

# 国际交流地质学术论文集

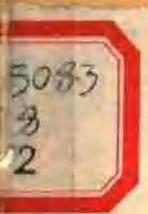
为二十六届国际地质大会撰写



矿物·岩石  
地球化 学

地质出版社

中国 北京



# 国际交流地质学术论文集

——为二十六届国际地质大会撰写——

(二)

矿物      岩石      地球化学

地 质 出 版 社

中国      北京

**国际交流地质学术论文集**  
——为二十六届国际地质大会撰写——

(二)

**矿物 岩石 地球化学**

\*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本:787×1092<sup>1</sup>/16·印张:11<sup>1</sup>/4·插页:6·字数:206,000

1980年4月北京第一版·1980年4月北京第一次印刷

印数1—3,775册·定价1.70元

统一书号: 15038·新522

## 前　　言

随着我国转入社会主义四个现代化建设以来，地质事业和地质科学的研究得到了更广泛的重视和发展。为了更好地进行国际学术交流，促进地质科学的研究水平进一步提高，我国地质学家们积极为 1980 年 7 月在法国巴黎召开的第二十六届国际地质大会撰写学术论文。鉴于大会除专题报告外，对其他论文只印出论文摘要，因此，我们将论文汇编成集以满足国内外的需要。

《论文集》按其专业内容性质，共分为七个分册：

- (一) 构造地质 地质力学
- (二) 矿物 岩石 地球化学
- (三) 成矿作用和矿床
- (四) 地层 古生物
- (五) 水文地质 工程地质 第四纪地质 地貌
- (六) 物探 化探 数学地质
- (七) 前寒武纪地质

这些论文在提交时，曾经过有关专家的审查和作者的认真修改，又得到编纂、译校人员和地质出版社的大力支持，使这一论文集得以在二十六届国际地质大会之前出版，这是大家共同努力的结果。在此，一并表示谢意。

第二十六届国际地质大会筹备办公室

一九七九年九月一日

## 目 录

1. 铁橄榄石-高铁铁橄榄石晶体结构中缺席的有序-无序现象及其成因探讨 ..... 彭志忠 (1)
  2. 氟碳铈钡矿 (Ceibaite) 的晶体结构和钡-稀土氟碳酸盐的晶体化学 ..... 彭志忠 沈今川 (11)
  3. 中国东秦岭北坡地区多期变质作用中的矿物相和形变 ..... 张秋生 朱国林 杨连生 朱永正 (19)
  4. 一个碱性花岗斑岩稀有元素的地球化学和矿物形成作用 ..... 袁忠信 白鸽 丁孝石 孙鲁仁 (31)
  5. 中国南岭花岗岩的地质时代和有关矿产 ..... 叶伯丹 (40)
  6. 中国主要类型铜矿的硫同位素组成特征 ..... 陈民扬 刘杰仁 李纯生 霍卫国 (47)
  7. 华南花岗岩类的地球化学类型及其演化 ..... 赵振华 王中刚 白正华 (55)
  8. 铅的环境地球化学与心脏健康 ..... 洪业汤 蒋九余 余姚 (65)
  9. 吉林陨石的热变质实验研究 ..... 王道德 欧阳自远 傅慧芳 (71)
  10. 碱性角闪石石棉 (蓝石棉) 光性及热光性的研究 ..... 周珣若 张建洪 陈升平 (77)
  11. 中国东部中生代岩浆岩的化学成分特征及其与基底变质岩成分的关系 ..... 张德全 孙桂英 (90)
  12. 中国含铂基性超基性岩体类型及其岩石学特征 ..... 黄婉康 袁崇林 曹荣龙 (100)
  13. 长江下游若干地区中生代火山岩的多旋回性和侧向分带 ..... 中国地质科学院地质研究所火山岩研究组 (108)
  14. 中国超镁铁岩的岩石学与含矿性 ..... 白文吉 柴耀楚 (116)
  15. 华北太古代绿岩系与地壳演化 ..... 李继亮 从柏林 (122)
  16. 中国东南沿海新生代玄武岩及其超镁铁岩包体 ..... 周新民 陈国华 (132)
  17. 华南花岗岩稀土风化壳的实验研究 ..... 王贤觉 沈丽朴 宋云华等 (139)
  18. 岩浆液态重力分异作用及其在层状火成岩体上成岩成矿的意义 ..... 王恒升 黄耀民 (146)
  19. 花岗岩类岩石化学计算新方法的探讨 ..... 王炎庭 戎嘉树 (155)
- 照片图版

## CONTENTS

1. A discussion on order-disorder of deficiency in the series of fayalite-ferrifayalite crystal structure and its genesis ..... Peng Zhizhong (10)
2. A study on the superstructure of cebait ..... Peng Zhizhong, Shen Jinchuan (18)
3. Mineral facies and deformation in the polymetamorphic processes on the northern slope of the Eastern Qinling Mountain Range of China ..... Zhang Qiusheng, Zhu Guolin, Yang Liansheng and Zhu Yongzheng (29)
4. Geochemistry and mineral-forming process of rare elements in an alkaline granite-porphyry stock ..... Yuan Zhongxin, Bai Ge, Ding Xiaoshi and Sun Luren (39)
5. Geological ages of the Nanling granites and their related ore deposits ..... Ye Bodan (46)
6. The sulfur isotopic composition of some important copper deposits in China ..... Chen Minyan, Liu Jieren, Li Chunsheng and Huo Weikuo (53)
7. Geochemical types and evolution of granitic rocks in South China ..... Zhao Zhenhua, Wang Zhonggang and Bai Zhenghua (63)
8. Environmental geochemistry of molybdenum and its bearing on heart health ..... Hong Yetang, Jiang Jiuyu and Yu Yao (69)
9. Experimental study on thermal metamorphism of the Kirin meteorite ..... Wang Daode, Ouyang Ziyuan and Fu Huisang (75)
10. Research in optical and thermal-optical properties of alkaline amphibole asbestos ..... Chou Shunruo, Chang Jianhong and Chen Shenping (88)
11. The characteristics of the chemical composition of the mesozoic magmatic rocks and their relation to the chemical composition of the basement metamorphic rocks in the Eastern Part of China ..... Zhang Dequan and Sun Guiying (99)
12. Classification and petrochemistry of platinum-bearing basic-ultrabasic rock masses in China ..... Huang Wankang, Yuan Qilin and Cao Ronglong (107)
13. The polycyclic and Lateral zoning of the mesozoic volcanic

