

$P_{2_1}ca$ 斜方辉石相变的研究*

徐惠芳 罗谷风

胡梅生

(南京大学地球科学系)

(南京大学现代分析中心)

主题词: $P_{2_1}ca$ 斜方辉石; $Pbca$ 斜方辉石; 相变

提 要: 笔者利用透射电子显微镜(TEM)和加热台等技术,对河北承德黑山 $P_{2_1}ca$ 顽辉石的相变过程进行动态观察,证实了 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石是 $Pbca$ 斜方辉石的同质多象低温变体。相变温度在800—900℃之间。这一变相是通过 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石晶体结构中四分之一呈S旋转的Si—O四面体链改变为O旋转类型而实现的。

一般认为斜方辉石的空间群均为 $Pbca$, 但已报道在月岩^{[1][2]}、陨石^{[3][4][5]}和地球苏长伟晶岩^[6]中分别都发现了 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石。这两种斜方辉石的主要差别在于,在 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石中平行(100)方向缺失了象移面 b ,而后者在 $Pbca$ 斜方辉石中是存在的。相应地,在衍射实验中, $0kl$ 型衍射的出现在 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石中是无条件的,而在 $Pbca$ 斜方辉石中则 k 为奇数的 $0kl$ 衍射系统消光。

Smyth^[1]把具有 $P_{2_1}ca$ 对称的斜方辉石特称为“低斜方辉石”(low orthopyroxene),以区别于 $Pbca$ 斜方辉石。他认为这种斜方辉石是在1到2个 10^8Pa 的压力下极其缓慢地冷却而形成的。Matsumoto^[7]从 $Pbca$ 空间群的斜方辉石出发,从理论上推导出斜方辉石中包括 $P_{2_1}ca$ 空间群在内的16种可能的子群,并指出这些较低对称的斜方辉石如果在自然界中存在的话,它们将在处于相对低温或高压条件下变质的岩石中被发现。

一、 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石可能的拓扑结构

因为 $P_{2_1}ca$ 是 $Pbca$ 的一个子群,所以,可由 $Pbca$ 斜方辉石的结构来导出 $P_{2_1}ca$ 斜方辉石的可能结构。再根据Thompson^[8]的均势法则(parity rule)和晶体化学原理,便可以得

* 本文为国家自然科学基金和南京大学固体微结构物理实验室资助课题。

到 $P2_1ca$ 斜方辉石最可能的拓扑结构 (图 1-a)①^[9]。

比较 $P2_1ca$ 斜方辉石与 $Pbca$ 斜方辉石 (图 1-b) 的结构, 可以发现前者结构中存在着结晶学上不同的四种 Si—O 四面体链 (OA_1 、 OB_1 、 SA_2 、 OB_2) 和四种八面体晶位 (M_1A 、 M_1B 、 M_2A 、 M_2B); 而后者的结构中只有两种 Si—O 四面体链 (OA 、 OB) 和两种八面体晶位 (M_1 、 M_2)。所以, 它们在结构上的主要差异在于 $P2_1ca$ 斜方辉石结构中四分之三的 Si—O 四面体链 (OA_1 、 OB_1 和 OB_2 链) 为 O 旋转, 四分之一 (SA_2 链) 为 S 旋转; 但 $Pbca$ 斜方辉石结构中所有的 Si—O 四面体链 (OA 链和 OB 链) 都是 O 旋转的。四面体链的所谓 O 或 S 旋转是指: 在 (100) 面方向上, Si—O 四面体的三角形底面和 M_1 配位八面体中与该四面体相连一侧的三角形面, 两者尖角沿 c 轴的指向趋于相反者为 O (opposite) 旋转, 相同者则为 S (same) 旋转 (见图 2)。所以, 只要 $P2_1ca$ 斜方辉石晶体结构中 S 旋转的 Si—O 四面体链通过氧原子的移位而变成 O 旋转, 便可实现由 $P2_1ca$ 斜方辉石到 $Pbca$ 斜方辉石的相变。当然, 相反方向的转变也应是可能的。

