

的腊麦组均是碎屑岩,这种地层叠置和处于狭窄的陆内裂谷中有利于碎屑岩液化。兰坪—思茅裂谷带是多震带^[6],有产生砂体液化所必备的循环力。液化的砂流沿构造薄弱带(沱江断裂)迁移而产生喷(砂)流。

参考文献

- [1]覃功炯等.金顶铅锌矿床的成矿模式和找矿预测.云南地质,1990,10(2):145~190.
- [2]施加辛等.兰坪金顶铅锌矿床的岩矿特征和成因.云南地质,1983,2(3):179~194.
- [3]赵兴元.云南金顶铅锌矿床的成因研究.地球科学,1989,14(5):521~530.
- [4]王京彬、李朝阳.金顶超大型矿床 REE 地球化学研究.地球化学,1991(4):359~365.
- [5]高广立.金顶铅锌矿区硬石膏矿的形成时代及涉及的问题.云南地质,1991,10(2):191~206.
- [6]罗君烈.滇西特提斯造山带的演化及基本特征.云南地质,1990,9(4):247~290.

论尖晶石族矿物结构的转变

张 德 陈升平

(中国地质大学,武汉 430074)

关键词 尖晶石族、相转变、矿物结构

尖晶石族矿物结构的特征是:氧离子作立方最紧密堆积、阳离子占据八分之一的四面体空隙和二分之一八面体空隙。若将四面体位置叫做 A 位、八面体位置称作 B 位,其化学计量通式应为 AB_2O_4 。所有尖晶石族矿物都含有两种不同的阳离子,至少是两种价态的同种阳离子,其比例是 2:1,根据含量较多的那种阳离子的分布,尖晶石结构又被划分为正尖晶石型和反尖晶石型,若较多的那种阳离子全部分布在八面体位置,则称之为正尖晶石型;若其平均分布在四面体位置和八面体位置,则称之为反尖晶石型。实际上,大多数端元组分尤其是固溶体,并不绝对具这种理想化的结构,而是呈过渡状态。尖晶石型结构的对称属立方晶系,空间群为 $O_h^3-Fd3m(\frac{4}{3}, \frac{2}{3})$,但是,在温度、压力、扬-特勒效应、阳离子空位、阳离子分布的有序-无序等因素的影响下,尖晶石族矿物的晶体结构将发生转变。

镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)在常温常压条件下为完全的正尖晶石型结构,Mg、Al 完全有序地分别占据四面体和八面体位置,但在高温下,Mg、Al 在这两种位置间的分布出现无序化,其平衡式为 $Mg_{tet} + Al_{oct} \rightleftharpoons Mg_{oct} + Al_{tet}$,随着温度的增高,平衡向右进行。Wood 等^[1]利用核磁共振对高温下淬火样品的研究表明:Al 离子在四面体位置中的占位分数(或反尖晶石型结构的比例) x ,从 700℃时的 0.21 增加到 900℃时的 0.39,晶体化学式变为: $(Mg_{0.61}Al_{0.39})[Mg_{0.39}Al_{1.61}]O_4$;温度升高(1050~1600℃)产生的反尖晶石程度同 900℃时的一样,即在高温下,Mg、Al 在 A、B 位间的无序是有限的,达不到随机分布(此时 $x=2/3$)。无序化后,尖晶石的空间群不变,只是晶胞参数 a 从 700℃时的 0.80834nm 增大到 900℃时的 0.80855nm。

