

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 山东五莲碱性三元长石的微结构研究

蔡元峰 薛纪越

(南京大学地球科学系, 210093)

周玲棣 郭九皋

赵晓宁

(中国科学院广州地球化学研究所, 510640)(南京大学现代分析测试中心, 210093)

**内容提要** 笔者对产于山东五莲县七宝山辉石二长岩中的碱性长石进行了电子探针、X射线衍射、透射电子显微镜以及<sup>29</sup>Si MAS NMR谱研究, 确定五莲碱性三元长石( $Or_{50.3}Ab_{44.3}An_{5.4}$ )为钾长石和钠长石共格出溶连晶, 其基体相钾长石为单斜对称, 在透射电子显微镜下未见其呈现任何微结构。而在钠长石中见到宽度为10.4 nm(钠长石的 $8b_0$ )的片晶相互形成周期钠长石律双晶, 钠长石叶片的宽度平均为39 nm( $n=40$ ), 最窄为15 nm, 最宽为100 nm。五莲长石的<sup>29</sup>Si MAS NMR谱为4个峰(当延迟时间为30 s时), 其中 $-95.7 \times 10^{-6}$ 、 $-97.8 \times 10^{-6}$ 和 $-100.7 \times 10^{-6}$ 为钾长石峰,  $-96.6 \times 10^{-6}$ 为钠长石峰, 若缩短实验的延迟时间为5 s, 其谱仅显示3个峰, 与高结构态的钾长石图形相似。文中还讨论了五莲长石微结构的形成机制以及冷却史。

**关键词** 三元长石 微结构 TEM 山东五莲

本文讨论的对象——碱性三元长石, 产于山东五莲七宝山辉石二长岩中。辉石二长岩体为七宝山古火山的中央侵入体, 因而是浅位相的次火山岩体。岩石的主要矿物有斜长石( $An=43$ )、碱性三元长石、黑云母、普通辉石及少量的橄榄石和不透明的氧化物。岩石具有典型的二长结构。本研究目的是通过对样品进行详细的TEM观察和<sup>29</sup>Si MAS NMR谱的分析, 描述该三元长石的微结构, 并解释其成因机制。

## 1 样品简述

在偏光显微镜下, 五莲辉石二长岩中的碱性长石, 具有正长石的光学特征, 即 $N_g \wedge (010) = 0^\circ$ , 用费氏台测得的光轴角为 $-2V=70^\circ$ , 可见其在光学上呈单斜对称。部分颗粒高岭土化, 内常包有斜长石、普通辉石、黑云母微晶及氧化物微粒。在光学显微镜下见不到条纹, 但在透射电子显微镜(TEM)下可见大量钠长石出溶叶片, 因而是一种亚显微条纹长石。

表1为五莲碱性长石的电子探针成分分析结果。分析结果显示含 $An$ 分子达5.4。在高温时它是含第三相 $An$ 分子为5以上的三元长石, 并可定名为钠透长石<sup>[1]</sup>。

## 2 粉晶X射线衍射分析

粉晶X射线衍射工作条件: Cu K $\alpha$  辐射, 管电压40 kV, 管电流30 mA, 发散狭缝和防散射

注: 本文为国家自然科学基金(编号49472096)资助项目。

本文1997年12月收到, 1998年4月改回, 刘淑春编辑。

狭缝开度为 $1^\circ$ ,接收狭缝宽度 $0.15\text{ mm}$ ,步进扫描方式,步长 $0.02^\circ(2\theta)$ ,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ ,扫描范围 $18\sim 52^\circ$ ,分析仪器为日本理学 D/MAX-1200 型 X 射线粉末衍射仪。所得衍射图谱如图 1。从图谱中可见钠长石的特征衍射峰; $\bar{2}01$ 和 $002$ 都有较大的强度。图谱中出现了钠长石峰的事实与电子探针成分分析所得结果及 TEM 观察超微钠长石出溶条纹是吻合的。

