

Identificació d'intercreixements submicroscòpics de pigeonita de baixa temperatura en salita

Salvador GALÍ i Carles AYORA

Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona

SUMMARY

Pigeonitic submicroscopic laminar (100) intergrowths, less than 1 μm thin, in a salite of composition $\text{En}_{34}\text{Wo}_{48}\text{Fe}_{18}$ have been identified by electron microscopy and electron diffraction techniques. The parameters of the pigeonitic intergrowth were obtained from calibrated electron diffraction patterns, by comparing the X-ray refined parameters of salite with those given by the electron diffraction patterns.

We discuss the nucleation and growth mechanism of pigeonitic lamellae, and the thermal history of the whole rock, on the basis of these data and the images obtained by electron microscopy.

INTRODUCCIÓ

L'estudi dels intercreixements, també anomenats exsolucions o precipitats, en minerals, dona una informació valuosa sobre la història tèrmica de les roques. En la interpretació del significat de les exsolucions en piroxens és clàssic el treball de Poldevaart i Hess (1951).

La pigeonita pot formarse, bé directament a partir de magmes basàltics pobres en Ca, bé per exsolució en augites, al disminuir la temperatura, ja que es redueix la quantitat de Fe^{++} i Mg^{++} que pot ésser acomodada en l'estructura. Una posterior disminució de la temperatura ha de conduir, en condicions d'estabilitat, a la inversió de la pigeonita a hiperstena.

En els darrers anys, aquest tipus d'estudi compta amb la utilització de la microscòpia electrònica de transmissió (T.E.M.) que permet l'obtenció d'imatges i la corresponent difracció electrònica.

En aquest treball presentem un estudi sobre la identificació de làmines (100) de pigeonita de baixa temperatura en salita de una granulita piroxènica i discutim alguns aspectes referits al mecanisme de nucleació, creixement i estabilitat. S'ha utilitzat bàsicament la T.E.M.

PART EXPERIMENTAL

La salita va ésser extreta de una granulita de gra mitjà, entre bàsica i ultrabàsica, provinent de les roques precàmbriques del sud oest de Sri Lanka (Jayawardena i Carswell, 1976). En la taula I donem l'anàlisi modal de una única làmina prima i a la taula II les anàlisis químiques dels principals minerals constituents de la roca.

Les anàlisis dels minerals han estat dutes a terme per microsonda electrònica Geoscan-MK-II. Les condicions

TAULA I

Anàlisi modal de la làmina prima utilitzada

Quars: 0; Feldespat potàssic: 1; Plagiòclasi: 34; Amfibol: 16; Clinopiroxè: 31; Ortopiroxè: 8; Granat: 8; Opac: 2.

analítiques han estat les següents: 15 kv; 40 nA; temps de comptatge: 5 períodes de 10 segons; patrons i radiació mesurada: CaSiO_3 ($\text{SiK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$), $\text{AlNaSi}_2\text{O}_6$ ($\text{AlK}\alpha$, $\text{NaK}\alpha$), KAlSi_3O_8 ($\text{KK}\alpha$), TiO_2 ($\text{TiK}\alpha$), MgO ($\text{MgK}\alpha$), Fe ($\text{FeK}\alpha$), MnSiO_3 ($\text{MnK}\alpha$); programa de correcció ZAF de intensitats per Dr. A. Peckett (no publicat).

Les anàlisis de la taula II han estat realitzades prèvia comprovació de l'homogeneïtat dels grans analitzats. L'anàlisi 1 corresponent al clinopiroxè, és la mitjana de quatre anàlisis corresponents a la vora i al centre de dos grans. L'anàlisi 2 (ortopiroxè) és la mitjana de dues anàlisis en el centre i vora d'un gra.

Varem extreure de la làmina prima un cristall de salita d'uns 3 mm de diàmetre, amb secció aproximadament normal a [010], adherint-lo a un disquet de coure de 3 mm de diàmetre. La mostra va ésser sotmesa a bombardeig iònic (Paulus i Reverchon, 1961) fins a adquirir el gruix adequat.

Totes les imatges varen ésser obtingudes amb un microscopi Philips EM 300, equipat amb portamostres goniomètric de doble inclinació (double tilt), treballant a 100 kV.