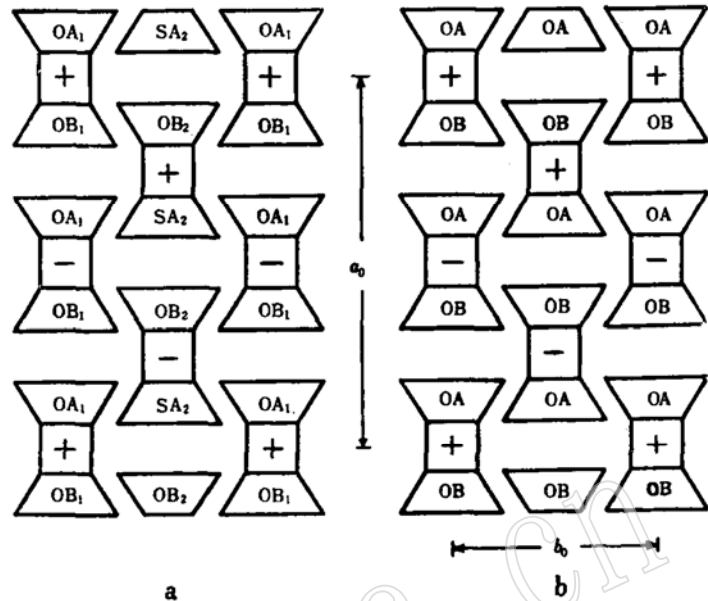


图 1 $P2_1ca$ 斜方辉石 (a) 与 $Pbca$ 斜方辉石 (b) 结构的 I 形单元图^[9]。

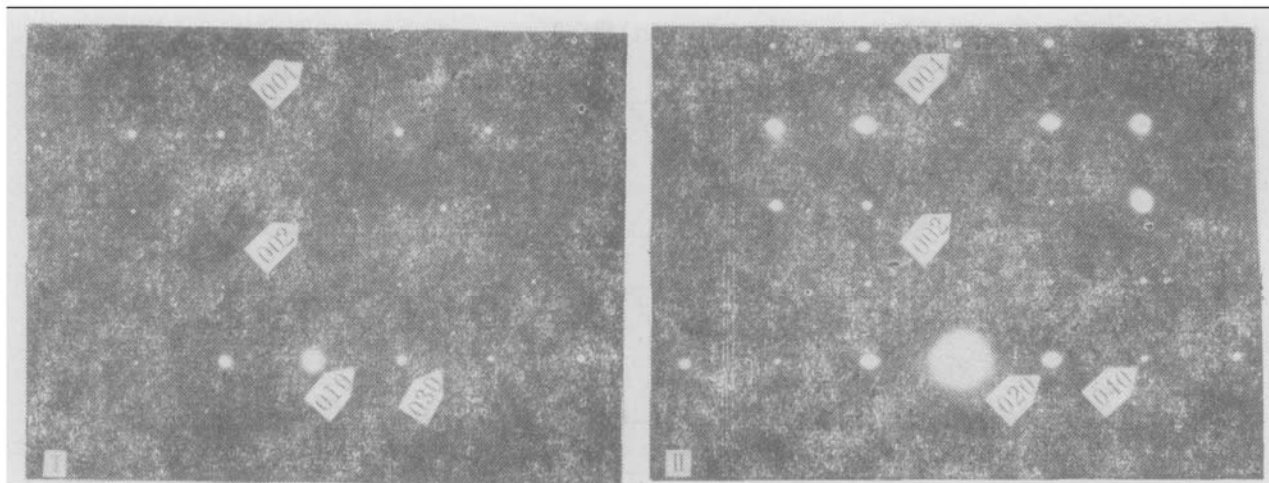
Fig. 1 I-beam diagram of structure of $P2_1ca$ orthopyroxene (a) and that of $Pbca$ orthopyroxene (b)