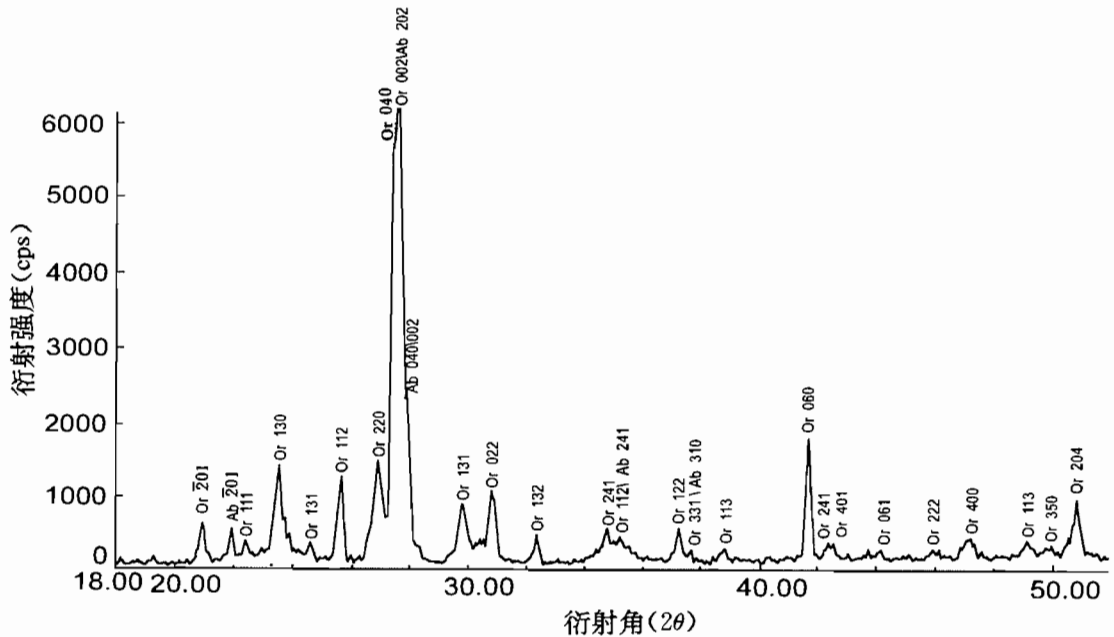


图 1 五莲碱性三元长石的粉晶 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of alkali ternary feldspar of Wulian

笔者采用 Kroll 等<sup>[2]</sup>提出的以晶胞参数为基础的  $\text{tr}[110]$ 法,确定了 Al、Si 在钾长石晶格中的占位率。在晶胞参数的计算中参考了 Borg 等<sup>[3]</sup>给出的长石粉末衍射数据对样品的各衍射线进行指标化,并用美国的晶胞参数最小二乘修正的 9214 程序进行计算,计算晶胞参数时采用了 $\bar{2}01$ 、 $\bar{1}12$ 、 $220$ 、 $131$ 、 $022$ 、 $\bar{1}32$ 、 $060$ 、 $241$ 、 $400$ 、 $\bar{2}04$ 等 10 个峰的  $2\theta$  值。结果列于表 2。由于五莲长石的粉晶 X 射线衍射图谱上 $131$ 和 $\bar{1}31$ 峰没有分裂,Al 在两个  $T_1$ 位置的占位率相等,即五莲碱性长石中钾长石相的  $t_{1o} = t_{1m} = 0.40$ 。

一些研究者<sup>[4,5]</sup>曾用计算的  $a$  值与实测  $a$  值的差值来度量长石受应变的程度。1983 年 Ribbe 提出了一个计算  $a$  值的回归方程,为:  $a_{\text{计算}} = 8.634 - (11.437 - 0.122266 \times c)^{1/2}$ ,  $\Delta a$  值的计算公式为:  $\Delta a = a_{\text{实测}} - a_{\text{计算}}$ 。笔者利用这些公式计算得到七宝山碱性长石中钾长石相的  $\Delta a$  值  $= 0.013\text{ nm}$ 。Stewart<sup>[4]</sup>把  $\Delta a = 0.005\text{ nm}$  作为临界值,大于此值者为受应变的长石,小于此值者为未受应变的长石。七宝山碱性长石的  $\Delta a$  值大大超过此值,从而表明它的晶格受到强应变。透射电镜下观察到的样品中亚显微钠长石条纹是造成这种应变的原因。因为单个均匀的碱性长石在冷却时形成两相分离的连生体,而  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的离子半径差别又较大,二者的共格性又要使它们在界面维持  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  格架的连贯性,因而只得通过键长键角的调整来实现这一连贯性,从而改变了晶胞参数  $a$  值。