TAULA II. - Anàlisis químiques dels silicats

	1	2	3	4	5
SiO_2	50.29	52.70	43.29	38.04	55.85
TiO_2	0.36	n.d.	2.26	n.d.	n.d.
Al_2O_3	3.54	1.67	12.57	20.59	27.10
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	10.93	27.39	16.85	27.68	n.d.
MnO	0.21	0.39	0.20	1.26	n.d.
MgO	11.32	16.84	9.93	4.86	n.d.
CaO	23.02	0.53	11.77	6.32	9.18
Na_2O	0.66	n.a.	1.76	n.d.	6.04
K_2O	n.d.	n.a.	0.58	n.d.	0.11
TOTAL	100.33	92.52	98.79	98.75	98.28

n.a. = no analitzat

n.d. = no detectat

1. Clinopiroxè, salita $\text{En}_{34}\text{Wo}_{48}\text{Fe}_{18}$

2. Ortopiroxè, hiperstena

3. Amfibol, hornblenda. Hi manca l'anàlisi de H_2O^+ , H_2O^- i F.

4. Granat

5. Plagiòclasi, andesina.

Finalment, per calibrar la constant de la cambra de difracció electrònica, $L\lambda$, vàrem obtenir un diagrama Debye-Scherrer de la salita per afinar llurs paràmetres per mínims quadrats. Els valors obtinguts són: a : 9.764 Å, b : 8.932 Å, c : 5.258 Å, β : 105.47°, que corresponen a una salita més pobre en ferro que la resultant de les anàlisis ($En_{38}Wo_{48}Fe_{14}$), (Deer *et al.*, 1961).

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Les figures 1 i 2 mostren els plans [010] i [011] de l'espai recíproc obtinguts en un àrea incloent la matriu i el precipitat. Les taques més intenses corresponen a la matriu i les restants al precipitat. S'observa que aquest no presenta les extincions corresponents a la xarxa C, i per tant pertany al grup $P2_1/c$. Els paràmetres a , c i β del precipitat s'han obtingut del diagrama [010], figura 1, i el b del [011], figura 2, calibrantlos amb els de la salita. Hem obtingut:

$$a_{\text{pig}}: 9.75 \text{ \AA}, b_{\text{pig}}: 9.0 \text{ \AA}, c_{\text{pig}}: 5.23 \text{ \AA}, \beta_{\text{pig}}: 109^\circ$$

que corresponen als valors de la pigeonita. A l'hora de comparar aquests paràmetres amb els de la bibliografia s'ha

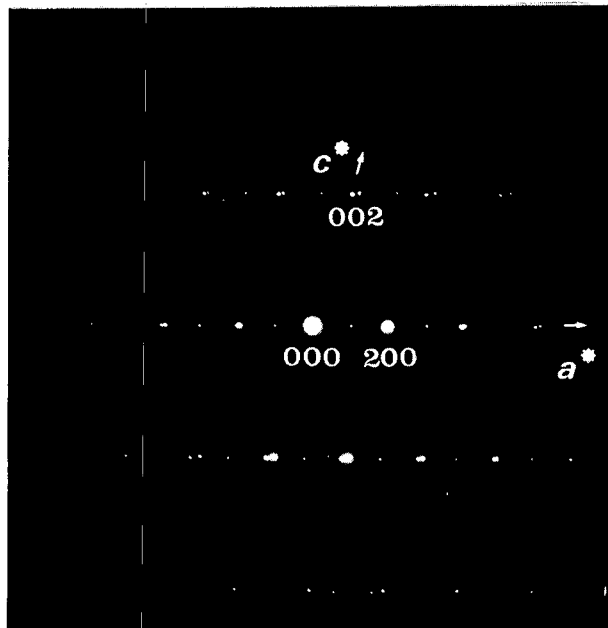


Fig. 1. Espectre de difracció d'electrons obtingut amb la direcció [010] paral·lela al feix electrònic. L'àrea que difracta inclou la matriu i el precipitat. S'observen les reflexions de tipus (h0l) de ambdós cristalls.

de tenir present, però, que l'intercreixement està sotmès a una deformació elàstica que modifica aquests valors. La composició de la pigeonita estimada a partir d'aquests paràmetres és $En_{35.55}Wo_{0.10}Fe_{40.60}$. La composició obtinguda en les anàlisis per microsonda representa un valor intermedi als valors estimats per a la salita i la pigeonita, però molt més pròxims a la primera.

