

# 辉石 13.5 Å 多形体的 高分辨电镜研究\*

王 岩 国

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

黄 婉 康

(中国科学院地球化学研究所广州分部, 广州 510640)

主题词 辉石 多形 透射电子显微术

提 要 利用高分辨电子显微术观察了球粒陨石中的顽火辉石和斜长岩中的紫苏辉石, 发现沿  $\alpha$  轴方向有周期为 13.5 Å 和 22.5 Å 两种多形体与单斜辉石及斜方辉石紧密连生。这些新多形体的产生与高温相向低温相转变过程中 Si—O 链的错排有关。利用高分辨像推测了 Si—O 链在两种多形体中的排列方式。同时, 还观察和讨论了新多形结构向单斜和斜方辉石的转变。

自 1985 年以来, 在辉石的高分辨电镜观察中陆续见到一些链宽为 4.5 Å 奇数倍的晶片沿  $\alpha$  轴方向排列, 其中包括笔者在肇东陨石辉石中见到的 13.5 Å 的晶片<sup>[1-4]</sup>。本文报道了在清镇陨石和斜长岩的辉石中沿  $\alpha$  轴方向 4.5 Å 奇数倍的晶片, 并对多形体中 Si—O 链的排列方式及其相转变予以讨论。

## 1 样品及实验方法

被观察的样品是清镇陨石 (E3) 中的斜方辉石和斜顽辉石以及大庙斜长岩中的紫苏辉石<sup>[5,6]</sup>。

将样品在玛瑙研钵中仔细研磨后加入少量酒精使成悬浮状液体。用吸管移滴至喷碳的微栅支持膜上, 待酒精挥发后即可观察。

观察工作是在 JEOL—200 CX 型配有超高分辨极靴 (球差系数  $C_s=1.2$  mm) 和顶插式样品台的电镜上进行的。在 Schezer 聚焦条件下, 电镜光学传递函数第一个平台区对应的点分辨率为 2.5 Å, 从而保证了在接近原子分辨的尺度上观察多形体的特点。观察中使用的加速电压为 200 kV。在对称入射电子束情况下拍摄高分辨像, 物镜光阑的限制范围  $\text{Sin}Q/\lambda=0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 13.5 Å 和 22.5 Å 的新多形体

辉石中不同多形的共生界面为 (100)。在共生界面上将引起电子衍射图垂直于共生界

\* 国家自然科学基金资助项目

面的衍射线。所以在选区电子衍射图沿  $a^*$  方向出现衍射线的区域可观察到多形结构。

照片 1 是清镇陨石中的斜顽辉石〔011〕取向的高分辨像。其中除可以见到斜方辉石 (OREN, 周期为  $18 \text{ \AA}$ ) 和斜顽辉石 (CLEN, 周期为  $9 \text{ \AA}$ ) 的连生结构外, 还可见到周期为  $13.5 \text{ \AA}$  的片层夹在其中, 它与 3 条 Si—O 链的宽度对应, 因而是不同于 OREN 及 CLEN 的多形体。高分辨像中所示 Si—O 链的排列表明它属斜方晶系。

照片 2 中同样可见到与 CLEN 连生的周期为  $13.5 \text{ \AA}$  的片层, 并且还有一个周期为  $22.5 \text{ \AA}$  的片层夹于其间。

辉石沿  $a$  方向  $4.5 \text{ \AA}$  奇数倍宽度夹层的出现是与陨石形成的热历史有关的。当高温原顽火辉石 (PEN) 形成后, 在急淬冷条件下 PEN 迅速相变为 CLEN, 它们之间的转变是快速的、无扩散的和可逆的马氏体型相变。由于 PEN 中两条 Si—O 链都是 Si(A) 链, 新相成核过程可以在不同部位同时发生。当原顽火辉石 (PEN) 向 CLEN 及 OREN 相变时, PEN 的 Si(A)Si(A) 链排列将变成 Si(A)Si(B) 或 Si(A)Si(B') (此时的 Si(A) 链与高温相中略有不同)。Si(B) 与 Si(B') 是取向不同且有镜面滑移对称关系的 Si—O 链。如果 PEN 中两条相邻的 Si(A) 分别变成 Si(B) 及 Si(B') 链, 而与它们相邻的另两条 Si—O 链仍为 Si(A) 时, 其排列为 Si(A)Si(B)Si(B')Si(A)。Si—O 链的这种排列方式相当于在 CLEN 中引入了层错, 即在 Si(A)Si(B) 的排列中插入了一层 Si(B'), 因此是内禀型层错。此层错使周期由  $9 \text{ \AA}$  变成  $13.5 \text{ \AA}$ , 并且具有正交点阵。照片 1 中的  $13.5 \text{ \AA}$  即是此种内禀型层错所形成的正交点阵。

