	R(1)	氟- 碱镁闪石	碱镁闪石	44	A(10)	氟- 钠铁闪石	钠铁闪石
19	R(2)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	45	A(11)	氟- 钠铁闪石	钠铁闪石
20	R(3)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	46	A(12)	钠铁闪石	钠铁闪石
21	R(5)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	47	A(13)	钠铁闪石	钠铁闪石
22	R(6)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	48	C6	镁- 钠闪石	镁- 钠闪石
23	R(7)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	49	D2	镁- 钠闪石	镁- 钠闪石
24	R(8)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	50	A2	镁- 钠闪石	镁- 钠闪石
25	R(9)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	51	MFAA	镁- 钠铁闪石	镁- 钠铁闪石
26	R(12)	钾- 碱镁闪石	碱镁闪石	52	C1	镁- 钠闪石	镁- 钠闪石

序号 1~ 47 的 X 射线衍射鉴定结果为理论粉末图鉴定结果, 序号 48~ 52 的为实测结果。

此外, 还制成了根据 50 套钙质闪石及 47 套碱性闪石的结构数据反演而得的 97 张理论粉末图, 图中的 18 条特征峰强度以及估算的与实测的各阳离子占位度的对比等图表, 因篇幅所限均未附, 函索可寄。

6 讨论与结语

笔者认为, 用 X 射线衍射数据直接估算闪石阳离子占位是必要的, 而单用成分分析不足以确定占位。事实上, 成分与占位是两个虽有联系但并不相同的概念, 依成分数据确定的晶体化学通式平衡而得的占位并非实测结果。单晶 X 射线结构分析又如何呢? 单晶 X 射线结构分析虽能准确地定出占位, 但其结果对整块标本无代表性(探针亦同), 无法批量测试从而直接用于岩石学, 限制了其实用价值。X 射线衍射图谱拟合不失为一种恰当的研究闪石的方法, 但仍需已知成分。人们迫切期盼着能像长石一样, 无须成分, 直接用 X 射线衍射数据研究闪石。考虑及此, 笔者重新提出了这一似乎已被彻底否定的课题, 终获成功。

