

不同热处理温度下钙角闪石的 穆斯堡尔谱特征及其晶体化学分析

黄文英、江加济

(武汉地质学院北京研究生部物理教研室)

周珣若、白志民

(武汉地质学院北京研究生部工艺及实验岩石研究室)

角闪石矿物结构复杂,矿物成份也多种多样。不同种属,不同系列角闪石的阳离子分布和占位差别较大。阳离子的类质同象替代比较广泛,其中尤以 $Mg \rightleftharpoons Fe$ 的替代最为发育。角闪石矿物的种属类型、结构特征、成份差别和不同成因条件等信息,既可由化学分析法、X射线衍射法来研究,也可以借助各种谱学手段来研究。穆斯堡尔谱学方法能对角闪石阳离子的分布、占位、价态和化学环境等提供必要的参数,从而对角闪石的成份、结构、晶体化学等方面的研究提供一些重要的佐证。

本文对两个钙角闪石的晶体化学特征进行了分析,并通过对不同温度下热处理后样品的穆斯堡尔谱测量,研究其不同温度下铁离子的占位、分布、价态变化及其化学环境随温度变化的关系等,从而了解其晶体化学特点并探讨有关的地质意义。

一、钙角闪石的晶体化学及成因特征

本文研究的两个普通角闪石分别采自广东省的麒麟和北京市的花塔。广东麒麟角闪石(以下简称G-1)的寄主岩为碱性玄武质火山角砾岩⁽¹⁾。北京花塔角闪石(以下简称B-1)的寄主岩为角闪正长岩。两个角闪石的化学分析结果,和以24个氧为基础计算的晶体化学式列于表1。

按照Leake (1978)⁽²⁾有关角闪石的分类原则,G-1、B-1均属钙角闪石族的镁绿钙闪石(Magnesio-Hastingsite)(见图1),但B-1更富钛($Ti=0.4897$),接近于钛闪石(当 $Ti>0.5$ 时为钛闪石)。

两个角闪石的晶体化学、成因特征如下:

1. G-1角闪石中 Al^IV 为2.1160、 Al^VI 为0.4594; B-1角闪石中 Al^IV 为1.9646、 Al^VI 为0.0772。G-1的 Al^IV 、 Al^VI 都比B-1的高。

2. Fe^{2+} 不仅占据 M_1 、 M_3 位(C位),而且还有一部分占据 M_4 位(B位)。对G-1,占据 M_4 位的 Fe^{2+} 有24.0%(近于四分之一),B-1占据 M_4 位的 Fe^{2+} 有12.7%(约八分之一)。

3. G-1的 $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ 比值为0.4188, B-1为0.2681,前者的氧化程度高于后者,这与侵入相→次火山相→火山通道相→喷出相氧化程度渐增的趋势是一致的。

表 1 钙角闪石G-1、B-1的化学成分和阳离子分配表

Table 1. Chemical component and cationic distribution of calcic amphiboles of G-1, B-1.

Wt % 样品	氧化物	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
G-1		39.78	2.74	14.77	5.62	7.02	0.10	13.37	10.71
B-1		40.68	4.39	11.68	3.63	8.92	0.10	13.69	11.25
Wt % 样品	氧化物	N ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	F	-O=F	总计
G-1		2.41	1.57	0.017	1.23	0.25	0.25	-0.11	99.73
B-1		2.34	0.89	0.278	1.43	0.16	0.19	-0.08	99.55
阳离子数 样品	阳离子	T		C					
		Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	P
G-1		5.8840	2.1160	0.4594	0.3048	0.6256	0.6597	2.9487	0.0018
B-1		6.0354	1.9646	0.0772	0.4897	0.4052	0.9659	3.0271	0.0349
阳离子数 样品	阳离子	B				A		OH	F
		Fe ²⁺	Mn	Ca	Na	Na	K		
G-1		0.2086	0.0124	1.6974	0.0816	0.6100	0.2968	1.4556	0.1173
B-1		0.1400	0.0125	1.7875	0.0600	0.6137	0.1675	1.5879	0.0891

注：化学分析由武汉地质学院北京研究生部化学分析室完成。

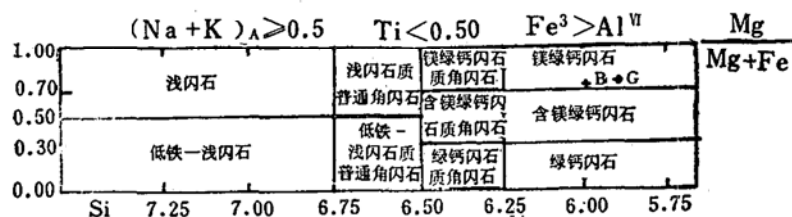
图 1 钙角闪石分类定名图解⁽²⁾

Fig.1. The denominative diagram of classification in calcic amphiboles.