- rocks in several areas of the lower Changjiang (Yangtse) Basin ..... Volcanics research group(115)
14. Petrochemistry of the ultramafic rocks and their associated mineralization of China ..... Bai Wenji and Chai Yuechu(121)
15. The archaean greenstone series and crustal evolution in North-China ..... Li Jiliang and Cong Bolin(130)
16. Cenozoic basaltic rocks and their ultramafic xenoliths in South-Eastern Coastal Provinces of China ..... Zhou Xinmin and Chen Tuhua(137)
17. An experimental investigation on the ree weathering crust of granites in South China ..... Wang Xinjue and Others(144)
18. The magmatic gravitational liquid differentiation and its significance bearing on the formation of rocks and ores of stratified igneous bodies ..... Wang Hengsheng and Huang Yaoming(153)
19. A new method of petrochemical calculation developed for granitoids ..... Wang Yanting and Rong Jiashu(165)  
Plates ..... (167)

# 铁橄榄石—高铁铁橄榄石 晶体结构中缺席的有序—无序现象 及其成因探讨

彭 志 忠

(武汉地质学院 X 光实验室)

## 一、引言

在我国东北莱河村的变质铁矿中，发现了大量的高铁铁橄榄石，即“莱河矿”<sup>[1-4]</sup>。

高铁铁橄榄石具有橄榄石型结构，但与铁橄榄石比较，阳离子较少，有缺席现象；至于缺席位置在结构中是有序的还是无序的？则有不同的结论。文献<sup>[2]</sup>认为是无序的，而文献<sup>[3]</sup>认为有序。目前，在硅酸盐造岩矿物中，对 Si 与 Al 类质同象代替的有序和无序问题研究的比较多，而对“缺席”的有序和无序问题报导较少，因此开展对高铁铁橄榄石的缺席构造的有序—无序研究是一个新的课题。

橄榄石型构造的缺席现象，只是对 Fe、Mn 的磷酸盐作过研究，发现一系列的缺席构造，而硅酸盐橄榄石的缺席现象以前未作系统研究。现在，在铁的橄榄石中有所发现，下面我们就研究这个系列。

## 二、铁橄榄石—高铁铁橄榄石缺席系列

铁橄榄石  $\text{Fe}_4^{2+}[\text{SiO}_4]_2$  中， $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{Fe}^{3+}$  代替就会发生阳离子数目减少，因而有缺席，分子式此时应写成  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{4-x}[\text{SiO}_4]_2$ ；一般情况下  $x$  很小，近于 0。在高铁铁橄榄石中  $x=1$ 。目前已经找到了  $\text{Fe}_4^{2+}[\text{SiO}_4]_2-(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{SiO}_4]_2$  整个系列。 $x>1$  的情况尚未发现，因此我们可以用  $x$  的大小作为缺席度， $x=0-1$ 。在我国莱河村所产的高铁铁橄榄石的标本中，有由铁橄榄石到高铁铁橄榄石过渡的各种情况。

$\text{Fe}_4[\text{SiO}_4]_2-(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{SiO}_4]_2$  系列的各种代表的矿物列于表 1，表中列出了根据化学分析计算出的化学式和缺席度。应该指出，表中所列的缺席度是统计的。以 N08 为例，这个样品包括了从铁橄榄石 ( $x=0$ ) 到高铁铁橄榄石 ( $x=1$ ) 的全部系列。而以  $x=1$  的为主，总的缺席度为  $x=0.792$ ，晶胞参数是对  $x=1$  的。

还应指出，在这个缺席系列中，几乎所有矿物都有 Si 的缺席。缺席度为 0.01—0.1，对于这一部分缺席，尚未进行研究，可能的情况有：① Si 原子缺失，②  $[\text{SiO}_4]$  被  $[\text{OH}]$ ，