如果 PEN 向 CLEN 转变过程中相邻的两条 Si(A) 链保持不变, 它们外侧的另两条 Si—O 链变为 Si(B) 链, 其排列方式即为: Si(B)Si(A)Si(A)Si(B)。从层错角度来看, 它相当于从 CLEN 中抽出了一层 Si(B), 因而它与外禀型层错相对应。另一方面, 也可以把它看作是 CLEN 中保留了一个未转变的 PEN 单胞宽度的片层。这种外禀型层错同样可导致垂直于 (100) 面周期为  $13.5 \text{ \AA}$  的结构, 但它与内禀型层错不同, 其结构属单斜晶系。照片 2 中  $13.5 \text{ \AA}$  片层即与此相对应。按辉石结构块的概念<sup>[7]</sup>, 在 PEN 结构中两条相同的 Si—O 链有相反的取向。因此, 该多形体与 Livi 等所推测的具反相畴界面型层错相对应。

照片 2 中除可见与 CLEN 连生的  $13.5 \text{ \AA}$  周期片晶外, 还有一个周期为  $22.5 \text{ \AA}$  的片层夹在  $13.5 \text{ \AA}$  片晶之中, 它们两者的形成机制应是相同的。与  $13.5 \text{ \AA}$  片层相比较,  $22.5 \text{ \AA}$  多形体的 Si—O 链排列可能为: Si(B)Si(A)Si(A)Si(A)Si(A)Si(B), 即在两条 Si(B) 链之间有两个单胞宽度的 PEN 片晶被保留下来, 这样的多形体的单胞也应是单斜晶系, 而且, 其 Si—O 链的排列不再具有反相畴界。

奇数倍  $4.5 \text{ \AA}$  周期沿辉石  $a$  方向的出现是与高温相向低温相的转变有关的, 也就是与转变前后两相的结构有关。因此, 不同成分和不同产状的辉石有可能产生不同的多形体, 它们可以有相同的周期(即包含相同数量的 Si—O 链), 但 Si—O 链的排列方式不同。照片 3 是斜长岩中紫苏辉石〔010〕取向的高分辨像, 其中可见到晶胞级的  $13.5 \text{ \AA}$  和  $22.5 \text{ \AA}$  多形体与斜方辉石沿〔100〕方向的紧密连生。由计算机模拟多电子束动力衍射成像的结果可推测这两种多形体中 Si—O 链的排列方式为: Si(A)Si(B)Si(A)Si(B')Si(B')Si(A) 和 Si(A)Si(B')Si(B')Si(A)<sup>[8]</sup>, 即有两条 Si(B') 链的连续排列, 或者说有一单胞宽度  $C2/c$

结构片晶存在于两多形体之中(照片3)。与富镁端员 $\text{MgSiO}_3$ 相比,由于它们高温相的结构不同,相变机制也不同,所以多形变体的结构也不同。本文所观察到的 $13.5 \text{ \AA}$ 片晶与Livi等在同类岩石中观察到的也不同。由此可见,新多形体的结构是多样的,形成的方式也不尽相同,而它们又与各种复杂的地质过程相对应。

从能量的角度来考虑, Si—O 链的错排或高温相片晶的残留都会使体系的自由能增加。因此,它们均可能是亚稳定的。它们出现的频率愈高其稳定性就愈低,从而可能导致新的相变。由于受稳定性的限制, Si—O 链错排形成的奇数倍 $4.5 \text{ \AA}$ 宽度的多形变体只可能在局部出现,这可能是不易观察到的原因。

## 2.2 奇数倍 $4.5 \text{ \AA}$ 片晶与基体之间的相变

斜方辉石和单斜辉石沿 $[100]$ 方向的周期均为偶数条 Si—O 链宽,因而奇数个 $13.5 \text{ \AA}$ 或 $22.5 \text{ \AA}$ 多形体与斜方辉石或单斜辉石基体之间不能一一对应,只有偶数个 $13.5 \text{ \AA}$ 或 $22.5 \text{ \AA}$ 多形体连生时才可能与基体辉石互相转变。照片4是斜长岩中紫苏辉石 $[010]$ 取向的高分辨像。照片左侧有 $13.5 \text{ \AA}$ 和 $22.5 \text{ \AA}$ 片晶,到照片右侧该片晶消失,只有斜方辉石和单斜辉石连生。照片中部则为相变的不全位错区。考察相变中 Si—O 链排列的变化,包含了 $13.5 \text{ \AA}$ 和 $22.5 \text{ \AA}$ 片晶的左侧应是: Si(A)Si(B)Si(A)Si(B')Si(B')Si(A)Si(B')Si(B')Si(A); 通过不全位错区至照片右侧 Si—O 链的排列变为: Si(A)Si(B)Si(A)Si(B')Si(A)Si(B')Si(A)Si(B')Si(A)。左右两侧对比可见是第5、6、7条 Si—O 链发生了变化,它们分别是 Si(B')、Si(A)和 Si(B')变成了 Si(A)、Si(B')和 Si(A)。Si(A)链桥式氧之间的夹角为 $160.8^\circ$ , Si(B')链桥式氧之间的夹角为 $139.7^\circ$ 。因此, Si(B')转变成 Si(A)是拉伸过程,反之则为压缩过程。

