

PHASENÜBERGÄNGE IN MINERALEN: DAS BEISPIEL PYROXENE

G. J. Redhammer^{1,2}

¹Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Austria

²Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Germany

Pyroxene, Amphibole und Glimmer gehören zu den wesentlichen Bestandteilen in der Erdkruste, im oberen Mantel und in Meteoriten [1]. Die detaillierte Kenntnis der Kristallstrukturen und deren Verhalten als Funktion von Temperatur und Druck ist deshalb von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis des Erdinneren. Drei Typen von Pyroxenen können unterschieden werden: Orthopyroxene, Klinopyroxene und Protopyroxene. Vor allem die Klinopyroxene zeigen eine Vielzahl von Phasenübergängen als Funktion von Druck und/oder Temperatur. Am Beispiel von Modellsystemen werden die verschiedenen möglichen Arten von Phasentransformationen näher diskutiert. Dabei werden neben den Ergebnissen aus Untersuchungen mittels Einkristall-Diffraktion auch solche vorgestellt, die mit spektroskopischen Methoden (Raman, Infrarot) erzielt wurden.

(1) Klinopyroxene mit geringen Gehalten an Natrium und/oder Calcium wie die Vertreter der Mischreihe Klinoenstatit - Klinoferrosilit (MgSiO_3 - FeSiO_3), Pigeonit ($(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$) oder Kanoit ($\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$) zeigen bei Normalbedingungen die Raumgruppe $P2_1/c$. Mit steigender Temperatur durchlaufen diese Pyroxene displazive Phasenübergänge, die mit einem Wechsel von der Raumgruppe $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ einhergehen. Gut beschrieben ist dieser Phasenübergang im System $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ [2, 3, 4].

(2) Auch durch Druckerhöhung kann ein $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ Übergang erzwungen werden. Die Stabilität dieser $C2/c$ Phase (HP- $C2/c$) unter den Druckbedingungen des oberen Mantels wurde im Detail an den Zusammensetzungen MgSiO_3 (Enstatit) und FeSiO_3 (Ferrosilit) unter anderem von ANGEL und Mitarbeitern [5, 6] untersucht. In beiden Verbindungen ist der Phasenübergang 1. Ordnung, reversibel und displaziv im Charakter, der Übergangsdruck ist allerdings mit 1.7 GPa in FeSiO_3 und 6.5 GPa in MgSiO_3 sehr unterschiedlich. Der Einbau von Fe^{2+} stabilisiert dabei die $C2/c$ Hochdruck-Modifikation. Ähnliche $P2_1/c \Rightarrow \text{HP-}C2/c$ Phasenübergänge konnten auch noch in den Verbindungen $\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CrMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{MnMnSi}_2\text{O}_6$ gefunden werden [7]. Dabei zeigt sich, dass nicht alleine die effektiven Radien der M1 und M2 Kationen die Übergangstemperaturen/-drücke kontrollieren, sondern dass Klinopyroxene mit Übergangselement - Ionen zusätzliche Stabilisierungsenergien aus Kristallfeld- Effekten erhalten. Ein Vergleich zwischen der Hochtemperatur HT- $C2/c$ und der Hochdruck HP- $C2/c$ Form offenbart, dass diese zwei unterschiedliche Phasen darstellen, die sich u.a. in der Knickung der Tetraederketten unterscheiden.