表 1 铁橄榄石—高铁铁橄榄石系列

| № | 矿 物                                    | 化 学 式  | 晶 胞 参 数 |                                     |       | 空间群              | 缺席度<br>x | 备 注  |
|---|--|--|---------|-------------------------------------|-------|------------------|----------|--|
|   |  |  | a       | b                                   | c     |                  |          |  |
| 1 | 铁橄榄石<br>Fayalite                       | $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_2$  | 4.822   | 10.483                              | 6.094 | Pbnm             | 0        |  |
| 2 | 变铁橄榄石<br>Tataskite                     | $(\text{Fe}^{3+}_{0.587}\text{Fe}^{2+}_{1.36}\text{Mg}_{0.244}\text{Ca}_{0.014}\text{Na}_{0.009})_{2-\delta.694}[\text{Si}_{0.885}\text{O}_4]_2$                   |         |                                     |       | Pbnm             | 0.106    |  |
| 3 | 高铁铁橄榄石 <sup>(5)</sup><br>Ferrifayalite | $(\text{Fe}^{3+}_{1.603}\text{Fe}^{2+}_{1.482}\text{Mn}_{0.448}\text{Ca}_{0.058}\text{Mg}_{0.009}\text{Ti}_{0.008})_{2-\delta.601}[\text{Si}_{0.885}\text{O}_4]_2$ | 4.812   | 10.313                              | 5.832 | Pbnm             | 0.399    | 缺席无序   |
| 4 | 高铁铁橄榄石 <sup>(5)</sup><br>(600℃退火产物)    | $(\text{Fe}^{3+}_{1.508}\text{Fe}^{2+}_{1.659}\text{Mn}_{0.299})_{2-\delta.464}[\text{Si}_{0.87}\text{O}_4]_2$   | 4.837   | 10.270<br>$\alpha \approx 90^\circ$ | 5.831 | $P\frac{2}{b}11$ | 0.536    | 缺席部分有序   |
| 5 | 高铁铁橄榄石 <sup>(5)</sup><br>(苏联)          | $(\text{Fe}^{3+}_{2.134}\text{Fe}^{2+}_{0.044}\text{Mn}_{0.298}\text{Ca}_{0.051})_{2-\delta.395}[\text{Si}_{0.885}\text{O}_4]_2$                                   |         |                                     |       | —                | 0.664    |  |
| 6 | 高铁铁橄榄石 <sup>(5)</sup><br>(苏联)          | $(\text{Fe}^{2+}_{2.088}\text{Fe}^{2+}_{0.773}\text{Mn}_{0.280}\text{Al}_{0.054}\text{Ca}_{0.026}\text{Mg}_{0.025})_{2-\delta.257}[\text{Si}_{0.918}\text{O}_4]_2$ |         |                                     |       | —                | 0.743    |  |
| 7 | 高铁铁橄榄石 <sup>(5)</sup><br>(中国莱河村)       | $(\text{Fe}^{3+}_{1.98}\text{Fe}^{2+}_{1.28})_{2-\delta.26}[\text{Si}_{0.84}\text{O}_4]_2$   | 4.810   | 10.209<br>$\alpha \approx 90^\circ$ | 5.820 | $P\frac{2}{b}11$ | 0.74     | M <sub>1</sub> 缺席有序                                |
| 8 | 高铁铁橄榄石 <sup>(1)</sup><br>(莱河矿)         | $(\text{Fe}^{3+}_{2.015}\text{Fe}^{2+}_{1.112}\text{Mg}_{0.04}\text{Ca}_{0.030}\text{Al}_{0.004})_{2-\delta.204}[\text{Si}_{0.945}\text{O}_4]_2$                   | 4.812   | 10.234<br>$\alpha \approx 90^\circ$ | 5.834 | $P\frac{2}{b}11$ | 0.792    | 同上，原著 <sup>(3)</sup> 误为<br>$\text{Pb}_{2\text{m}}$ |
| 9 | 高铁铁橄榄石<br>(理论式)                        | $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}[\text{SiO}_4]_2$   |         |                                     |       | $P\frac{2}{b}11$ | 1        | 无序时，<br>空间群为<br>Pbnm                               |

代替，③  $\text{Fe}^{3+}$  代替  $\text{Si}$ 。

### 三、高铁铁橄榄石缺席的有序和无序

铁橄榄石的构造中铁阳离子的配位八面体以共棱方式相连接。沿  $c$  轴形成“之”字形的链。在晶胞中这种“之”字形的链有两个高度(图 1 A)。铁橄榄石构造的对称如图 1 B 所示。空间群  $D_{2h}^{16}-P\frac{2}{b}11-\frac{2}{n}-\frac{2}{m}$ 。

在橄榄石构造中，阳离子的位置按其对称分为两种：一种具  $\bar{1}$  对称，称作  $M_1$ ，另一种具  $m$  对称，称作  $M_2$ 。 $M_1$  和  $M_2$  的重复点数都为 4。为了研究缺席的分布， $M_1$  和  $M_2$  又可分为 A、B 两套，其重复点数为 2。

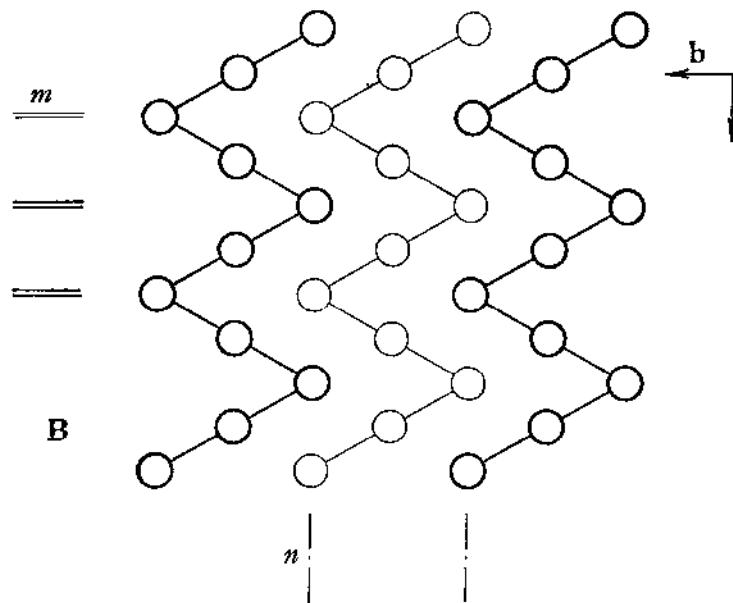
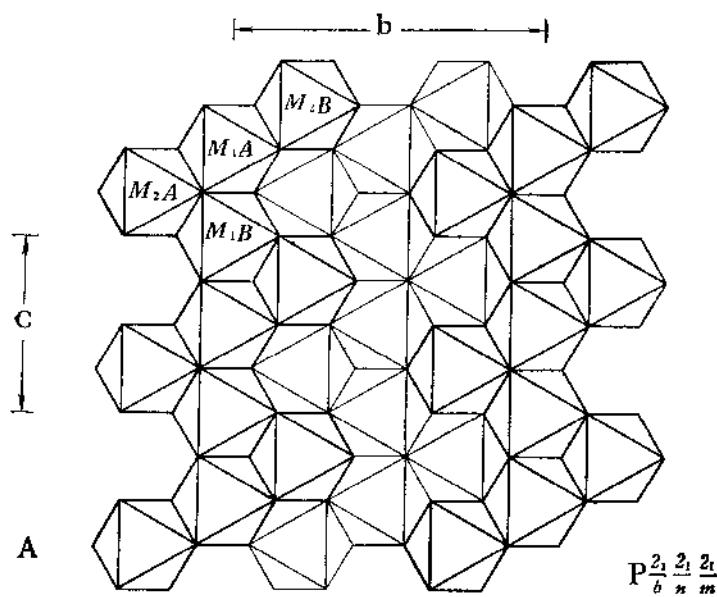