4. G-1和B-1角闪石在C位置上的二价阳离子 ($\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}$), 分别占C位所有阳离子总数的71.5%和79.9%, 表明在C位置上以二价阳离子为主。

5. G-1和B-1的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 比值分别为0.23和0.27, 前者比后者更贫 Fe^{2+} 。

在角闪石成因图解 (图2) ⁽³⁾ 中投点, G-1和B-1均位于成因图解的钙角闪石区, 属于钙角闪石类矿物。

尝试用三种方案进行穆斯堡尔谱的拟合。第一种方案,按 Fe^{2+} 可分派到 M_1 、 M_3 和 M_2 位上,以及 Fe^{3+} 也可分派到 M_1 、 M_3 和 M_2 位置以进行拟合。这种指派既便于了解样品在升温过程的氧化情况,也便于对比 Fe^{2+} 全部转变为 Fe^{3+} 时的谱图。

其次,为了研究样品在升温时晶体化学环境变化的影响,又试将 Fe^{3+} 双峰不具体分派到各个位置上,而按一对双峰拟合,这样可了解穆斯堡尔谱参数随热处理温度升高过程所发生的变化。

第三,从穆斯堡尔谱的谱形和湿化学分析计算的晶体化学式来看,这两个钙角闪石的 Fe^{2+} 还可能少量进入 M_4 位置。根据Goldman, D. S.^{〔8〕}、^{〔9〕}与Aldridge, L. P.^{〔10〕}等人对钙角闪石的研究,也阐明了 M_4 位 Fe^{2+} 存在的可能。因此,笔者对两个原样进行了 Fe^{2+} 进入 M_4 位的拟合。从拟合结果看,与第一方案相比, χ^2 值还可进一步下降。这种指派是否符合实际,尚需进一步从多种方法加以证实。但对某些钙角闪石矿物来说, Fe^{2+} 进入 M_4 位的可能性是存在的。所以 Fe^{2+} 进入 M_4 位这种指派,可作为一个问题进行讨论。