La diferència de l'angle β entre matriu i precipitat $\delta\beta = 2.5^\circ$, indica que s'assolí l'equilibri entre les dues fases (Papike *et al.*, 1971).

La figura 3 és l'imatge obtinguda amb la reflexió (111). Les làmines d'exsolució A i B són paral·leles a (100). En l'ampliació obtinguda amb (002), figura 4, s'observen: a) la

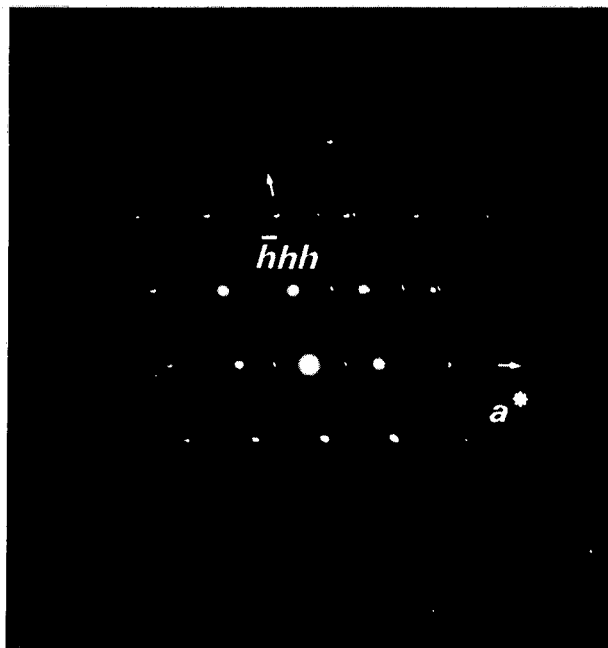


Fig. 2. Espectre de difracció obtingut amb la direcció [011] paral·lela al feix, corresponent a la mateixa àrea que la figura 1.

netedat de la interfase segons (100) que indica un alt grau de coherència entre el precipitat i la matriu; b) l'absència de contrastos significatius, excepte el graó (ledge) en la interfase, senyalat amb la fletxa gran, i que indica el mecanisme de creixement de la làmina (Kohlstedt i Vander Sande, 1976); c) la làmina B, molt més prima, que pot indicar una nucleació diferent. En imatges obtingudes amb reflexions (200) tampoc no s'ha observat cap contrast, ni en la matriu ni en la làmina. Els mecanismes de formació de precipitats descrits fins ara són la descomposició generalitzada (spinodal decomposition), la nucleació homogènia i la nucleació heterogènia. Podem descartar completament el primer mecanisme ja que ni les imatges ni els diagrames de difracció en mostren



Fig. 3. Imatge obtinguda amb la reflexió (111), (camp fosc). Les làmines A i B són paral·leles a (100).

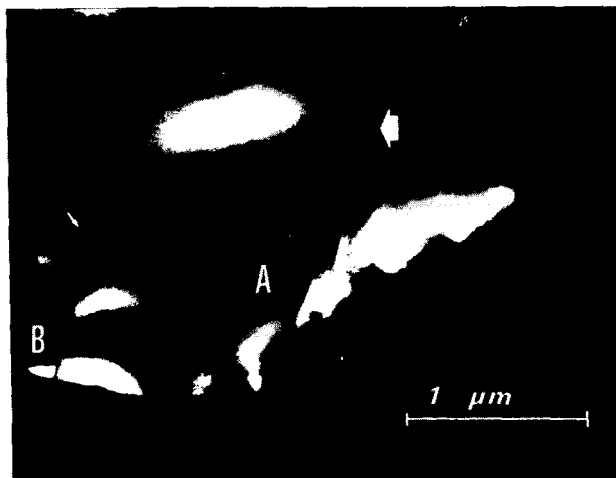


Fig. 4. Ampliació de la figura anterior, però obtinguda amb la reflexió (002). La fletxa gran indica un graó de creixement, i la petita l'origen de la làmina B.