图 1 铁橄榄石结构中“之”字形链

缺席的位置可以在  $M_1$ , 也可能在  $M_2$ , 可以有各种过渡情况。有序化的程度也有各种过渡情况。从完全无序到完全有序, 我们只能研究几种端员情况, 然后才能了解它们的过渡情况。

就已知情况来看, 橄榄石缺席有序化尚未导致晶胞加倍, 仍保持原晶胞的规模。只是随着有序化的程度的增高, 对称逐步降低。

在高铁铁橄榄石结构中, 缺席  $1/4$ , 平均每四个铁原子的位置有一个是空的。这个缺

席的位置有下列各种分布情况，参看表 2。

表 2

| 编号<br>No. | 缺 席 位 置         |                 |                 |                 | 晶 体 化 学 表 达 式   | 名 称                           | 空 间 群              |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|-------------------------------|--------------------|
|           | M <sub>1</sub>  | M <sub>2</sub>  | A               | B               |   |                               |                    |
| 1         | □ $\frac{1}{4}$ | □ $\frac{1}{4}$ | □ $\frac{1}{4}$ | □ $\frac{1}{4}$ | (□ <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> )(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>= (Fe <sub>1</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>3</sub> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 缺席无序<br>高铁铁橄榄石                | Pbnm               |
| 2         | □ $\frac{1}{2}$ | □ $\frac{1}{2}$ |                 |                 | (□ <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> <sup>2+</sup> )Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | M <sub>1</sub> 缺席无序<br>高铁铁橄榄石 | I <sup>h</sup> bnn |
| 3         | □ <sub>1</sub>  |                 |                 |                 | □Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>= Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                 | M <sub>1</sub> 缺席有序<br>高铁铁橄榄石 | P $\frac{2}{b}$ 11 |
| 4         |                 |                 | □ $\frac{1}{2}$ | □ $\frac{1}{2}$ | Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> (□ <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> <sup>2+</sup> )[SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | M <sub>2</sub> 缺席无序<br>高铁铁橄榄石 | Pbnm               |
| 5         |                 |                 | □ <sub>1</sub>  |                 | Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> □Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>= Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                 | M <sub>2</sub> 缺席有序<br>高铁铁橄榄石 | Pb2 <sub>1</sub> m |

高铁铁橄榄石的有序化可分两个系列：

### (一) M<sub>1</sub> 缺席系列

缺席无序—M<sub>1</sub> 缺席无序—M<sub>1</sub> 缺席有序系列。这个系列有三个环节（或称端员）：(1) 缺席无序高铁铁橄榄石结构。缺席在M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 位置完全无序，作统计的分布，整个结构具有橄榄石结构原来的对称。(2) M<sub>1</sub> 缺席无序高铁铁橄榄石结构。缺席只分布在 M<sub>1</sub> 位置，但在 M<sub>1</sub> 的位置的各种位置上是作统计分布的，晶体的对称为 Pbnm。(3) M<sub>1</sub> 缺席有序高铁铁橄榄石构造。缺席仍在 M<sub>1</sub>，而且作有序的分布。在这种情况下，晶体的对称降至 P $\frac{2}{b}$ 11。（参看图 2 A）即属单斜晶系（这种构造还有第二种情况，如图 2 B 所示，空间群为 P1 $\frac{2}{n}$ 11）。在 M<sub>1</sub> 缺席有序构造中，橄榄石型构造中阳离子配位八面体的“之”字形链已发生中断。变成雁形（或羽状）排列。每三个配位八面体组成一个集团。中间为 Fe<sup>2+</sup> 的八面体，两端为 Fe<sup>3+</sup> 的八面体，像挑担子似的，这种组合在电荷平衡上是合理的。是符合 Pauling 法则的。已作详细研究的缺席有序结构皆属这种类型（图 3）。M<sub>1</sub> 缺席有序高铁铁橄榄石与 Saropside(Mn, Fe)<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 构造相同。

### (二) M<sub>2</sub> 缺席系列

缺席无序—M<sub>2</sub> 缺席无序—M<sub>2</sub> 缺席有序系列。这一系列也有三个代表（或称端员）。(1) 缺席无序构造，与前述相同。(2) M<sub>2</sub> 缺席无序构造，缺席在 M<sub>2</sub>，作统计分布。(3) M<sub>2</sub> 缺席有序构造，缺席仍在 M<sub>2</sub> 位置，但作有序分布（图 2 C）。此时晶体的对称为 Pb2<sub>1</sub>m，在这种构造中，阳离子配位八面体组 Fe<sup>3+</sup>—Fe<sup>2+</sup>—Fe<sup>3+</sup> 构成“人”字形，Fe<sup>3+</sup>—O 八面体共棱，形成沿 c 轴的柱，背离 Pauling 第三法则，氧离子的电荷平衡不好，或大大地过饱和或远低于电价饱和，在能量关系上不合理，因而也不稳定。作为独立的 M<sub>2</sub> 缺席有序构