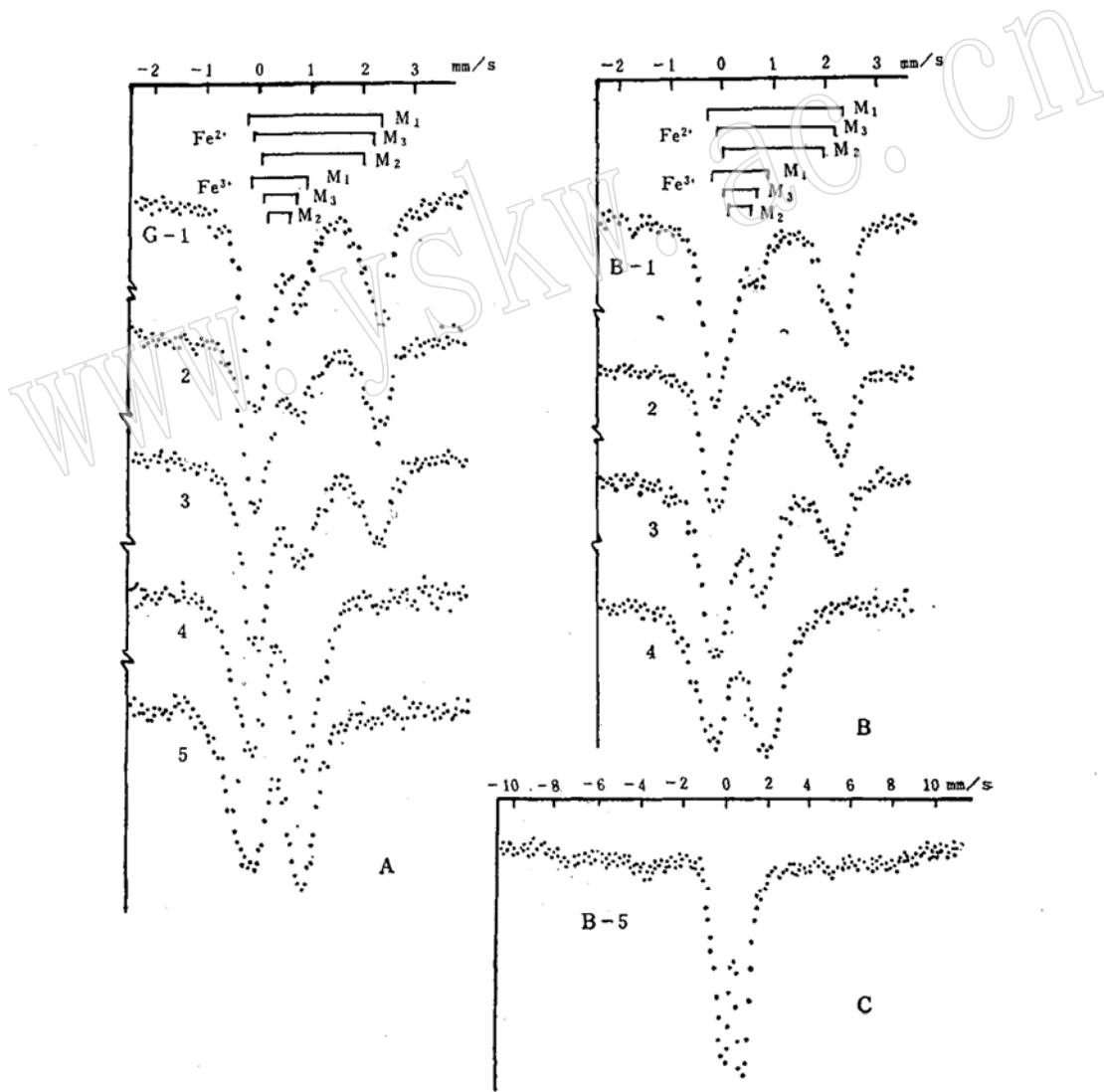


图4 G、B钙角闪石的穆斯堡尔谱

Fig.4. Mössbauer spectra of calcic amphiboles of G and B specimens.

表 3 G、B 角闪石穆斯堡尔谱参数之一
Table 3. Mössbauer parameter of calcic amphiboles of G and B specimens: I

样品	热处理 温度	$Fe^{2+}(M_1)$		$Fe^{2+}(M_2)$		$Fe^{3+}(M_1)$		$Fe^{3+}(M_2)$		$Fe^{3+}(M_3)$		$Fe^{3+}(M_2)$		x^2
		I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%	
G-1	原样	1.11	2.63	0.36	27.1	1.11	2.35	0.36	14.9	1.04	1.99	0.39	15.8	0.9
G-2	600°C	1.12	2.63	0.34	24.3	1.11	2.35	0.32	14.6	1.08	2.02	0.37	15.8	1.3
G-3	800°C	1.12	2.63	0.34	20.4	1.10	2.28	0.34	10.8	1.06	1.99	0.39	12.5	0.8
G-4	1000°C					1.17	2.45	0.21	2.1					1.4
G-5	1200°C									1.30	1.30	0.55	52.0	1.5
B-1	原样	1.13	2.68	0.34	31.4	1.09	2.37	0.34	20.2	1.09	1.88	0.34	18.9	1.8
B-2	600°C	1.13	2.68	0.34	29.4	1.11	2.40	0.34	20.9	1.11	1.88	0.34	18.6	1.5
B-3	800°C	1.09	2.72	0.34	14.7	1.09	2.35	0.36	12.9	1.09	1.85	0.34	8.8	1.4
B-4	1000°C									0.37	1.43	0.58	44.9	1.3
B-5	1200°C									0.32	1.32	0.51	32.2	3.0

注: 表中 I. S: 同质异能位移, 以 αFe 作速度定标; Q. S: 四级分裂; WH: 线宽。单位均为 mm/s;
A%: 面积比。Hi: 内磁场, 单位为千高斯。B-5 谱中, 由内磁场产生的参数见括号内所示。
I. S: Isomer shift, in mm/s relative to Fe metal; Q. S: quadrupole splitting, in mm/s;
WH: full width at half peak height, in mm/s; A%: area. Hi: hyperfine field, in Koe.

表 4 G、B 角闪石穆斯堡尔谱参数之二
Table 4. Mössbauer parameter of calcic amphiboles of G and B specimens: II

样 品	热处理 温 度	$Fe^{2+}(M_1)$		$Fe^{2+}(M_2)$		$Fe^{2+}(M_3)$		$Fe^{3+}(M_2)$		$Fe^{3+}(M_1, 2, 3)$		x^2		
		I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S		WH	A%
G-1	原 样	1.12	2.63	0.36	26.6	1.10	2.35	0.35	14.9	1.04	1.98	0.37	13.9	0.9
G-2	600°C	1.13	2.60	0.36	24.8	1.09	2.35	0.33	14.3	1.08	1.98	0.34	13.8	1.4
G-3	800°C	1.12	2.63	0.33	19.0	1.11	2.30	0.34	10.9	1.08	1.99	0.36	11.7	0.9
G-4	1000°C					1.19	2.38	0.13	2.3					2.3
G-5	1200°C									0.33	1.05	0.64	100.0	2.3
B-1	原 样	1.13	2.66	0.34	30.9	1.09	2.35	0.34	20.6	1.08	1.86	0.38	21.2	1.2
B-2	600°C	1.13	2.67	0.34	29.5	1.09	2.35	0.34	21.4	1.09	1.85	0.34	17.8	1.2
B-3	800°C	1.10	2.72	0.34	13.0	1.09	2.35	0.40	16.2	1.09	1.85	0.34	10.1	1.4
B-4	1000°C									0.38	1.09	0.81	100.0	2.5