表1 五莲三元长石电子探针成分分析结果(%)以及端员组分摩尔百分含量(两点均值)

Table 1 Compositions analyzed (%) by EPMA and mole fraction of end member of ternary feldspar from Wulian (average of two analysis spots)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Total	Or	Ab	An
64.05	20.67	0.24	1.12	0.45	5.06	8.75	0.12	100.46	50.3	44.3	5.4

注:FeO\*为全铁。

表2 五莲三元长石中钾长石的晶胞参数(nm)

Table 2 Cell dimensions (nm) of potash feldspar in ternary feldspar from Wulian (nm)

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(nm <sup>3</sup> )	tr[110]	tr[1 $\bar{1}$ 0]	t <sub>10</sub>	a <sub>计算</sub>	$\Delta a$
0.857	1.297	0.719	90°	116°2'	90°	0.718	0.78	0.78	0.400	0.844	0.013

### 3 TEM 研究

五莲长石从成分上是一种碱性三元长石,在结构上却是一种条纹宽度为数百纳米的亚显微条纹长石。图2为五莲长石的明场像,可见该长石是两种长石连生体,钠长石呈楔形插入钾长石中。笔者所见钠长石相的最大宽度为100 nm左右,最窄宽度仅15 nm,钠长石叶片的平均宽度39 nm (n=40)。从图2还可见出溶叶片的规模不很均匀。在与明场像相对应的选区电子衍射花样(图3)上可见,近透射斑的衍射斑点为杆状,远离透射斑者则明显为两个斑点,分别为钾长石相和钠长石相的衍射斑点,在两者之间有条纹(streak)相连,说明连生的共格性。从衍射图上测得钾长石的 $\gamma^* = 90^\circ$ ,因而可以认为五莲长石的钾长石相为单斜对称的。在透射电镜下,在钾长石相中未见到Al-Si占位率与之相当的一些钾长石<sup>[6]</sup>中见到的芦席结构。

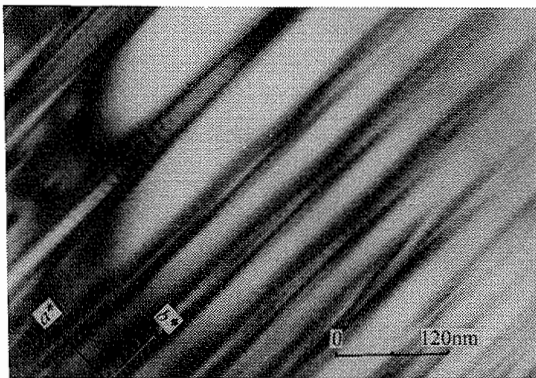


图2 五莲三元长石明场像(×165 000)

Fig. 2 Bright image of ternary feldspar from Wulian

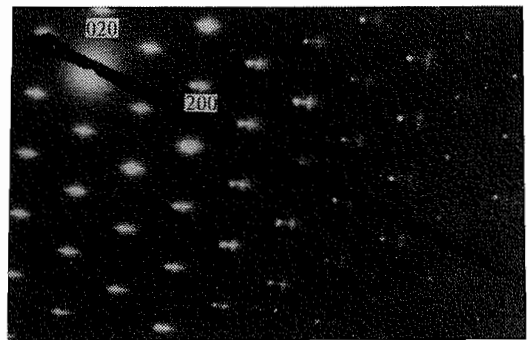


图3 对应于图2明场像的选区电子衍射花样

Fig. 3 SAED pattern corresponding to Fig. 2

五莲长石在微结构上的另一特点是钠长石相呈钠长石律周期双晶,每个呈双晶关系的叶片宽度相等,从图3衍射花样上可见远离透射斑点的衍射点出现沿 $b^*$ 轴方向的多级卫星斑点。据卫星斑点间距可知周期双晶片晶的宽度为10.4 nm,是钠长石晶胞 $b$ 轴长度的8倍。

### 4 <sup>29</sup>Si 核磁共振谱研究

对于五莲三元长石的<sup>29</sup>Si核磁共振谱研究,利用两种条件进行。图4所示的两幅核磁共振谱中,图4(a)是在BrukerMSL-400谱仪上完成的,而图4(b)是在BrukerMSL-300谱仪上完成