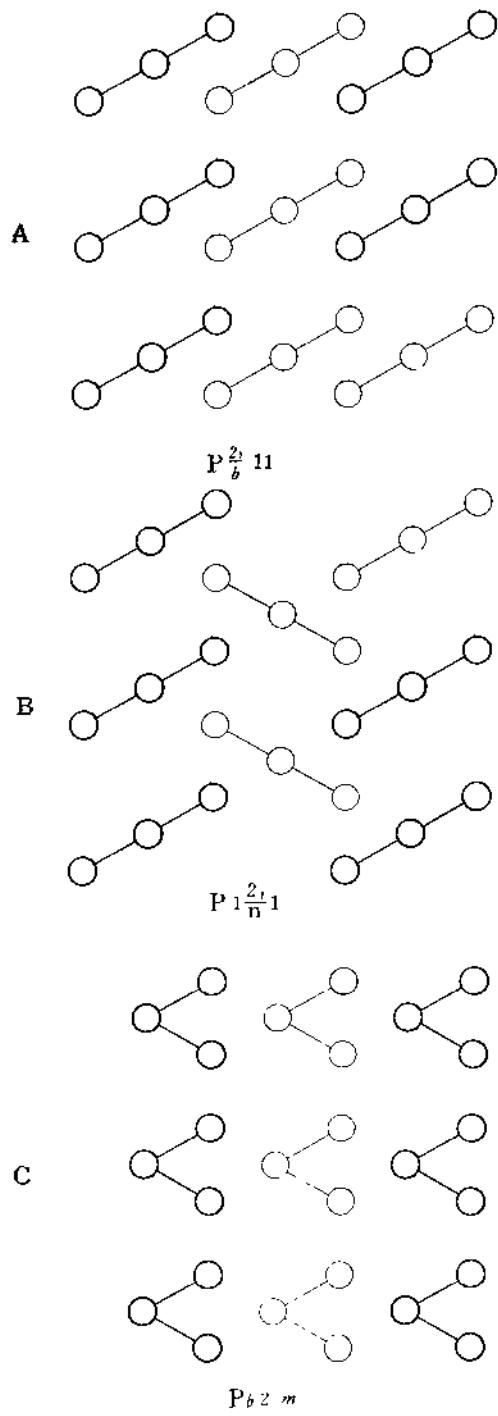


图 2 高铁铁橄榄石缺席有序化的几种类型

因此对一个具体的矿物描述时，既要查明它的缺席度，又要查明它的有序度。两者之间无不关联。可以设想，在近于  $\text{Fe}_4[\text{SiO}_4]_2$  的一端，无序可能性极大。而在靠近  $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_3[\text{SiO}_4]_2$  时，则有形成有序化的有利条件。

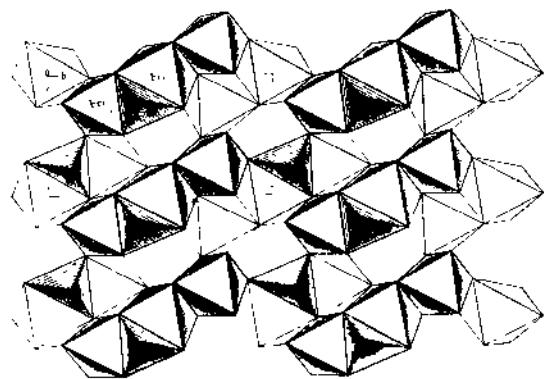


图 3  $M_1$  缺席有序高铁铁橄榄石（莱河矿）的晶体结构<sup>[3]</sup>

造尚未出现，但  $M_2$  缺席可能在缺席甚少而又作无序分布的构造中存在，也可在  $M_1$  缺席有序构造形成双晶式 Domain 构造时在结合面上存在。

上面分述了两个缺席有序-无序系列中的典型代表。而实际上在每个系列中，以及在两个系列之间，存在着无限多的过渡类型。问题的复杂性也就在这里，在这些过渡中，晶体的对称也随之发生变化（表3）。

根据现有资料以及从能量稳定性方面考虑， $M_1$  缺席有序-无序系列比较稳定，研究也较多，我们在下面只讨论这一系列。

为了定量地研究缺席有序化的程度，我们仿照长石的有序度，引入“缺席有序度”的概念（表4左边）。

缺席系列与有序-无序系列相配合，出现了复杂的情况。表4说明了各种过渡情况。

表 3

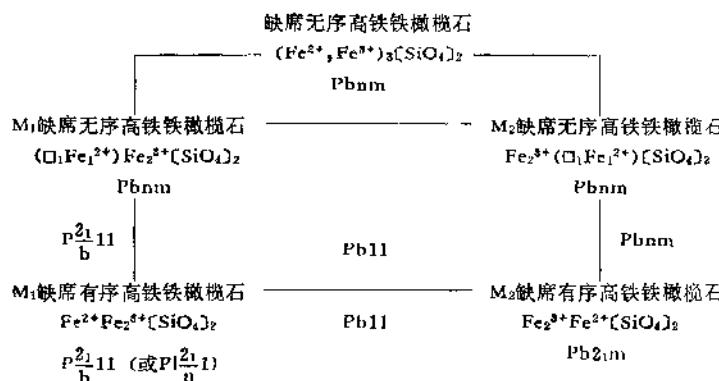


表 4

| 缺席度 | 缺席有序度              |                    |      |
|-----|--------------------|--------------------|------|
|     | 缺席无序高铁铁橄榄石 Pbnnm   |                    | 0.0  |
|     | M1缺席无序高铁铁橄榄石 Pbnnm |                    | 0.5  |
|     | P21/b              | M1缺席有序高铁铁橄榄石 P21/b | 1.00 |
| 缺席度 | 0                  |                    | 1    |

#### 四、缺席度和缺席有序程度的X射线鉴定问题

铁橄榄石-高铁铁橄榄石的缺席程度的鉴定问题只有通过综合的方法才能查明。比如：通过化学分析定  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量，或通过穆斯堡尔分析求  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比、比重的测定（缺席度  $x=0-1$ ，比重由  $4.35-3.90$ ）、晶胞体积 ( $V_0$  由  $308 \text{ \AA}^3-288 \text{ \AA}^3$ ）等等。