磁铁矿(Fe_3O_4)在室温下为完全的反尖晶石型结构,结构式为 $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$,四面体位全被 Fe^{3+} 占据,八面体位中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 完全随机分布,穆斯堡尔谱研究证明八面体位Fe的有效电价为2.5。但在高温条件下, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在四面体位和八面体位发生无序化,晶体结构式变为 $(\text{Fe}_x^{2+}, \text{Fe}_{2-x}^{3+})[\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4$,阳离子在两个位置上的分配关系为 $\text{Fe}_x^{2+} + \text{Fe}_{2-x}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}_{2-x}^{2+} + \text{Fe}_x^{3+}$,分配的平衡常数 $K = x^2 / (1-x)(2-x)$ 。Wu等^[2]根据从居里温度(585℃)到熔融温度(1550℃)测得的数据求出平衡常数与温度的关系为 $K = 2770/T - 1.61$,当温度达到1450℃时, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在四面体位和八面体位间随机分布,其时的结构式为 $(\text{Fe}_{1/3}^{2+}\text{Fe}_{2/3}^{3+})[\text{Fe}_{2/3}^{2+}\text{Fe}_{1/3}^{3+}]\text{O}_4$ 。冷却时则出现相反的情况,将磁铁矿晶体冷却到119K时,发生一级相转变,八面体位置中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 由随机分布转为完全有序分布(八面体位 β 型1:1有序),有序的规律是在尖晶石型结构(001)面上八面体位的 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 行列交替分布 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,这种有序也称菲尔维有序。晶体的对称由立方转变为斜方,其空间群为 $D_{2d}^7 - \text{Imma}$, $a_0 = 0.5912\text{nm}$, $b_0 = 0.5945\text{nm}$, $c_0 = 0.8388\text{nm}$, a 和 b 轴相当于立方晶胞的 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 。将晶体冷却到10K时,izumi等^[3]用三维中子衍射数据分析获得磁铁矿的 c 轴与 a 轴并不垂直,属单斜对称,空间群为Cc,晶胞的大小相对于立方晶胞为 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$,单斜晶胞有32个分子单位,晶胞参数为 $a_M = 1.1868\text{nm}$, $b_M = 1.1851\text{nm}$, $c_M = 1.6752\text{nm}$, $\beta = 90.20^\circ$, $V_M = 2.3562\text{nm}^3$,相对密度为 5.221g/cm^3 。当磁铁矿发生低温相转变时,其物理性质发生突变,即由金属性变为绝缘性、电导率急剧下降为零、热容出现峰值、磁各向同性变为各向异性。

钛镁晶石(qandilite, MgTiO_4)具立方反尖晶石型结构,在753K下退火一个月转变为四方晶体,空间群为 $P4_122$ 。四方结构由立方结构的微弱畸变而成,沿 a 轴有小的扩张、沿 c 轴有弱的收缩,晶格畸变 $(c-a)/a = 0.42\%$ 。晶格中存在有两种性质不同的八面体位置,Mg和Ti在它们之间呈显著的有序分布(但不是完全的),在平行 a 轴方向,富Mg的阳离子行列与富Ti的阳离子行列交替分布。每个四面体和6个八面体共棱相邻,1个富Ti的八面体和4个富Mg的、2个富Ti的八面体共棱相连^[4]。

扬-特勒效应对尖晶石型结构的影响较大,其结果是晶体由立方对称降低为四方对称。黑锰矿(MnMn_2O_4)、锌锰矿(ZnMn_2O_4)的晶体结构为畸变的正尖晶石结构,属四方晶系,空间群为 $D_{2d}^7 - I4_1/\text{amd}$,这是由于八面体配位 Mn^{3+} 的扬-特勒效应引起的。当温度增加时,这种效应的作用消失,晶格由四方对称转变为立方对称,黑锰矿在1160℃由四方相转变为立方相,锌锰矿的转变温度为1025℃。

铜磁铁矿(CuFe_2O_4),从高温下急冷形成的晶体具立方尖晶石型结构,而从730℃以下冷却的晶体则为四方的 MnMn_2O_4 型结构^[5]。这是由于八面体位置Cu离子扬-特勒效应产生的畸变。冷却得愈慢(急冷温度愈低)阳离子愈接近完全的反尖晶石型排列。伴随着八面位置上扬-特勒Cu离子的增加,晶格畸变值 $(c-a)/a$ 将增大,急冷温度为800℃时,反尖晶石型占0.8, $(c-a)/a = 0\%$;为400℃时,反尖晶石型占0.9, $(c-a)/a = 5.2\%$ 。当从四方晶体向立方晶体转化时,初始磁化率与饱和磁化率增加,磁化强度也增加。铬铁矿(FeCr_2O_4)具立方正尖晶石型结构,当晶体被冷却到135K时,由于扬-特勒效应的作用,转变为四方结构,且 $a = 0.846\text{nm}$, $c = 0.821\text{nm}$ 。钛铁晶石(Fe_2TiO_4)具立方反尖晶石型结构,当冷却到115K时,发生晶格畸变,这种畸变也是四配位 Fe^{2+} 的扬-特勒效应所致。