本成果所用的数据, 除钙质及碱性两大闪石亚族外还包括少量钙钠闪石, 至此可以认

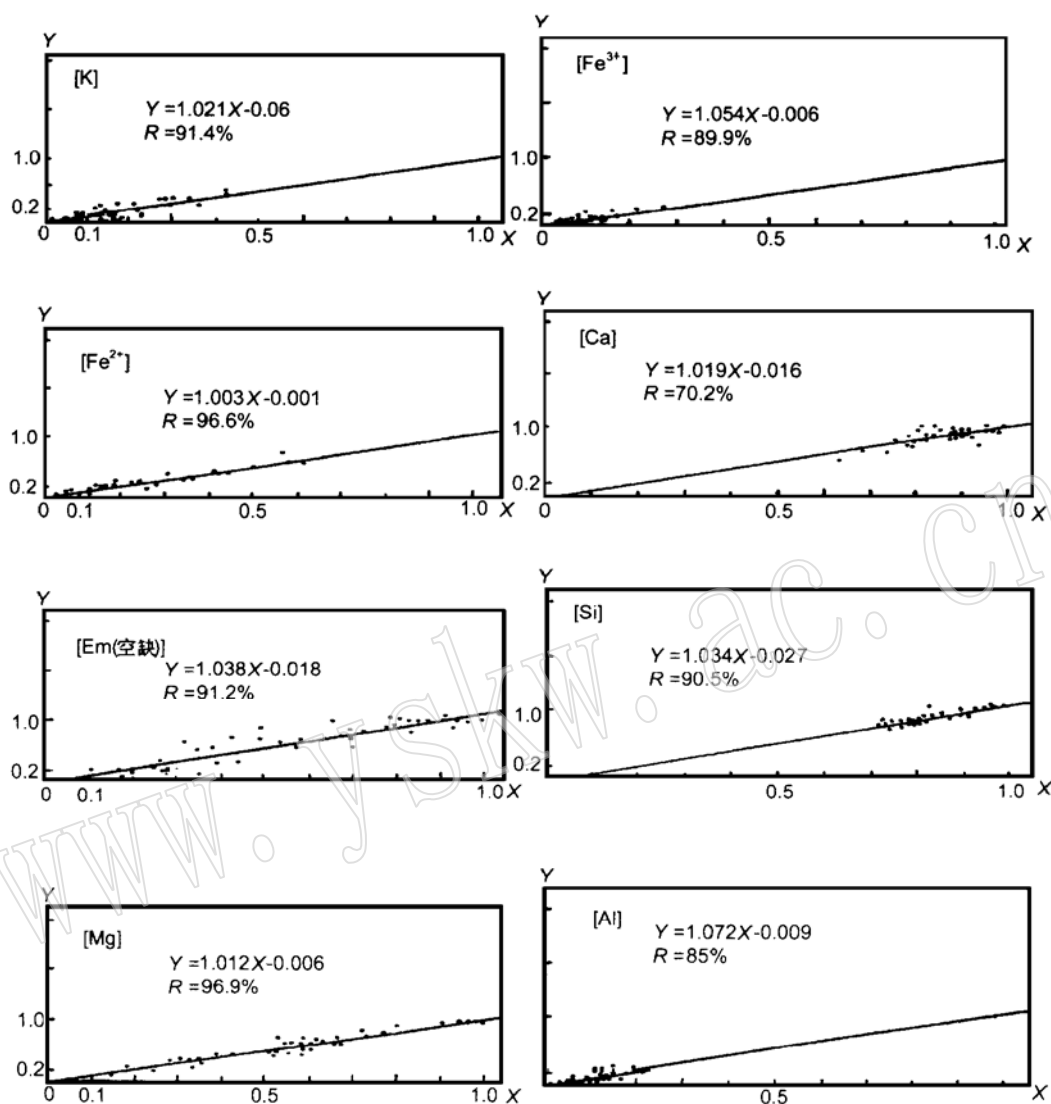


图 1 钙质闪石实测与估算的占位度之间的线性回归曲线

Fig. 1 Linear regression curve of site_occupancy degree between measured and estimated of Ca-amphiboles
 图上的散点是程序自动打出的, 图中 R 代表实测与估算的占位度之间线性回归的相关系数。重复点及相距很近的点不能分辨, 故图中点数少于样品数。图中横坐标为估算值, 纵坐标为实测值(包括引用文献及自测)。有的阳离子(如 Mn)占位度数值很小, 无法用统一坐标定位表示, 故略去

为, 用 X 射线衍射测定闪石族阳离子占位的关键问题已基本解决。但本成果目前尚不适于石棉状闪石, 闪石晶体化学实质方面的问题也有待于数据积累, 此时论述未免过早。进一步提高估算精度, 用以研究特定岩体中闪石的晶体化学, 生动地为包括岩石学在内的地学服务, 将是今后的研究方向。

最后要着重指出的是, 为了保证估算精度, 使线性模型真正能用于测试, 必须将理论数据与实测数据相结合来建立模型。理论数据是必要的, 因为这是据实测结构数据经严格的