用单晶X射线分析方法研究缺席度和有序度比较理想。随着缺席的增加，晶胞参数作有规律的变化： $a_0 = 4.822-4.810 \text{ \AA}$ ， $b_0 = 10.483-10.209 \text{ \AA}$ ； $c_0 = 6.094-5.820 \text{ \AA}$ ； $c/b = 0.581-0.570$ 。其中  $c_0$  轴最为敏感，这反映在轴率  $c/b$  的变化上，随着缺席的发生， $c/b$  明显降低。至于有序化程度的确定问题，在有序化出现了对称变化时可以出现系统消光的破坏。如对  $M_1$  缺席有序高铁铁橄榄石， $n$  滑移面不复存在，这可在单晶照片上看出。在不出现对称变化时则要考虑强度计算才能确定有序度。

下面我们探讨X光粉末图（或衍射仪）上缺席度和缺席有序度的标志。图4为四个典型的X光粉末图。

现在收集到的四个高铁铁橄榄石的粉晶资料，有一个共同的特点。即线条比较宽大而弥散，为了对比，将高铁铁橄榄石和镁橄榄石的粉末衍射曲线并列于图5。就线条分布的总的特点，强线的分布与一般Mg-Fe橄榄石很相似。特别与贵橄榄石相近。用  $d_{130}$  按照Mg-Fe橄榄石的鉴定曲线来定高铁铁橄榄石的成分，求得的成分在  $\text{Fo}_{90}-\text{Fo}_{80}$  之间，但将其与这种成分的橄榄石粉末图细致比较时，又有许多不相符的地方，似是而非，这表明所研究的矿物不属于Mg-Fe橄榄石系列。这是缺席系列的标志。也是一般识别反常橄榄石的方法。

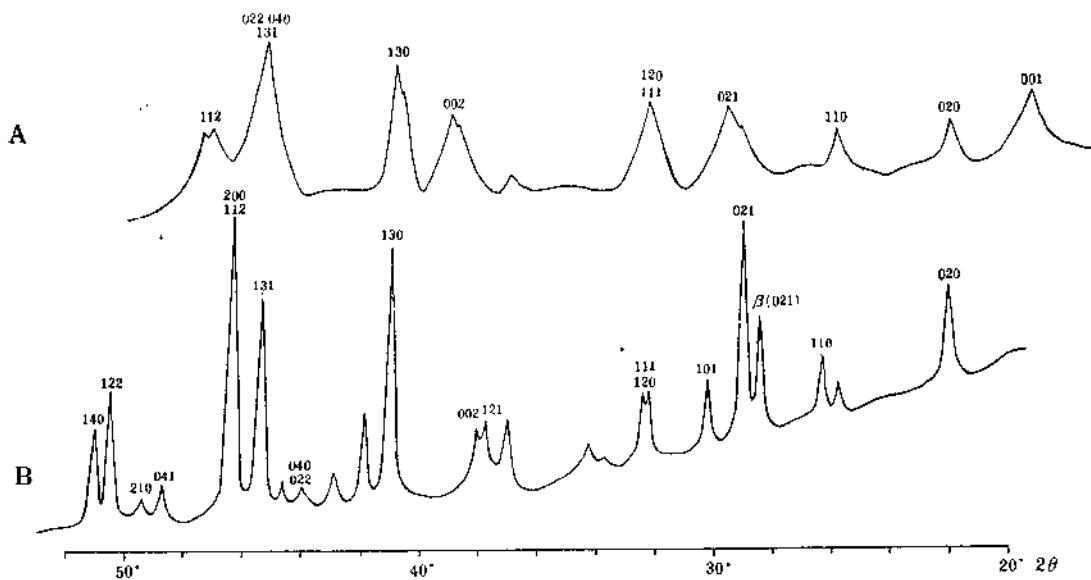


图 5  $M_1$  缺席有序高铁铁橄榄石(莱河矿)(A)与镁橄榄石(B)的粉末衍射曲线( $FeK_{\alpha\beta}$ )

与铁橄榄石比较，高铁铁橄榄石粉末图特征的部位是在 $2\theta FeK_{\alpha} = 40-50^{\circ}$  和 $66-82^{\circ}$  两段。前者相当于衍射线 $130-140$ 之间，后者相当于 $\frac{240}{222}-062$ 之间，在这两段内，衍射线的分布与寻常大不相同。首先在衍射线的位置方面：衍射线 $hkl$ 中 $l \neq 0$ 的位移较大。 $l$ 值越大，衍射线向增大 $2\theta$ 的方向移动越明显，如 $022$ 、 $112$ 、 $061$ 、 $062$ 等。这主要是由于缺席对 $c$ 轴影响极大，而对 $a$ 轴影响甚微的缘故。其次，衍射线的强度也有明显变化。

粉末图上反映缺席度的特征线：随着缺席度 $x=0-1$ ，粉末图上有下列变化：

- (1)  $002-130$  衍射线的距离：明显减小， $\Delta\theta(002-130)_{FeK_{\alpha}}$ 由 $1.51^{\circ}$ 减小到 $0.87^{\circ}$ 。
- (2)  $130-022$  的距离：明显增加， $\Delta\theta(130-022)_{FeK_{\alpha}}$ 由 $1.58^{\circ}$ 增加到 $2.21^{\circ}$ 。
- (3)  $130-112$  的距离：明显增加， $\Delta\theta(130-112)_{FeK_{\alpha}}$ 由 $2.76^{\circ}$ 增加到 $3.26^{\circ}$ 。
- (4)  $061-062$  的距离：明显增加， $\Delta\theta(061-062)_{FeK_{\alpha}}$ 由 $3.90$ 增加到 $4.71^{\circ}$ 。