从结构来看,  $P2_1/c$  比  $Pbca$  更接近  $C2/c$ , 所以  $C2/c$  中两条 Si(B')链更容易转变成  $P2_1/c$  中的 Si(A)Si(B')链, 若转变成  $Pbca$  中的 Si(A)Si(B'), 畸变则要大得多。由  $C2/c$  转变为  $P2_1/c$  产生的不全位错矢量值小于  $0.2 \text{ \AA}$ , 由  $C2/c$  转变成  $Pbca$  的不全位错矢量应大于  $P2_1/c$  与  $Pbca$  之间转变的不全位错矢量。因此, 奇数倍 $4.5 \text{ \AA}$ 多形连生体在转变过程中容易生成单斜辉石。

## 3 结 论

(1) 清镇陨石中的辉石和斜长岩中的紫苏辉石都出现了 $3 \times 4.5 \text{ \AA}$ 和 $5 \times 4.5 \text{ \AA}$ 的多形连生体; 斜长岩的辉石中的偶数个 $4.5 \text{ \AA}$ 奇数倍的片晶可转变成单斜辉石和斜方辉石。

(2) 奇数倍 $4.5 \text{ \AA}$ 多形体的出现与辉石高温相向低温相的转变过程中 Si—O 的错排有关。不同成分和不同产状的辉石可能产生不同类型的多形体。

谢先德和解广羲研究员为本文提供了标本, 在此致以深切的谢意。

### 参 考 文 献

- 1 Topel-Schadt J., Muller W.F., The submicroscopic structure of the unquellibrated ordinary chondrites Chainpur, Mezo-Madaras and Tieshitz; a transmission electron microscopic study. Earth Planet. Sci. Lett., 1985, 74: 1—12.

- 2 Brearley A. J., Nature and origin of matrix in the unique type 3 chondrite, Kakangari. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2395—2411.
- 3 Livi K. T., Veblen D. R., Transmission electron microscopy of interfaces and defects in intergrown pyroxenes. *Amer. Mineral.*, 1989, 74: 1070—1083.
- 4 黄婉康, 王岩国等. 肇东陨石低钙辉石超微结构研究. *矿物学报*, 1992, 12(2): 102—110.
- 5 王道德, 谢先德. 清镇顽火辉石球粒陨石物质组成和球粒结构的初步研究. *地球化学*, 1977, (3): 277—287.
- 6 解广袁. 大庙斜长岩杂岩体的岩石学特征. *地球化学*, 1980, (3): 263—277.
- 7 Buseck P. R., et al.. *Subsolidus phenomena in pyroxenes*. In: Prewitt, C. T., ed. *Review in Mineralogy*. Mineral. Soc. America, 1980. 117—221.
- 8 王岩国等. 顽火辉石多形现象的高分辨电镜研究. *矿物学报*, 1986, 6(3): 203—210.

## A Study of 13.5 Å Blocks in Pyroxenes under High Resolution Transmission Electron Microscope

Wang Yanguo

(Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015)

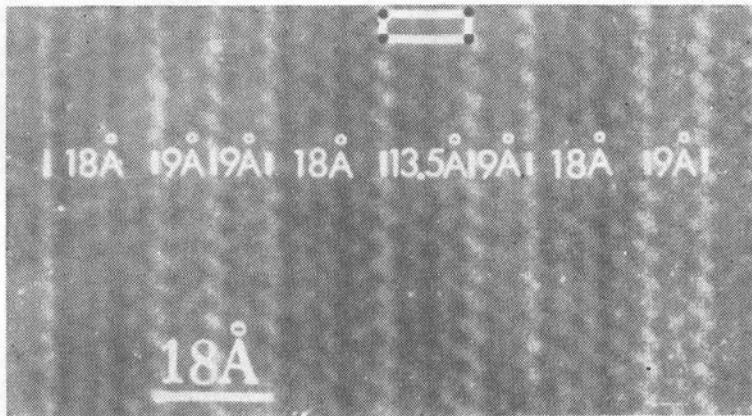
Huang Wankang

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Academia Sinica,  
Guangzhou 510640)