尖晶石结构中,当低价阳离子被高价态阳离子代替时,由于电荷增加,阳离子数相应减少,

产生阳离子空位-缺席构造。最典型的例子是磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$),其结构可以看成是磁铁矿结构中八面体位的 Fe^{2+} 完全被 Fe^{3+} 所代替: $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$, 就有 1/3 原先被 Fe^{2+} 所占据的八面体位置成为空位,其晶体化学式应写成 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{\frac{2}{3}}\square_{\frac{1}{3}}]\text{O}_4$, 其中 \square 表示空位。X 射线衍射和电子衍射研究表明,磁赤铁矿的空位可形成有序分布,也可随机分布。当空位有序分布时,结构的对称性降低,磁赤铁矿的晶胞相当于三个磁铁矿晶胞迭置而成的四方大晶胞,空间群为 $\text{C}_2^2\text{-P4}_1$, $a=0.8330\text{nm}$, $c=2.4990\text{nm}$, $z=32$, 空位分布在由四次螺旋轴决定的位置^[6], Greaves 认为^[7], 空间群为 $\text{D}_4^1\text{-P4}_12_12$, $a=0.83396\text{nm}$, $c=2.4996\text{nm}$; 当空位在八面体位中随机分布时,空间群仍为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 。Collyer 等用电子探针、X 射线衍射、穆斯堡尔谱等方法研究了取自南非比勒陀利亚的天然钛-磁赤铁矿单晶体^[8], 其晶体化学式为 $(\text{Fe}_{0.96}^{\frac{3}{2}}\square_{0.04})[\text{Fe}_{0.23}^{\frac{3}{2}}\text{Fe}_{0.99}^{\frac{3}{2}}\text{Ti}_{0.42}^{\frac{3}{2}}\square_{0.37}]\text{O}_4$, 表明在四面体位和八面体位都有空位,但以八面体位为主,晶体具立方原始格子,空间群为 $\text{P4}_3\bar{3}2$ 或 $\text{P4}_1\bar{3}2$, $a=0.8341\text{nm}$ 。

压力的作用也会使尖晶石型结构发生转变。镁尖晶石(MgAl_2O_4)在大约 1000°C 和高于 15GPa 时转变为方镁石和刚玉两个新相,大于 25GPa 的高压下出现 $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 相^[9], 该相具斜方晶胞, $a=0.8507\text{nm}$, $b=0.274\text{nm}$, $c=0.9407\text{nm}$, $z=4$ 。摩尔体积为 33.01nm^3 , 与方镁石、刚玉混合相的摩尔体积相比降低了 10.3% , 相对密度为 $4.19\text{g}/\text{cm}^3$ 。室温下,压力高于 25GPa 时,磁铁矿转变为高压相,新相为单斜晶系, $a=0.422\text{nm}$, $b=0.543\text{nm}$, $c=0.560\text{nm}$, $\beta=106^\circ$, $z=2$, 相对密度为 $6.24\text{g}/\text{cm}^3$, 在新相中氧仍作紧密堆积,但比立方或六方紧密堆积复杂,所有的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都进入了八面体位置^[10]。在高温高压下,钛铁晶石(Fe_2TiO_4)转变为钛铁矿和方铁矿两相,转变的相平衡压力 $P(\text{GPa})=1.1+0.0025T(^\circ\text{C})$, 大约在 830°C 和 3.6GPa 时开始转变^[11]。黑锰矿(MnMn_2O_4)在 10GPa 和 900°C 时转变为 CaMn_2O_4 型结构,由四方晶体转变为斜方晶体, Mn^{2+} 的配位数由 4 变为 8, 摩尔体积降低 8.9% ^[12]。

综上所述,温度增高,使尖晶石族矿物中阳离子的活性增强,其分布出现无序化,无论是正尖晶石型还是反尖晶石型,都有向随机分布转变的趋势,但不同的矿物转变的程度不一,温度的增高使晶胞参数增大、对称性也增高;而温度降低,则有序化增强,扬-特勒效应的影响显著,导致结构畸变或结构型的改变,对称性降低。尖晶石族矿物阳离子的有序-无序,有两种基本类型:整个晶格中四面体位—八面体位间的有序-无序和亚晶格(如八面体位)内的有序-无序;前者不影响晶体的结构型式,而后者则产生晶格转变;扬-特勒效应使八面体或四面体发生畸变,并使其沿某一轴拉伸或压缩,最终导致由原先的立方对称转变为四方对称;在压力作用下,尖晶石族矿物发生相转变、阳离子配位数增加,并使结构更加紧密、对称性降低。