粉末图上反映缺席有序化程度的标志：

(1)  $001$  的出现及其强度大小是有序化的最主要的标志。由于缺席有序化，降低了构造的对称性，有一些系统消光不存在了。如在 $M_1$  缺席有序的结构中，橄榄石构造型中原有的 $n$ 滑移而不复存在， $h0l:h+l=2n$ 的系统消光也就不存在了。出现了一些有序化线条，这些线大多为弱线，在粉末图上没有反映。其中 $001$ 很强，在粉末图上很明显。是最低角度的线条。 $\theta FeK_{\alpha}=9.6^{\circ}$  (参看图5)。以 $M_1$  完全有序时最强，其强度可以超过与其相邻的 $020$ 线条。因此， $I(001)/I(020)$  可以作为有序化程度的标志。随着有序化程度的增加，此数值由 $0-1.3$ 。

(2)  $002$  的强度也可用来判别有序化程度。对缺席度 $x=1$ 的高铁铁橄榄石来讲，无序时此线十分弱。而当 $M_1$  缺席完全有序化，它是一条明显的线。可以参照 $001$ 的强度来作判断。

根据这些标志，可以看出我国东北莱河村所产的高铁铁橄榄石(即莱河矿)为 $M_1$  缺

席完全有序的（表1，№7.8），文献<sup>[4]</sup>所作的穆斯堡尔效应也证明了这一结构的正确性。而苏联中亚细亚所产的含Mn的高铁铁橄榄石为缺席无序结构（表1，№3）。文献<sup>[5]</sup>中列有一种由铁橄榄石加热产生的高铁铁橄榄石的粉末资料，根据（001）和（002）的强度可以判断，其有序度居于过渡地位（表1，№4）。

高铁铁橄榄石粉末图弥散的主要原因是由于其具有晶畴构造（domain structure），晶畴的大小和形状可以根据衍射线的宽化程度来估计。根据图5所列两条曲线中001和020线的宽化程度，求得莱河矿晶畴的形状为薄板状： $L_c \approx 135 \text{ \AA}$ ， $L_b \approx L_a \approx 780 \text{ \AA}$ ，这一数值可以与文献<sup>[5]</sup>中用电镜观察到的晶畴大小相比较。

由于莱河矿具有假斜方的晶胞，其（001）和（010）为假对称面，极易成为双晶面，因此其晶畴为双晶晶畴。其结构解释可参看图6。在沿[001]方向的“之”字形链中阳离

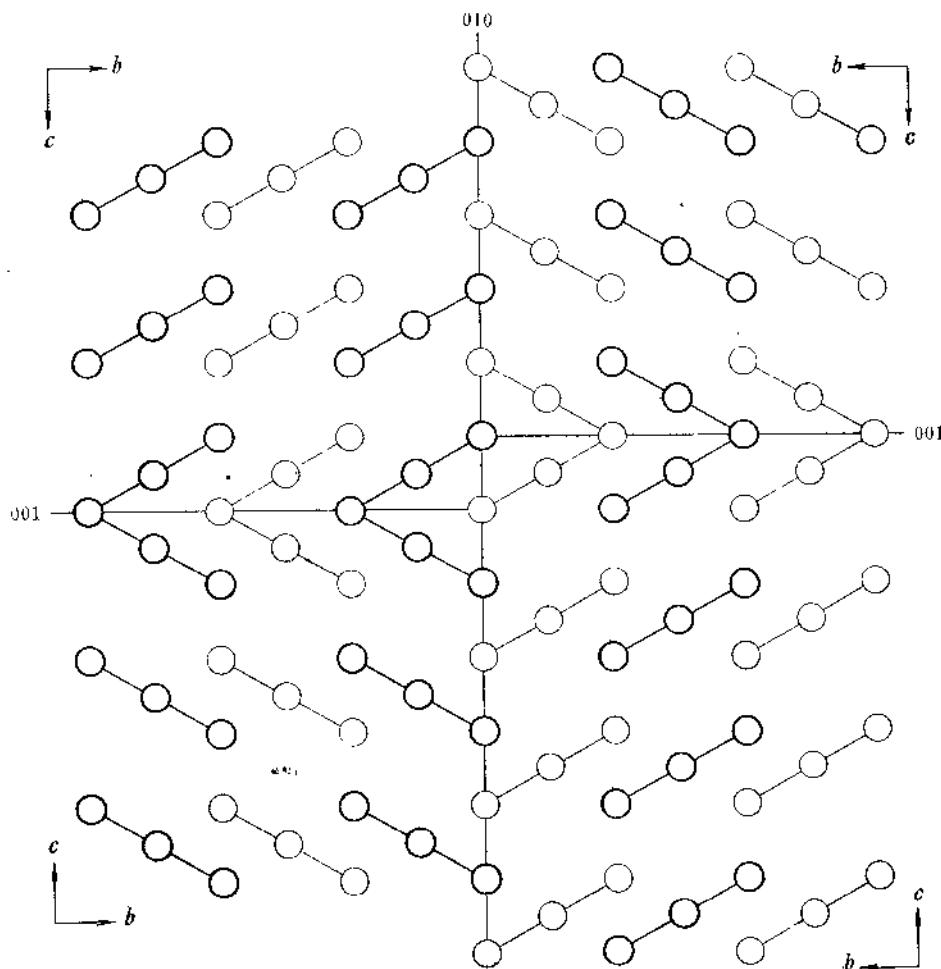


图6  $M_1$  缺席有序高铁铁橄榄石（莱河矿）的双晶晶畴

子缺席的位置稍一失步，晶体的位向就发生变化，形成以（001）为双晶面的双晶，此时晶畴壁局部具有 $M_2$  缺席有序构造。在[010]方向上也可能失步，产生以（010）为双晶面的双晶，此时双晶结合面（即晶畴壁）具有 $M_1$  缺席有序 $(P1\frac{2_1}{n}-1)$ 的构造。