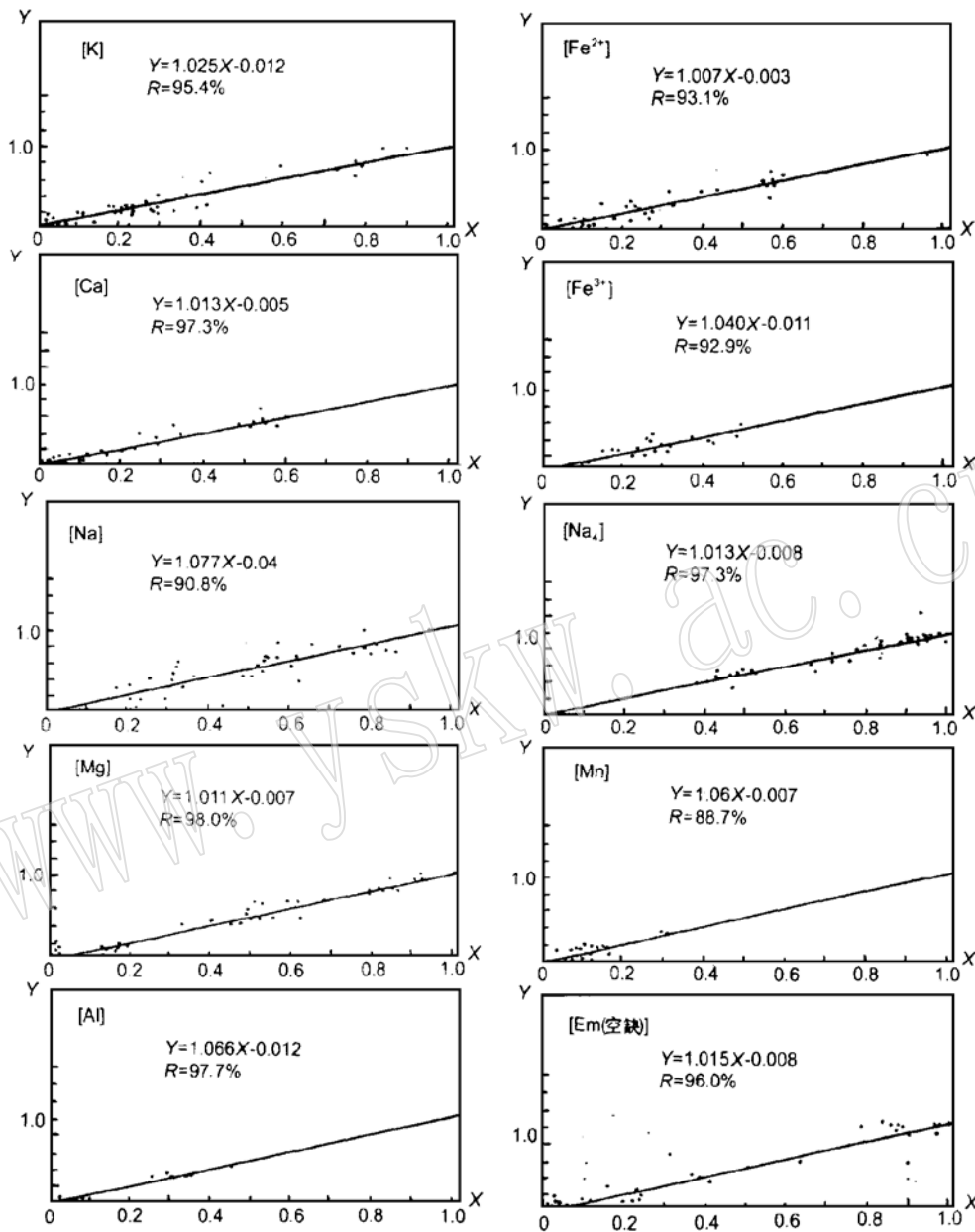


图2 碱性闪石实测与估算的占位度之间的线性回归曲线

Fig. 2 Linear regression curve of site_occupancy degree between measured and estimated of alkali amphiboles
说明同图1

结构分析公式反演的,这种图很标准。但自然产出的闪石是复杂的,在排除重现性及制样法对实测图的影响后,理论图和实测图仍有一些差异。也许在从结构数据反演为粉末图的通用公式中被认为是次要的因而被忽略了的影响强度的因素,在某种实际情况中却是主要的。实践证明,将理论计算与实测数据相结合建立模型,估算精度可大幅度提高。可以预期,当