cap indicatiu. El mecanisme més probable ha estat la nucleació heterogènia en vores de grà i en defectes intergranulars (fig. 4 A i B respectivament). Aquest mecanisme és el que més s'adiu amb un refredament molt lent de la roca d'acord amb les seves característiques mineralògiques i texturals. (Champness i Lorimer, 1975). Quant a l'absència de precipitats paral·lels a (001) contrasta amb les observacions realitzades per nombrosos autors que mostren un desenvolupament més important d'aquests precipitats. S'ha demostrat (Morimoto i Tokonami, 1969) que l'energia deguda a la deformació elàstica, conseqüència de l'exsolució coherent d'augita en pigeonita, és mínima per làmines paral·leles a (001). No obstant, aquesta conclusió només és vàlida en el cas de una roca sotmesa a pressió hidrostàtica, i l'existència d'una compressió unidireccional podria afavorir la nucleació i creixement predominants de intercreixements (100).

Finalment cal constatar que no s'ha produït la transició pigeonita-hiperstena, restant el primer mineral com a forma metaestable. L'elevada coherència entre les dues fases, així com, potser, un refredament més ràpid a partir d'una temperatura superior a la de transició poden explicar la permanència metaestable del precipitat.

CONCLUSIONS

Els precipitats observats s'han identificat clarament com a pigeonita $P2_1/c$ (pigeonita de baixa temperatura).

El mecanisme de nucleació predominant ha estat la nucleació heterogènia en vora de grà, i, potser, subsidiàriament, en defectes intergranulars tals com dislocacions. Un mecanisme de creixement observat és per desplaçament de graons (ledges).

L'absència de precipitats (001) pot ésser deguda a una compressió uniaxial, de la qual n'hi han indicis en la textura de la roca. Caldria però un estudi estadístic per a comprovar aquesta afirmació.

La permanència metaestable de la pigeonita és deguda a factors cinètics. La història tèrmica pot interpretar-se en termes d'un refredament lent al principi, fins a assolir l'equilibre entre les dues fases, i un refredament posterior més ràpid.

AGRAÏMENTS

A E.J.W. Whittaker, professor de Mineralogia al Departament de Geologia i Mineralogia de la Universitat d'Oxford, que ens facilità l'accés a l'instrumental i a la col·lecció de roques del seu Departament. Al British Council i als seus representants a Barcelona que varen arranjar un estatge d'estudi a la Universitat d'Oxford. Al Departament de Ciències Geològiques de la Universitat de Durham, on vàrem realitzar les anàlisis per microsonda electrònica.

BIBLIOGRAFIA

- CHAMPNESS, P. E. i LORIMER, G. W., 1976: «Exsolution in Silicates» en H. R. Wenk, ed. *Electron Microscopy in Mineralogy*, pp. 174-204, Berlin, Springer-Verlag.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1963: *Rock Forming Minerals, Chain Silicates*, pp. 111. Londres, Ed. Longmans.
- JAYAWARDENA (D. E. de S.), CARSWELL, D. A., 1976: «The geochemistry of "charnokites" and their constituent ferromagnesian minerals from the Precambrian of south-east Sri Lanka (Ceylon)». *Min. Mag.*, 40: 541-554.
- KOHLSTEDT, D. L. i VANDER SANDE, J. B., 1976: «On the Detailed Structure of Ledges in an Augite-enstatite Interface» en H. R. Wenk, ed. *Electron Microscopy in Mineralogy*, pp. 234-237, Berlin, Springer-Verlag.
- MORIMOTO, M. i TOKONAMI, M., 1969: «Oriented exsolution of augite in pigeonite». *Am. Min.*, 54: 1101-1117.
- PAPIKE, J. J., BENCE, A. E., BROWN, G. E., PREWITT, C. T., WU, C. H., 1971: «Apollo 12 clinopyroxenes: exsolution and epitaxy». *Earth Planet. Sci. Letters*, 10: 307-315.
- PAULUS, M. i REVERCHON, F., 1974: «Dispositif de bombardement ionique pour préparations micrographiques». *J. Phys. Radium* 22: 103-107 A.
- POLDEVAART, A. i HESS, H. H., 1951: «Pyroxenes in the crystallisation of basaltic magmas. *J. Geol.* 59: 472-489.

Rebut, 9 de juny 1981