正是因为具有这种双晶晶畴构造,  $M_1$  缺席有序高铁铁橄榄石(莱河矿)曾被误定为斜方晶系<sup>[1], [2]</sup>。

莱河矿的这种双晶晶畴构造, 反映了它的生成机理。反映了经过从缺席无序到缺席有序的过程。

## 五、关于高铁铁橄榄石的成因问题

在  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元系中至今没有人工合成  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_2$  物相。

苏联中亚细亚所产的高铁铁橄榄石是氧化作用生成的。是铁橄榄石氧化的产物。

铁橄榄石在  $600^\circ\text{C}$  下熔烧退火, 可以生成高铁铁橄榄石<sup>[3]</sup>。差热分析表明, 高铁铁橄榄石在  $700^\circ\text{C}$  有一放热峰。矿物转变为赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{石英 } \text{SiO}_2$ 。因此, 在常压下高铁铁橄榄石不会在  $700^\circ\text{C}$  以上生成。

看来, 高铁铁橄榄石直接由其组分  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$  合成是困难的。在常压下是不可能的。在高压下能否合成有待实验来确定。

我国莱河村所产的高铁铁橄榄石(莱河矿)的成因有待进一步的研究。首先, 如前所述, 在莱河矿的晶体上, 可以看出铁橄榄石到莱河矿的过渡。因此, 很可能莱河矿是由铁橄榄石转变而来。至于转变的条件是表生作用还是内生作用; 由于莱河矿产于地下深处, 矿物并未遭受风化。很可能, 这种转变是内生作用的结果。这与苏联中亚细亚所产的高铁铁橄榄石大不相同。

其次, 莱河矿的双晶晶畴说明, 矿物的生成分成两个阶段。首先是铁橄榄石经过  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \xrightarrow{\text{氧化}} (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{SiO}_4]_2$  的各阶段生成缺席无序的高铁铁橄榄石, 第二阶段经过后来变质作用对缺席加以调整(有序化), 生成具有双晶晶畴构造的  $M_1$  缺席有序的高铁铁橄榄石。

最后, 还应指出: 高铁铁橄榄石主要由铁橄榄石氧化生成, 并不排斥它也可以由其他含铁矿物转变而来。一些含水层状硅酸盐, 如绿泥石、铁蛇纹石、铁滑石、矽铁石等等也有可能变化(变质、脱水)生成高铁铁橄榄石。特别是一种所谓的“原生绿高岭石”, 它的  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  比例与高铁铁橄榄石很相近, 更有可能变化生成高铁铁橄榄石。

各种含水硅酸铁在变质作用中一般生成橄榄石、辉石、角闪石、云母, 甚至分解成磁铁矿、赤铁矿和石英, 而不生成高铁铁橄榄石。因此, 高铁铁橄榄石生成的特殊条件尚有待研究确定。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 辽宁冶金地质勘探公司101地质队莱河矿研究组(1976年), 莱河矿——一个铁硅酸盐新矿物, 《地球化学》, 第2期, 95—103。
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所X光实验室,(1976年), 莱河矿的晶体结构, 《地球化学》, 第2期, 104—106。
- [3] 中国地质科学院地矿所, 北京大学地质地理系高铁铁橄榄石研究组, 1976年, 高铁铁橄榄石及其晶体结构, 《地质学报》, 第2期, 160—175。
- [4] 中国科学院地质研究所矿物物理组, 计算组和中国科学院高能物理研究所核技术应用组, 1977年, 高铁

铁橄榄石的穆斯堡尔效应的研究，《地质科学》，第2期 161—167。

[5] И. В. Гинзбург и др. (1962) Фаялит гранитных пород и продукты его изменения (кураминский хребет, средняя Азия). Труды Минералогического Музея. Выпуск 13, 16—42.

## A Discussion on Order-Disorder of Deficiency in the series of Fayalite-Ferrifayalite Crystal Structure and its Genesis

Peng Zhizhong

(X-ray Laboratory of Wuhan Geological College, Beijing, China)

### Abstract

Order-disorder of deficiency in ferrifayalite can be divided into two series:

1. The series of M<sub>1</sub> deficiency: disorder deficiency-M<sub>1</sub> disorder deficiency-M<sub>1</sub> order deficiency series.
2. The series of M<sub>2</sub> deficiency: disorder deficiency-M<sub>2</sub> disorder deficiency-M<sub>2</sub> order deficiency series.

There are five end-members in the deficient series. They are as follows:

1. Disorder deficiency ferrifayalite ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ )<sub>3</sub> [SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> Pbnm (space-group)
  2. M<sub>1</sub> disorder deficiency ferrifayalite ( $\square, \text{Fe}^{2+}$ ) Fe<sub>1</sub><sup>3+</sup> [SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> Pbnm (space-group)
  3. M<sub>1</sub> order deficiency ferrifayalite  $\square \text{Fe}^{2+} \text{Fe}_{\frac{1}{2}}^{3+} [\text{SiO}_4]_2 \text{P} \frac{2}{b} 11$  (space-group)
  4. M<sub>2</sub> disorder deficiency ferrifayalite Fe<sub>1</sub><sup>3+</sup> ( $\square, \text{Fe}^{2+}$ ) [SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> Pbnm (space-group)
  5. M<sub>2</sub> order deficiency ferrifayalite Fe<sub>1</sub><sup>3+</sup>  $\square \text{Fe}^{2+} [\text{SiO}_4]_2 \text{Pb}2_1\text{m}$  (space-group)
- The degree of deficiency can be measured by the method of X-ray powder diffraction. The volume of the unit cell and  $c_0$  are the important marks. The existence of the diffraction line  $d=5.8 \text{ \AA}$  (001) and its intensity are the most important marks for identifying ordering degree. M<sub>1</sub> order deficiency ferrifayalite (laihunite) has a twin-domain structure.