的。二者都是运用固体魔角旋转探头在室温下采集, 粉末长石样品放在转子中, 均以四甲基硅烷(TMS)为参照标准。图4(a)是在转速为4 kHz,  $^{29}\text{Si}$  核的谐振频率为79.46 MHz, 采用单脉冲程序, 脉冲的弛豫时间为5 s,  $90^\circ$ 脉冲的宽度为 $10\ \mu\text{s}$ , 扫描次数累计1450次采集得到的谱。而图4(b)则是在转速为3.5 kHz,  $^{29}\text{Si}$  核的谐振频率为59.595 MHz的条件下, 采用自旋回波(spin-echo)双脉冲程序, 回波的间隔时间为60 s, 两次采集脉冲的延迟时间为120 s, 激发脉冲的宽度为 $20\ \mu\text{s}$ , 扫描次数累计2842次得到的谱。

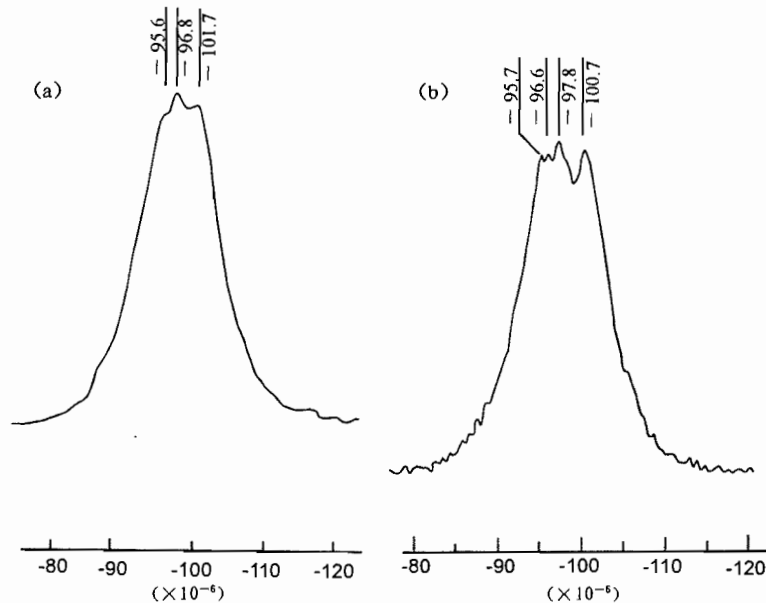


图4 五莲三元长石的 $^{29}\text{Si}$ 的核磁共振谱

Fig. 4  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum of ternary feldspar from Wulian

图4(a)由化学位移为 $-95.6 \times 10^{-6}$ 的肩和 $-96.8 \times 10^{-6}$ 、 $-101.7 \times 10^{-6}$ 的峰构成, 谱延展范围 $-84 \times 10^{-6} \sim -110 \times 10^{-6}$ 。而图4(b)由化学位移 $-95.7 \times 10^{-6}$ 、 $-96.6 \times 10^{-6}$ 、 $-97.8 \times 10^{-6}$ 和 $-100.7 \times 10^{-6}$ 4个峰构成, 谱延展范围 $-70 \times 10^{-6} \sim -120 \times 10^{-6}$ , 图谱中见到钠长石 $-96.6 \times 10^{-6}$ 峰, 与一些学者<sup>[7]</sup>给出纯钠长石 $-96.8 \times 10^{-6}$ 相对应。这与五莲长石中钠长石含量达44.2%(mol)、X射线粉末衍射谱和TEM观察中表明均有钠长石条纹的事实吻合。

## 5 讨论

据潘永伟<sup>①</sup>用二长石温度计确定, 在七宝山岩体的岩浆中, 长石的平衡结晶温度为 $600 \sim 750\ ^\circ\text{C}$ 之间。前已述及七宝山岩体为一浅位岩体, 因而长石在上述平衡结晶温度后经历了较快的冷却过程。上述温度范围在透长石-高钠长石系列无应变离溶线之上。因而在此温度时, 五莲碱性三元长石应为均匀的钠透长石。由于快速的冷却地质条件, 使它越过了无应变离溶线, 而在温度更低时发生增幅分解, 形成共格出溶作用。根据Sipling等<sup>[8]</sup>给出的共格离溶线可知, 成

① 潘永伟. 山东五莲七宝山地区古破火山口、火山侵入杂岩及其与成矿关系. 南京大学地球科学系硕士学位论文. 1989.