(三) 结果和讨论

1. 钙角闪石的穆斯堡尔参数与温度的关系:

各个热处理温度下的穆斯堡尔谱参数列于表3 (按 Fe^{3+} 分派于 M_1 、 M_2 和 M_3 位的拟合方案)和表4 (按 Fe^{3+} 不具体分派于 M_1 、 M_2 和 M_3 位的拟合方案)。从表中参数值可以看出,从原样至 600°C 的温度范围,各种穆斯堡尔谱参数的变化不大。 600° 至 800°C 范围,明显看到各位置上的 Fe^{2+} 占位率减少, Fe^{3+} 占位率增加。而且各位置上的 Fe^{2+} 减少量与相同位置上 Fe^{3+} 的增加量近于相等。 800° 至 1000° 之间, Fe^{2+} 的减少和 Fe^{3+} 的增加速度大大加快。至 1000°C 时,B-4的 Fe^{2+} 已全部消失;G-4样品的 Fe^{2+} 也为数不多了。到 1200°C 时, Fe^{2+} 则全部氧化为 Fe^{3+} 。

其它穆斯堡尔谱参数,如同质异能位移和四极分裂值,随热处理温度的升高,也显出一定规律的变化,其变化如表3、表4和图5、图6所示。各位置上 Fe^{2+} 的同质异能位移和四极分裂随温度的变化不大,变化的规律性不十分明显。而对于 Fe^{3+} 来说,各位置上的四极分裂值随温度的升高而显著增加(见图6和表4)。由于 Fe^{3+} 核处的电场梯度主要来自配位多面体和周围点阵的贡献,因此可以认为当热处理温度升高时,各位置上 Fe^{3+} 四极分裂的增加主要是由配位多面体歪曲程度增加造成的。

根据B-5出现的六线谱,通过磁铁矿A、B位穆斯堡尔参数的计算,得知B角闪石升温至 1200°C 以后,有少量 Fe^{2+} 回升的迹象,这与碱性角闪石石棉在加热至 1200°C 以上时所

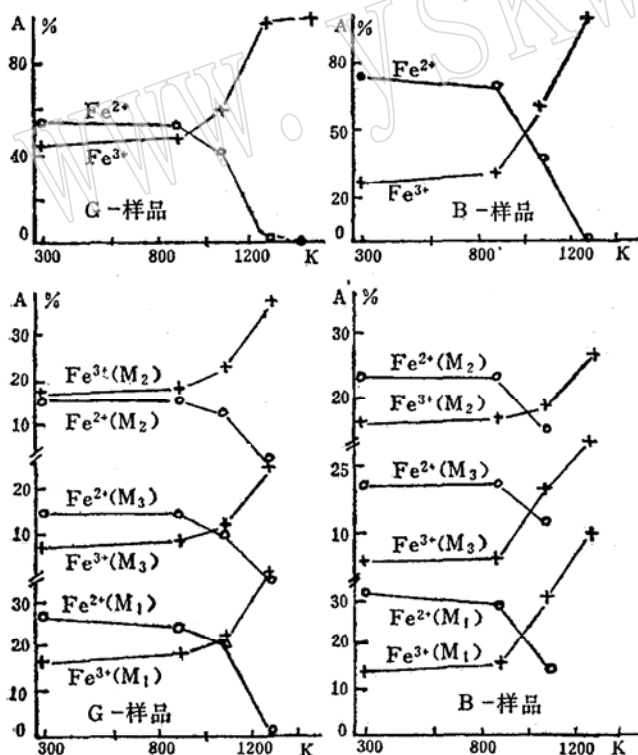


图5 G、B角闪石 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 占位率随温度的变化
Fig.5. Variation of occupancy ratio of Fe^{2+} and Fe^{3+} with the change of temperature in G and B specimens.

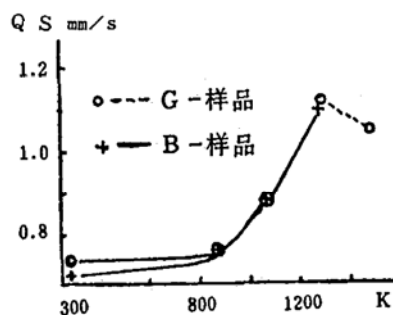


图6 G、B角闪石中 Fe^{3+} 的Q·S与热处理温度的关系
Fig.6. Relation of quadrupole splittings of Fe^{3+} with heat treatmental temperature in calcic amphiboles of G and B specimens.