**Key words:** pyroxene; polymorphism; transmission electron microscope

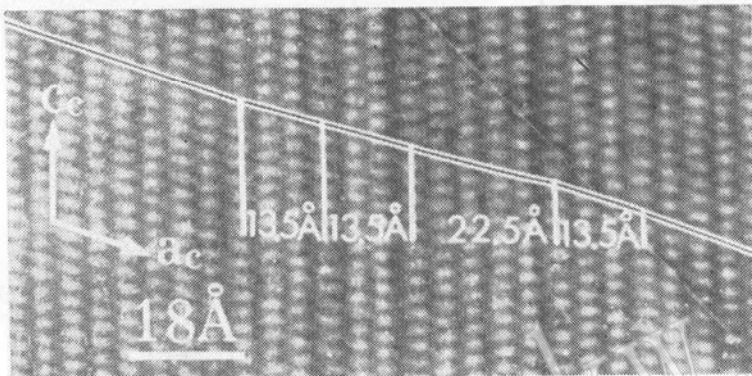
### Abstract

The 13.5 Å and 22.5 Å blocks along a-axis of pyroxenes from Qingzhen chondrite and anorthosite were observed under HRTEM. This kind of odd-layered stacking sequence arises from the stacking faults of Si-O chains in pyroxenes in the process of phase transformation. According to different stacking faults of Si-O chains, the 13.5 Å blocks could be arranged as Si(A)Si(B)Si(B')Si(A) and Si(B)Si(A)Si(A)Si(B), with the former belonging to the orthorhombic system while the latter to the monoclinic system. In orthopyroxene from anorthosite, the 13.5 Å + 22.5 Å blocks were transformed to orthopyroxene + clinopyroxene, which is considered to have resulted from the change of Si(A) ⇌ Si(B').

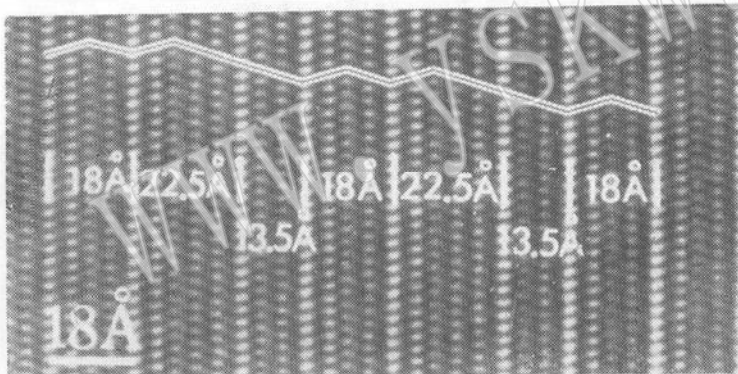


图版说明

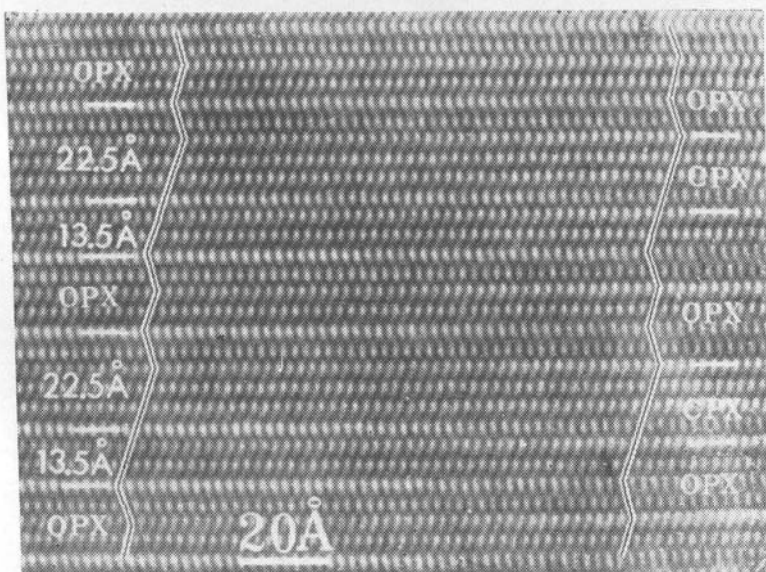
照片1 清镇陨石辉石〔011〕取向的高分辨像，除OREN（18 Å）和CLEN（9 Å）连生体外，还有周期为13.5 Å的片晶。



照片2 清镇陨石辉石〔010〕取向的高分辨像。周期为13.5 Å和22.5 Å的多形体与CLEN紧密共生。



照片3 斜长岩紫苏辉石〔010〕取向的高分辨像。其中有晶胞级的13.5 Å和22.5 Å多形体与斜方辉石共生。



照片4 斜长岩紫苏辉石〔010〕取向的高分辨像。13.5 Å和22.5 Å多形体向单斜辉石（Cpx）及斜方辉石（Opx）的转变。