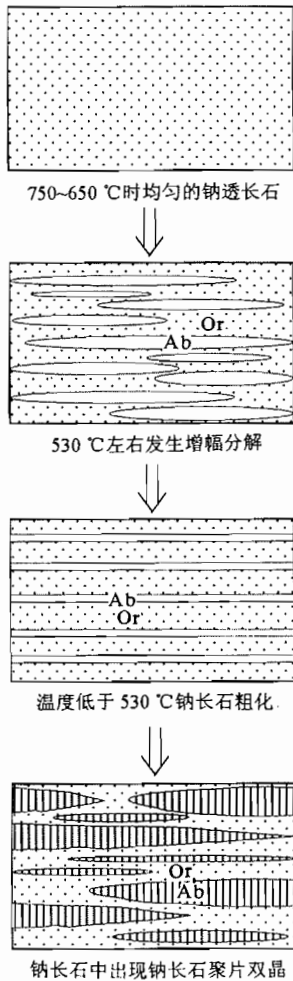


图5 五莲碱性三元长石  
冷却模式图

Fig. 5 Cooling model of ternary  
feldspar from Wulian

分与五莲三元长石相当的长石(不考虑 An)的出溶温度约为530 °C左右。图2和图3所显示的五莲碱性三元长石的结构和衍射花样都是它具有共格性出溶的证据。Lorimer 等<sup>[9]</sup>对碱性长石的增幅分解曾提出发育发展的图解模式。与他们的模式相比较,五莲碱性三元长石的出溶与其所描述的 Spencer M 样品毫无二致。五莲碱性三元长石的冷却史可归纳为:750~650 °C为均匀的钠透长石,由于冷却较快,在530 °C左右发生增幅分解,此时钠长石相与钾长石相只是一种成分涨落。随着温度的降低,由于钠长石相与钾长石相的晶格参数的不匹配,在钠长石相中形成片晶宽度约为10.4 nm 的钠长石律双晶。这一过程进行得较快,因而五莲碱性长石的出溶作用不再向前发展。以上冷却过程示于图5。尽管五莲三元长石的微结构及X射线粉末衍射图上都明显地显示其中含有相当数量的钠长石,但是在用延迟时间为5 s 所得的<sup>29</sup>Si MAS NMR 谱上却只显示了3个宽阔而重叠的峰(图4a),其图形与薛纪越等<sup>[6]</sup>在“太平正长石的微结构与<sup>29</sup>Si 核磁共振谱研究”一文中太平正长石的谱很类似,钠长石的 $-96.8 \times 10^{-6}$ 峰没有明确的分离。与 Smith 等<sup>[7]</sup>用钾离子交换 Amelia 钠长石获得的成分与五莲碱性长石相近、结构均匀的碱性长石(不考虑 An 组分)的谱也相一致。若将延迟时间延长为30 s,其<sup>29</sup>Si 谱(图4b)清楚地显示了钠长石 $-96.6 \times 10^{-6}$ 的峰。图4(a)是在延迟时间为5 s 的条件下得到的,看来与一些正长石的谱相似,但用较长延迟时间所得的谱图(图4b)中清楚地显现了钠长石相的化学位移为 $-96.6 \times 10^{-6}$ (T<sub>20</sub>)的峰存在,其它两个位置的钠长石的峰则可能由于 T<sub>2</sub>(横向延迟时间或自旋—自旋弛豫时间)比谱中显现的4个峰的 T<sub>2</sub>要小得多,故其谱线半高宽很大而它的强度又较弱,所以很难在同一谱中同时出现。Sherriff 等<sup>[10]</sup>指出较长的延迟时间可以获得更精确的核磁共振谱。Xiao 等<sup>[11]</sup>用钾离子交换 Amelia 钠长石获得钾长石后,又进行1~92天的高温(1093±3 °C)退火,并对退火后样品做了<sup>29</sup>Si 和<sup>27</sup>Al 核磁共振谱的研究认为,天然碱性长石<sup>29</sup>Si 和<sup>27</sup>Al MAS NMR 谱可能是探测局部 Al-Si 有序的有用工具。通过对五莲碱性长石研究后认为,一些具有亚微纹长石可能会显示出与某种结构态的正长石(太平正长石)很类似的谱,因而若用<sup>29</sup>Si MAS NMR 谱确定碱性长石 Al-Si 有序应十分谨慎,采谱必须用相对较长的延迟时间。