更多的实测结果进入统计时, 将会有更理想的结果。

致谢: 周国清先生、徐昭仪女士协助实验测试, 吕祥珍女士协助制样, 在此一并致以深深的谢意。

参 考 文 献

- 1 Ventura G D, Robert J L, Raudsepp M, Hawthorne F C. Site occupancies in monoclinic amphiboles: rietveld structure refinement of synthetic nickel magnesium cobalt potassium richterite. *Amer. Min.*, 1993, 78: 633~ 640.
- 2 Ventura G D, Robert J L, Beny J M, Raudsepp M, Hawthorne F C. The OH- F substitution in Ti₁-rich potassium richterite: rietveld structure refinement and FTIR and micro_Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system K₂O- Na₂O- CaO- MgO- SiO₂- TiO₂- H₂O- HF. *Amer. Min.*, 1993, 78: 980~ 987.
- 3 Oberti R, Ungaretti L, Cannillo E, Hawthorne F C. The behavior of Ti in amphiboles: 1. four_and six_coordinate Ti in richterite. *Eur. J. Mineral.*, 1992, 4: 425~ 439.
- 4 Oberti R, Hawthorne F C, Ungaretti L, Cannillo E. The behavior of Mn in amphiboles: Mn in richterite. *Eur. J. Mineral.*, 1993, 5: 43~ 51.
- 5 Hawthorne F C, Ungaretti L, Oberti R, Bottazzi P. Li — an important component in igneous alkali amphiboles. *Amer. Min.*, 1993, 78: 733~ 745.
- 6 Hawthorne F C. The crystal chemistry of the amphiboles. *The Canadian Mineralogist*, 1983, 21(2): 188~ 190.
- 7 黄俊杰, 孙以谏, 张建洪. 碱性闪石类质同象空间. *火山地质与矿产*, 1998, 19(2).
- 8 孙以谏. 闪石族晶体化学类型的 X 射线研究. *火山地质与矿产*, 1991, 12(3): 87~ 89.
- 9 孙以谏. 钙质闪石亚族晶体化学类型的 X 射线判别. *火山地质与矿产*, 1992, 13(4).
- 10 孙以谏, 刘万余, 程启芬等. 碱性长石、单斜闪石的 X 射线研究(第二部分). *火山地质与矿产*, 1994, 增刊(14).
- 11 孙以谏, 刘万余, 黄俊杰, 王冠鑫, 张建洪. 钙质闪石 11 种阳离子占位度的 X 射线衍射测定. *火山地质与矿产*, 1998, 19(3).
- 12 张建洪. 蓝闪石石棉的穆斯堡尔谱研究. *矿物学报*, 1982, (2).
- 13 林培英等. 内蒙其特敖包的镁钠铁闪石的研究. *地质论评*, 1986, 32(6).
- 14 孙以谏, 黄俊杰, 周国清, 王冠鑫. 闪石 X 射线衍射谱上特征峰强度测定的实验研究. *火山地质与矿产*, 1998, 19(1).
- 15 Yong R A, Sakthivel A, Moss T S, Pasiva_Santos C O. Rietveld analysis of X_{ray} and Neutron Powder diffraction patterns. School of Physics Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, copyright notice 1994 Yong R A.

X_{ray} Diffraction Estimation of 11~ 12 Cation Site_Occupancies of Amphibole Group

Sun Yijian, Huang Junjie, Liu Wanyu

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016)

Zhang Jianhong

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Wang Guanxin

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Geosciences, Guangzhou 510640)

Key words: amphibole group; cation; site_occupancy; X_{ray} diffraction; Linear statistical model

Abstract

The present paper has revised and tested previous research results of theoretical analysis. Intensities of 18 characteristic peaks were picked up from 63 powder patterns of Ca_{amphiboles} which include 50 data from references and 13 measured data. By means of stepwise regression a series of experimental formulae were fitted between 18 characteristic reflection intensities and 11 cation site_occupancies to estimate the cation site_occupancy of Ca_{amphibole} with the precision of 78% ~ 96%. As for Mg, Fe²⁺ in Σ site ($M_1 + M_3 + M_2$), K and vacancy Em in A site and Si in T₁ site, the cation site_occupancy precisions approach 90%. The precision is up to 80% for named crystal chemical class in amphibole nomenclature. It is evident that the calculation of the cation site_occupancy of amphibole group by X_{ray} powder diffraction is not only practical but also reliable.

The authors have succeeded in extending this method to the alkali_{amphibole} subgroup. As Ca_{Na} amphibole subgroup is among 52 alkali_{amphiboles}, the method of estimating cation site_occupancies by X_{ray} powder diffraction is suitable for the whole amphibole subgroup.