出现的特点一致^[11]。

2. 穆斯堡尔谱参数与钙角闪石中某些组分之间的关系:

前人资料表明, 钙角闪石的成份与穆斯堡尔参数之间具有一定关系, 现结合本文两个钙角闪石的资料对比如下:

(1) 将本文两个钙角闪石的 Al_2O_3 与 $Q \cdot S_{M1}$ 值投于图7中, 它们均投于前人的迴归直线附近, 表明 Al_2O_3 与 $Q \cdot S_{M1}$ 呈负相关关系, 这与陈光远等人^[3]的研究结果一致。

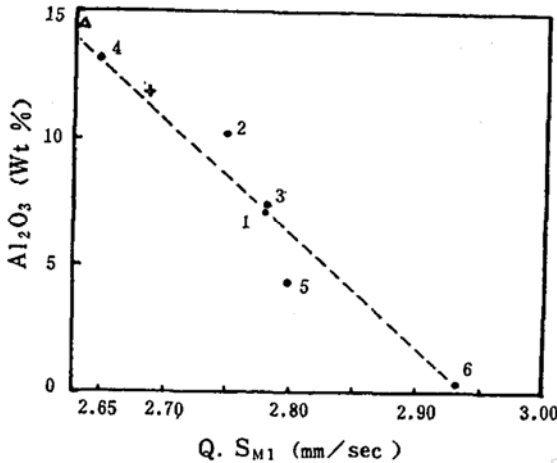


图7 钙角闪石中 Al_2O_3 与 M_1 位 Fe^{2+} 四极分裂的关系图^[3]

1、2、4、6为弓长岭钙角闪石, 3、5为石碌普通角闪石
△为G—1, +为B—1钙角闪石

Fig. 7. Relation of Al_2O_3 and $Q \cdot S$ of Fe^{2+} in M_1 site of calcic amphiboles.

1, 2, 4, 6: calcic amphiboles at Gong Chang Ling.
3, 5: hornblende at Shi Lu.
△: G—1 calcic amphibole. +: B—1 calcic amphibole.

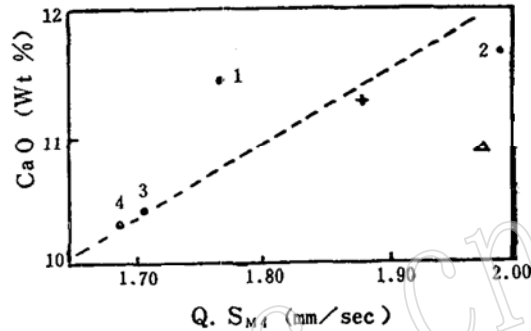


图8 钙角闪石中CaO与 M_2 位 Fe^{2+} 四极分裂的关系图^[3]

1、2、3、4为弓长岭钙角闪石
△为G—1, +为B—1钙角闪石

Fig. 8 Relation of CaO and $Q \cdot S$ of Fe^{2+} in M_2 site of calcic amphiboles.

1, 2, 3, 4: calcic amphiboles at Gong chang Ling.

△: G—1 calcic amphibole.
+: B—1 calcic amphibole.

(2) B角闪石中CaO与 $Q \cdot S_{M2}$ 值投点于图8的迴归直线附近, 这也与陈光远等人的结果一致, 而G角闪石的投点偏离迴归直线较远。

3. 相转变的分析:

通过加热处理样品的穆斯堡尔谱形的变化情况, 可以了解该样品矿物相的转变过程。

从原样至600℃以至800℃, 穆斯堡尔谱谱形基本相似, 穆斯堡尔谱参数的变化有延续性。但随热处理温度的升高, 达800℃以上时, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的速度加快, 但此时晶体结构并未改变, 仍属角闪石结构。

当B角闪石加热至1000℃、G角闪石至1200℃时, 其穆斯堡尔谱谱形变化较大, 谱中 Fe^{3+} 的同质异能位移和四极分裂有突变迹象, 其线宽也明显加大。对于B—5(1200℃)的谱中还出现了六线谱。这现象可解释为: 1000℃以上, 角闪石晶体结构开始“解体”, 出现了新的矿物相, 如磁铁矿、辉石等。这与前述X光分析的结果一致。至于高温处理样品的穆斯堡尔谱 Fe^{3+} 峰的线宽加大的解释: 一是在晶胞未解体之前受温度增高的影响; 二是在1000℃以上, 原角闪石结构开始“解体”, 逐渐出现新的矿物相, 新矿物相的穆斯堡尔谱叠加于钙角闪石 Fe^{3+} 谱图之上, 造成了线宽的加大。

4. 用穆斯堡尔谱方法对晶体化学式进行调整:

根据前人对透闪石、阳起石、铁闪石等的电子能谱、光学谱和穆斯堡尔谱的研究^{[8][9]}^[10], 表明M₄位有Fe²⁺存在。本文的两个镁绿钙闪石在M₄位是否也有Fe²⁺存在? 笔者认为这是有可能的。第一, 根据湿化学分析法所确定的晶体化学式中, 它们在M₄位有Fe²⁺。第二, 如果M₄位有较大的畸变(即类似于斜方辉石的M₂位)^[8], Fe²⁺进入M₄位的可能性就比较大。在湿化学分析和红外光谱中, 可以看出G—1、B—1的化学成份比较复杂, 阳离子替代比较频繁, Si—O键的畸变比较大。第三, 从穆斯堡尔谱谱形特征来看, 谱形的Fe²⁺高速峰内侧出现小隆起, 坡度变缓, 说明可能存在一对四极分裂约为1.5~1.8mm/S的内双峰, 这就属于M₄位的Fe²⁺。因而, 笔者尝试按有Fe²⁺(M₄)的方案进行穆斯堡尔谱拟合, 结果见表5。由表5可知, 此内双峰的I. S为1.06—1.10mm/S, Q. S为1.67和1.65mm/S, 并且X²值可进一步下降, 说明这两个样品中M₄位的Fe²⁺大约占总铁的4—6%。按此拟合结果对其晶体化学式进行调整, 修正如下:

表 5. G—1、B—1钙角闪石的穆斯堡尔谱参数之三

Table 5. Mössbauer parameters of calcic amphiboles of G-1 and B-1: III

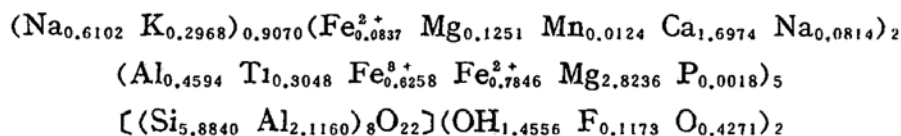
样 品	Fe ²⁺											
	M ₁				M ₃				M ₂			
	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%
G—1	1.11	2.65	0.36	25.4	1.11	2.39	0.34	13.2	1.10	2.07	0.36	13.2
B—1	1.13	2.65	0.34	30.9	1.09	2.38	0.34	18.8	1.09	1.93	0.34	16.5

样 品	Fe ³⁺											
	M ₁				M ₃				M ₂			
	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%	I. S	Q. S	WH	A%
G—1	0.41	1.07	0.45	16.9	0.38	0.75	0.40	7.5	0.40	0.60	0.42	18.2
B—1	0.41	0.77	0.47	14.5	0.32	0.79	0.49	5.4	0.37	0.57	0.48	9.9

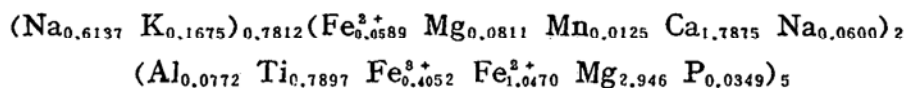
注: 各参数说明同表4。

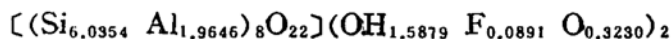
根据角闪石的晶体结构和晶体化学资料, 铁离子基本上只进入六配位的八面体空隙, 即M₁、M₂、M₃和M₄中。对普通角闪石来说, Fe²⁺优先进入的顺序为M₁和M₃, 然后为M₂, 在B位(M₄)存在空隙时, Fe²⁺也可以有少量进入。M₄位空隙最大, 基本上由大离子Ca²⁺、Mn²⁺、K⁺、Na⁺等填充, 而Mg²⁺、Fe²⁺也可以进入尚未填满的M₄位置。据此, 按穆斯堡尔谱拟合所得Fe²⁺和Fe³⁺的占位结果进行计算, 得到这两个样品的晶体化学式如下:

G—1的晶体化学式



B—1的晶体化学式





笔者认为通过穆斯堡尔谱学方法进行调整后的晶体化学式中,在不同价态铁离子的计算方面,比化学分析法计算的数值可能更符合实际情况。这是由于穆斯堡尔谱学方法不象湿化学分析法那样存在氧化、还原等影响因素所可能带来的误差。

5. Fe^{2+} 在角闪石结构中的占位:

本区钙角闪石中 Fe^{2+} 的占位见表5、表6,从表中可看出 Fe^{2+} 优先占据 M_1 位置,其次为 M_2 位置, M_3 、 M_4 位居后。其占位顺序为 $\text{M}_3 > \text{M}_1 > \text{M}_2 > \text{M}_4$ 。 Fe^{2+} 含量较大的样品(如B—1)其 M_1 、 M_3 、 M_4 位的 Fe^{2+} 也较大,而 M_2 位的 Fe^{2+} 反而减少。

表 6 G—1、B—1钙角闪石中 Fe^{2+} 的占位表

Table 6. Occupancies of Fe^{2+} in calcic amphiboles of G—1 and B—1.