二、 $P2_1ca$ 斜方辉石与 $Pbca$ 斜方辉石间的相变

笔者以产于河北承德黑山的 $P2_1ca$ 顽辉石② ($En_{58}Fs_{41}Wo_3$) 巨晶的 (100) 切面, 置于加热台中在透射电镜下进行加温观察, 对其相变过程进行研究。升温速率为 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 。从室温直至约 900°C 期间, 在该切面的电子衍射图 (照片 1) 中, 所有 k 为奇数的 $0kl$ 衍射均存在。当温度升至 900°C 并恒温一小时后, 发现其部分区域的 $0kl$ 衍射中, k 为奇数的衍射全部消失, 晶体转变成 $Pbca$ 对称; 且其它的衍射斑沿 b^* 方向发生弥散 (照片 2), 说明相变过程中还产生某种 b 轴方向上的结构调制。当温度下降时, 没有发现形成 $P2_1ca$ 对称的结构。

① 徐惠芳, 1987, 硕士学位论文, 南京大学地球科学系。

② 根据国际矿物学协会 (IMA) 新矿物与矿物命名委员会 (CNMMN) 1987 年通过的《辉石命名法》定名。



照片 1. $P2_1ca$ 顽辉石相变前 b^*-c^* 面的电子衍射花样

照片 2. 相变后对应于照片1平面的电子衍射花样

三、讨 论

1. Sasaki等^{[10][11][12]}认为, 几乎在所有已报道的 $P2_1ca$ 斜方辉石中, 其 k 为奇数的 $0kl$ 衍射基本上都可按并非起因于 $P2_1ca$ 对称而是由于 $Pbca$ 斜方辉石本身中的其它原因来加以解释, 并因而怀疑 $P2_1ca$ 斜方辉石存在的真实性。本实验确定了 $P2_1ca$ 斜方辉石与 $Pbca$ 斜方辉石间具有相变关系, 因而无可争辩地证实了 $P2_1ca$ 斜方辉石是确实存在的。

2. 由 $P2_1ca$ 对称转变成 $Pbca$ 对称, 主要是 $P2_1ca$ 斜方辉石结构中S旋转的Si—O四面体链通过四面体的旋转变成O旋转(图2)。所以, 这一相变属于移位型相变(displasive transition)。相变过程中结构转变的情况类似于 $P2_1/c$ 单斜辉石与 $C2/c$ 单斜辉石间的结构转变。

3. 由实验得到的相变温度为900℃左右, 但这一温度看来要高于实际的相变温度。因为

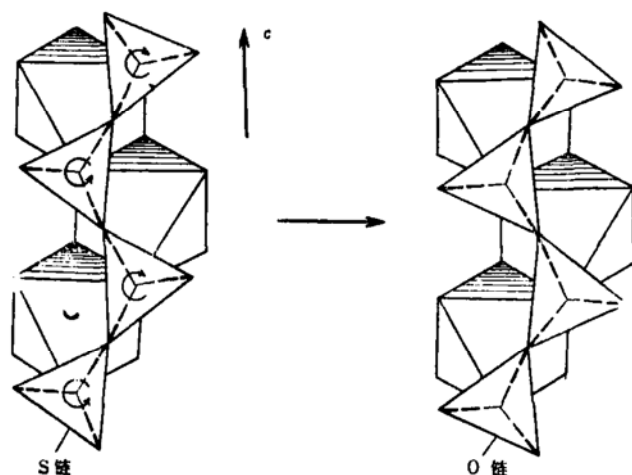


图 2 $P2_1ca$ 斜方辉石结构中的S链通过改变Si—O四面体之间的键角, 形成O链

Fig. 2 The O-rotated chain formed through the change in bond angle between Si—O tetrahedra of the S-rotated chain in $P2_1ca$ orthopyroxene

在仅是达到相变温度的情况下,由于能垒的存在,相变速度是相当缓慢的,只有升高温度才能加快相变的进程。所以,黑山 $P2_1ca$ 顽辉石转变成 $Pbca$ 顽辉石的相变温度当在 900°C 以下而在 800°C 以上。此转变温度估计会随着成分中En组份的增高而趋于上升。

4. 在本实验过程中,已经转变成 $Pbca$ 对称的斜方辉石样品在降温后,在其 $0kl$ 衍射中,出现一些强度极弱的 h 为奇数的衍射点。说明降温后又形成 $P2_1ca$ 斜方辉石晶畴,这些晶畴只有晶胞级大小,并呈补足双晶(complementary twin)关系。这是因为降温速度远远比自然界的缓慢冷却要快,也就不能形成较大的晶畴。

5. 笔者所作的相变实验证实了Smyth^[1]所提出的 $P2_1ca$ 斜方辉石是 $Pbca$ 斜方辉石的低温同质多象变体,它是在极其缓慢冷却的条件下长期退火而形成的观点。

在完成本文的实验工作中,得到了南京大学现代分析中心张富生和洪建明老师的帮助,特致谢!