文中的部分核磁共振谱工作得到武汉物理所波谱和原子、分子物理试验室的资金资助。图4(a)由武汉物理所李丽云、杨年华等同志完成,图4(b)由南京大学物理系胡澄高级工程师完成,在此表示深切的感谢。

### 参 考 文 献

- Smith J V. Crystal structure and physical properties. In: Feldspar Minerals. Springer-Verlag, 1974.
- Kroll H, Ribbe P H. Lattice parameters, composition and Al, Si order in alkali feldspars. In: Feldspar Mineralogy. 2nd edi-

- tion, MSA, 1983, 2: 57~99.
- 3 Borg I Y, Smith D K. Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. The Geological Society of America, 1969. Inc. 674~679.
  - 4 Stewart D B, Wright T L. Al/Si order and symmetry of nature alkaline feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. Mineral. Crystallogr. Bull. Soc. Franc. .1997. 356~377.
  - 5 Tullis J. Elastic strain effects in coherent perthitic feldspars. Contrib. Mineral. Petrol. .1975.49:83~89.
  - 6 薛纪越,周玲棣,郭九皋,李丽云,李齐. 太平正长石的微结构与<sup>29</sup>Si NMR 谱研究. 科学通报, 1996.41 (13):1213~1216.
  - 7 Smith J V, Blackwell C S, Hovis G L. NMR of albite-microcline series. Nature, 1984. 309:140~142.
  - 8 Sipling P J, Yund R A. Experimental determination of the coherent solvs for sanidine-high albite. Am. Mineral, 1976, 61: 897~906.
  - 9 Lorimer G W, Champness P E. The origin of the phase distribution in two perthitic alkali feldspars. Phil. Mag., 1973, 28: 1391~1403.
  - 10 Sherriff B L, Hartman S. Solid-state high-resolution <sup>29</sup>Si NMR of feldspars: Al-Si disorder and the effects of paramagnetic centres. Canadian mineralogist., 1985, 23:205~212.
  - 11 Xiao Y H, Kirkpatrick R J, Hay R L, Kim Y J, Phillips B L. Investigation of Al, Si in K-feldspars using <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR. Mineralogical Magazine, 1995, 59:47~61.

## Microstructure of Alkali Ternary Feldspar from Wulian, Shandong

Cai Yuanfeng, Xue Jiyue

(Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210093)

Zhou Lingdi, Guo Jiugao

(Guangzhou institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, Guangdong, 510640)

Zhao Xiaoning

(Center of Materials Science, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210093)

### Abstract

TEM (transmission electron microscopy), EPMA (electron probe microanalysis), XRD (X-ray powder diffraction) and <sup>29</sup>Si MAS NMR (nuclear magnetic resonance) studies were carried out on alkali ternary feldspar (Or<sub>50.3</sub>Ab<sub>44.3</sub>An<sub>5.4</sub>) collected from the Wulian augite monzonite. This alkali feldspar is a coherent exsolution intergrowth of orthoclase and albite. There is no microstructure within the orthoclase. The albite lamellae all show periodical albite-twinning. The periodicity of the albite-twinning is equal to 10.4 nm (about 8 *b*<sub>0</sub>). The average width of albite lamellae is 39 nm (*n*=40), and the widest is 100 nm, and the narrowest is 15 nm. The <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum of this ternary feldspar shows four peaks in  $-95.7 \times 10^{-6}$ ,  $-96.6 \times 10^{-6}$ ,  $-97.8 \times 10^{-6}$  and  $-100.7 \times 10^{-6}$  when the delay time is 30 s, of which the  $-95.7 \times 10^{-6}$ ,  $-97.8 \times 10^{-6}$  and  $-100.7 \times 10^{-6}$  peaks are in correspondence with the K-feldspar peaks and the  $-96.6 \times 10^{-6}$  peak in correspondence with the albite peak. There will be only three peaks in the NMR spectrum if the delay time is decreased to 5 s. The formation mechanism of this feldspar is discussed and its cooling model is given.

**Key words:** ternary feldspar; microstructure; TEM; Wulian, Shandong

### 作者简介

蔡元峰,男,1971年10月生。南京大学在读硕士研究生。通讯作者:薛纪越;通讯地址:210093,南京大学地球科学系。