样 品	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe} + \text{Mg}}$	单位分子式 中 Fe^{2+} 数	$[\text{Fe}^{2+}_{\text{M}_1}]$	$[\text{Fe}^{2+}_{\text{M}_2}]$	$[\text{Fe}^{2+}_{\text{M}_3}]$	$[\text{Fe}^{2+}_{\text{M}_4}]$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
G—1	0.1954	0.8683	0.1921	0.0998	0.1997	0.0424
B—1	0.2436	1.1059	0.2437	0.1483	0.2603	0.0308

注: (4) = (3) $\times$ M_1 位 Fe^{2+} 与总 Fe^{2+} 之比/2-----平均一个 M_1 位上的 Fe^{2+} 数;

(5) = (3) $\times$ M_2 位 Fe^{2+} 与总 Fe^{2+} 之比/2-----平均一个 M_2 位上的 Fe^{2+} 数;

(6) = (3) $\times$ M_3 位 Fe^{2+} 与总 Fe^{2+} 之比----- M_3 位上的 Fe^{2+} 数;

(7) = (3) $\times$ M_4 位上 Fe^{2+} 与总 Fe^{2+} 之比/2-----平均一个 M_4 位上的 Fe^{2+} 数。

(4) = (3) $\times$ ratio of Fe^{2+} in M_1 with total Fe^{2+} /2-----
average number of Fe^{2+} in one M_1 site.

(5) = (3) $\times$ ratio of Fe^{2+} in M_2 with total Fe^{2+} /2-----
average number of Fe^{2+} in one M_2 site.

(6) = (3) $\times$ ratio of Fe^{2+} in M_3 with total Fe^{2+} -----
number of Fe^{2+} in M_3 site.

(7) = (3) $\times$ ratio of Fe^{2+} in M_4 with total Fe^{2+} /2-----
average number of Fe^{2+} in one M_4 site.

6. 钙角闪石的红外光谱特征:

国内外不少学者,曾应用红外光谱来查明角闪石的成分和结构变化。但因角闪石族矿物的化学成分和晶体结构复杂多样,给光谱的测量和谱线的解释带来一定的困难。图3是两个镁绿钙角闪石(G—1、B—1)实测的红外吸收光谱,从谱图来看,有关部分大致可分为三部分,现稍加说明如下:第一部分为 510cm^{-1} 以下的吸收峰,这里有 510cm^{-1} 和 $460—465\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,其归属尚不清楚。第二部分为 550cm^{-1} 至 1200cm^{-1} 范围的吸收带,它具有钙角闪石族红外光谱的特征^[12]。其中 $670—690\text{cm}^{-1}$ 波带归属为O—Al^{IV}键的变形振动,B—1的吸收带比G—1的加宽约 10cm^{-1} ,这可能与Al^{IV}的阳离子数的减少有关(B—1的Al^{IV}阳离子数为0.0772,G—1的Al^{IV}阳离子数为0.4594)。750 cm^{-1} 处的吸收带一般认为是S^I—O键的变形振动。将这两个钙角闪石的红外光谱与其它角闪石红外谱图比较^[13],此吸收峰强度明显减少; $670—690\text{cm}^{-1}$ 和 750cm^{-1} 吸收峰随热处理温度的升高而变缓以至消失。笔者认为这个谱带是镁绿钙闪石有别于其他角闪石红外谱带的特征谱带之一,而且这个谱带与Si—O键合的畸变和阳离子替代有关。正如文献^[14]指出, $[\text{SiO}_4]$ 离子团聚合而形

成复杂的链状阴离子对谱带有重要影响,在 $550-750\text{cm}^{-1}$ 区域内由于Si—O—Si键合的畸变出现一个新的谱带。至于 $900-1100\text{cm}^{-1}$ 吸收带,是与Si—O伸缩振动有关,这是一般硅酸盐矿物都有的吸收带。在B—1、G—1谱图中,此吸收带加宽和变缓了。第三部分为 3600cm^{-1} 范围的吸收带。这部分吸收带是与OH伸缩振动有关。但在G—1、B—1谱图中,此吸收峰很弱,经放大后稍可分辨出 3677cm^{-1} 附近的吸收峰(相当于普通角闪石 3672cm^{-1} 附近的吸收峰),而其它峰分辨不很明显,所以没有利用它来讨论 M_1 、 M_3 之间的阳离子分布。

三、结 论

1. 从穆斯堡尔谱谱形及其参数变化,得到G、B钙角闪石在不同温度下氧化情况的信息: 600°C 以下氧化缓慢, $600^\circ-800^\circ\text{C}$ 氧化甚为剧烈。不同结晶结构位置上 Fe^{2+} 的氧化速度有所不同。不同成因、成份和结构的样品,其 Fe^{2+} 全部氧化成 Fe^{3+} 的温度也不同, B角闪石在 1000°C 以下, G角闪石则超过 1000°C 才全部氧化。角闪石结构“解体”的温度也有区别, B样品出现新相的温度较低(在 $1000^\circ-1200^\circ\text{C}$ 之间), 而G样品则超过 1200°C 。此结果与X光分析结果以及它们的地质产状相吻合。