尖晶石矿物结构的转变,不仅反映了形成时的外界环境,也改变了矿物晶体的物理性能。因此,对尖晶石族矿物结构的深入研究,不仅有地学意义,而且在材料科学方面也有着重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Wood BJ, Kirkpatrick RJ and Montez B. Order-disorder phenomena in MgAl_2O_4 spinel. *Am Mineral*, 1968, 71(7~8): 995-1006.
 [2] Wu CC and Mason C. Thermopower measurement of cation distribution in magnetite. *JAm Ceram Soc*, 1981, 64(9): 520~522.
 [3] Iizumi M, Koetzle TF, Shirane G, Chikazumi S, Matsui M and Todo S. Structure of magnetite (Fe_3O_4) below the verwey transition

- temperature. Acta Crystallogr, 1982, B38(8): 2121~2133.
- [4] Wechsler BA and Von Dreele RB. Structure of Mg_2TiO_4 , Mg_2TiO_3 and $MgTi_2O_5$ by Time-of-Flight neutron powder diffraction. Acta Crystallogr, 1989, B45(6): 542~549.
- [5] Ohnishi H and Teranishi T. Crystal distortion in copper ferrite-chromite series. J phys Soc Japan, 1961, 16(1): 35~43.
- [6] Van Oosterhout GW and Rooijmans CJM. A new superstructure in gamma-ferric oxide. Nature, 1958, 181(4601): 44.
- [7] Greaves CA. Powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma-Fe_2O_3$. J Solid State Chem. 1983, 49(3): 325~333.
- [8] Collyer S, Grimes NW, Vaughan DJ and Longworth G. Studies of the crystal structure and crystal chemistry of titanomaghemite. Am Mineral, 1988, 73(1~2): 153~160.
- [9] Liu LG. New high-pressure phase of spinel earth. Earth Planet Sci Lett, 1978, 41(4): 398~404.
- [10] Mao HK, Takahashi T, Bassett WA, Kinsland GA and Merrill L. Isothermal compression of magnetite to 300kbar and pressure induced phase transformation. J Geophys Res, 1974, 79(8): 1165~1170.
- [11] Akimoto S and Syono Y. High pressure decomposition of somettanite spinel. J chem phys, 1967, 47(5): 1813~1817.
- [12] Reid AF and Ringwood AE. Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , $CaAl_2O_4$, and $ZrSiO_4$. Earth Planet Sci Lett, 1969, 6(3): 205~208.

渤海有孔虫同位素古温度初探*

王兆荣

(中国科技大学七系, 合肥 230026)

关键词 渤海、有孔虫、同位素古温度

60年代以前,对第四纪古气候的研究是利用动植物的迁移和植物的孢子花粉、古微体化石以及动植物化石等的分析而知。60年代以来,由于深海钻探的进展,利用氧同位素的分析,对第四纪气候的冷暖旋回及气温升降幅度,取得了很多的数据。在大陆与海洋的第四纪古气候的比较与研究方面也取得了进展。我国不少学者根据近海岩心有孔虫种属的变化、迁移情况,确定我国东部沿海的海浸、海退的变化^[1~3]。

本文根据渤海岩心中的有孔虫氧同位素资料分析,获得了渤海5万年以来古温度变化规律和海平面变化趋势,得出了海平面的变化与有孔虫的氧同位素变化有关的结论。本文研究的样品采自渤海南岸的羊口盐场,地理位置是北纬 $N37^{\circ}10'$,东经 $E119^{\circ}$,岩心长51m。

莱州湾位于渤海南部,湾口面向北北东,呈半圆形镶嵌于黄海现代三角洲和胶东半岛之间。莱州湾滨海平原主要由西部临青—惠民断陷带、南部昌潍断陷带和东部沂沭断裂北段组成。这些断裂和断陷盆地起始于中生代,发育在新生代,构成了滨海平原和莱州湾海盆的轮廓。韩有松等^[3]认为,本地区发育有3个海相地层。每层的沉积厚度不一,羊口属于第3海相层。沉积物主要由灰色、黑灰色、灰黄色泥质粉砂、细砂、贝壳砂层组成,并含有丰富的海相生物化石,如有孔虫、牡蛎、海相介形虫、海胆刺等。本文研究的有孔虫为嗜温轮转虫属。

* 中国科学院青年基金资助项目