参 考 文 献

- [1] Smyth, J. R., 1974. Low orthopyroxene from a lunar crystal rock; a new pyroxene polymorph of space group $P2_1ca$. Geophysical Research Letters, 1, pp. 27-29.
- [2] Steele, I. M., 1975. Mineralogy of lunar norite 78235; second lunar occurrence of $P2_1ca$ pyroxene from Apollo 17 soils. Amer. Mineral., 60, pp. 1086-1091.
- [3] Evensen, N. M., Hamilton, P. J., Harlow, G. E., Klimentidis, R., O'Nions, R. K. and Prinz, M., 1979. Silicate inclusion in Weekeroo station; planetary differentiates in an iron meteorite. Lunar and Planetary Science, X, pp. 376-377.
- [4] Harlow, G. E., 1980. Low orthopyroxene; a chondritic abundance and planetary significance. Lunar and Planetary Science, XI, pp. 396-397.
- [5] Harlow, G. E., Nuhro, C. E., Prinz, M., Taylor, G. J. and Keil, K., 1979. Pyroxene in Serra de Mage; cooling history in comparison with Moama and Moore County. Earth and Planetary Science Letter, 43, pp. 173-180.
- [6] 罗谷风, 徐惠芳, 薛纪越, 胡梅生, 范存高和张庶元, 1987, $P2_1ca$ 斜方辉石在地球上的首次发现。科学通报, no. 19, pp. 1483-1486.
- [7] Matsumoto, T., 1974. Possible structure types derived from $Pbca$ -orthopyroxene. Mineralogical Journal (Japan), 7, pp. 373-383.
- [8] Thompson, J. B., 1970. Geometrical possibilities for amphibole structures; model biopyriboles. Amer. Mineral., 55, pp. 292-293.
- [9] 罗谷风、林承毅和徐惠芳, 1989, $P2_1ca$ 斜方辉石可能的拓扑结构。矿物学报, 第9卷, 第1期, 第1-8页。
- [10] Sasaki, S. and Matsumoto, T., 1977. Multiple diffraction in orthopyroxene; re-examination of the space group. Proceedings of Japan Academy, 53B, pp. 84-89.
- [11] Sasaki, S., Matsumoto, T. and Sawada, C., 1981. The influence of multiple diffraction on the space group determination of orthopyroxene, spodumene, low omphacite and pigeonite. Physics and Chemistry of Mineral, 7, pp. 260-267.
- [12] Sasaki, S. and prewitt, C. T., 1984. Alternative interpretation of diffraction patterns attributed to low ($P2_1ca$) orthopyroxene. Amer. Mineral., 69, pp. 1082-1089.

A Study on the phase Transition of $P2_1ca$ Orthopyroxene

Xu Huifang Luo Gufeng

(Department of Earth Science, Nanjing University)

Hu Meisheng

(Centre of Material Analyses, Nanjing University)

Key words: $P2_1ca$ orthopyroxene, $Pbca$ orthopyroxene, phase transition

Abstract

Using transmission electron microscope and heating stage techniques, the authors have studied the phase transition of $P2_1ca$ enstatite ($En_{68}Fs_{41}Wo_3$). When the sample is heated to 900°C or so, the diffraction spots of $k \neq 2n$ in $0kl$ diffraction of $P2_1ca$ enstatite disappear, forming orthopyroxene with $Pbca$ symmetry. The phase transition from $P2_1ca$ orthopyroxene to $Pbca$ orthopyroxene is achieved through the change in the rotation type of Si-O tetrahedra chain which is S-rotation in the structure of $P2_1ca$ orthopyroxene. This phase transition experiment demonstrates that $P2_1ca$ orthopyroxene is the low-temperature polymorph of $Pbca$ orthopyroxene.