2. 钙角闪石在高温时角闪石结构“解体”后出现的新相有磁铁矿和辉石类矿物。

3. 随热处理温度的升高, 角闪石各晶体结构位置上 Fe^{2+} 占位率减少, 而 Fe^{3+} 占位率相应地增加。

4. Fe^{2+} 在各结构位置的占据顺序为: 先 M_3 、 M_1 , 后 M_2 , 占据 M_4 的很少。

5. G、B钙角闪石的 Al_2O_3 (%)与 $Q \cdot S_{M11}$ 值之间有明显的负相关关系, 且与前人结果一致。

6. 用穆斯堡尔谱方法确定 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的占位和含量比例, 对由湿化学分析法计算的角闪石晶体化学式进行调整, 可以得到与样品的晶体化学实际情况更为接近的晶体化学式。

7. 从G、B钙角闪石的红外吸收光谱中都出现几个表征钙角闪石特征的强吸收峰, 特别在 $670-690\text{cm}^{-1}$ 和 750cm^{-1} 处的吸收峰, 吸收峰加宽变缓可作为镁绿钙闪石有别于其它各类角闪石红外谱带的特征谱带之一。

在完成本文工作中, 得到武汉地质学院北京研究生部物理教研室矿物物理组的热情支持, 周新民副教授提供了广东麒麟角闪石样品, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 周新民等, 1982年, 我国东南沿海碱性玄武岩质岩石中辉石和角闪石巨晶。矿物学报, 第2卷, 第1期。
- [2] Leake, B. E. 1978. Nomenclature of amphiboles. Amer. Mineral. V. 63, P.1023—P1053.
- [3] 陈光远等, 1984年, 弓长岭铁矿成因矿物学专辑。矿物岩石, 第四卷, 第2期, 第74页—108页。
- [4] 应育甫等, 1982年, 兰石棉穆斯堡尔效应的研究。矿物学报, 第2卷, 第2期。
- [5] 朱自尊等, 1983年, 镁钠闪石石棉的热处理研究。矿物学报, 第3卷, 第1期, 第27页—32页。
- [6] Goldman, D. S. 1978. A reevaluation of the Mössbauer spectroscopy of calcic amphiboles. Amer. Mineral. V. 64. P.109—P118.
- [7] Bancroft, G. M. et. al. 1975. A mössbauer study of coexisting hornblendes and biotites; Quantitative $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios. Amer. Mineral. V. 60. P265—P272.
- [8] Goldman, D. S. 1977. The identification of Fe^{2+} in the M(4) site of calcic amphiboles. V. 62.

3—4. P205—216.

[9] Goldman, D. S. 1982. The identification of Fe^{2+} in the M4 site of calcic amphiboles, reply. V. 67. P340—P342.

[10] Aldridge, L. P. et. al. 1982. The identification of Fe^{2+} in the M4 site of calcic amphiboles, discussion. V. 67. P335—P339.

[11] 周珣若等, 1980年, 碱性角闪石石棉光性及热光性的研究。《国际交流地质学术论文集》。

[12] Куковски, Е. Г. 1970. Инфракрасные спектры Амфиболов. «Конституция и свойства минералов» 4. 81.

[13] 彭文世等, 1982年, 矿物红外光谱图集, 科学出版社。

[14] Farmer, V. C. 1975. The infrared spectra of minerals. (中译本P242—P243)

Mossbauer Spectroscopy and Crystal Chemistry of Calcium Amphiboles after heat treatment under different temperatures

Huang Wenying, Zhou Xunruo, Jian Jiaji, Bai Zhimin

Abstract

For investigation of the crystal chemistry, oxygenation and facies changes of calcium amphibole, two specimens from Guangdong and Beijing (named G- and B-specimen, respectively) were studied with Mossbauer spectroscopy. Each specimen was divided into five groups, four of them were heat treated under 600° , 800° , 1000° , 1200°C , respectively, and left one untreated. The results of Mossbauer measurements indicated that the occupancy ratio of Fe^{2+} and Fe^{3+} and oxygenation of Fe^{2+} change slowly with temperature below 600°C , the oxygenation of Fe^{2+} increases sharply between 600°C to 800°C , and the temperatures of perfect oxygenation of Fe^{2+} to Fe^{3+} for these specimens are near 1000°C . During 1000°C to 1200°C , the facies changes take place in the specimens. The new facies are magnetite and pyroxene mineral etc. For calcium amphiboles formed in different geological occurrence, the ranges of perfect oxygenation temperature are somewhat different. For the B-specimen formed in lower temperature, perfect oxygenation and facies change take place at $<1000^{\circ}\text{C}$, for G-specimen, at $>1000^{\circ}\text{C}$. These results are coincident with X-ray powder diffraction analyses.