(3) Unter den Alkali - Klinopyroxenen sind vor allem die $\text{LiMeSi}_2\text{O}_6$ Verbindungen von besonderer Bedeutung. Diese weisen bei Normaldruck alle oberhalb 100°C $C2/c$ -Symmetrie auf. Jene Vertreter, bei denen die M1 Position mit Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} oder Sc^{3+} besetzt ist, zeigen zu tiefen Temperaturen hin einen $\text{HT-}C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Phasenübergang [8, 9], der jenen in den $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Klinopyroxenen sehr ähnlich ist. Am Beispiel dieser Substanzgruppe können die topologischen Änderungen, die mit der Transformation von der $P2_1/c$ -Tiefemperatur in die $C2/c$ -Hochtemperaturform einhergehen, im Detail besprochen werden. Die wichtigsten strukturellen Änderungen sind die Existenz von zwei unterschiedlich geknickten Tetraederketten und die Reduktion der Koordination von Li^+ von 6-fach auf 5-fach. Wird die M1 Position von sehr großen (In^{3+}) oder sehr kleinen (Al^{3+}) Kationen besetzt, kann zu tiefen Temperaturen hin kein Phasenübergang beobachtet werden. Diese Substanzen zeigen bei Untersuchungen als Funktion der Temperatur immer $C2/c$ - Symmetrie. Wie Untersuchungen von REDHAMMER ET AL. [10] gezeigt haben, verschiebt sich die Übergangstemperatur von $P2_1/c$ nach $C2/c$ in der Verbindung $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ durch Ersatz von Li^+ durch Na^+ rasch unter 80 K. Dies weist darauf hin, dass die Natur des M2 Kations einen Einfluss auf die Übergangstemperatur zeigt.

(4) Durch eine Erhöhung des Druckes können auch bei den Vertretern der Li-Pyroxene Phasenübergänge induziert werden. Von besonderer Bedeutung ist hier die Verbindung ZnSiO_3 , bei der bei 1.92 GPa Druck ein $C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Phasenübergang beobachtet wird [11], der in seiner Charakteristik den $C2/c \Rightarrow P2_1/c$ Übergängen bei tiefen Temperaturen und Atmosphärendruck sehr ähnlich ist. Das besondere an ZnSiO_3 allerdings ist, dass bei höheren Drucken (4.9 GPa), ähnlich den $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Pyroxenen, ein $P2_1/c \Rightarrow C2/c$ Phasenübergang stattfindet, wobei diese $C2/c$ -Struktur ungleich jener bei Raumtemperatur ist. Eine ähnliche Abfolge von Phasentransformationen existiert auch in den Verbindungen $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ und $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$, während z.B. $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ bis zu Drucken von 13.5 GPa keine Änderung der Symmetrie zeigt (B. Downs, G.J. Redhammer, erste unveröffentlichte Ergebnisse).

(5) Neben der bislang beschriebenen $\text{HT-}C2/c \Rightarrow P2_1/c \Rightarrow \text{HP-}C2/c$ Abfolge konnte jüngst für die Verbindung $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ eine Phasentransformation beschrieben werden, in der die $\text{HT-}C2/c$ ohne Zwischenstufen direkt in die trikline Raumgruppe P-1 fällt [12].

(6) Es existieren aber nicht nur kristallographische Phasenübergänge innerhalb der Gruppe der Pyroxene. Verbindungen mit Übergangselement-Kationen wie $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ oder $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ zeigen bei tiefen Temperaturen Übergänge in magnetisch geordnete Zustände, die im Rahmen des Vortrags ebenfalls kurz behandelt werden sollen.

References

- [1] YANG, H. & PREWITT, C. T. (2000): Chain and Layer Silicates at High Temperatures and Pressures. - Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 41, 211-255, Mineralogical Society of America.
- [2] IISHI, K. & KITAYAMA, K. (1995): Stability of high-clinoenstatite. - N. Jb. Mineral. Mh., 65-74.
- [3] SUENO, S., KIMATA, M. & PREWITT, C. W. (1984): The crystal structure of high-clinoferrrosilite. - American Mineralogist, 69, 264-269.

- [4] ARLT, T. & ARMBRUSTER, T. (1997): The temperature dependent phase transition in the clinopyroxene kanoite $\text{MnMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. - *European Journal of Mineralogy*, 9, 953-964.
- [5] ANGEL, R. J., CHOPELAS, A. & ROSS, N. L. (1992): Stability of high-density clinoenstatite at upper-mantle pressures. - *Nature*, 358, 322-324.
- [6] HUGH-JONES, D., WOODLAND, A. & ANGEL, R. (1994): The structure of high-pressure $C2/c$ ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure $C2/c$ pyroxenes. - *American Mineralogist*, 79, 1032-1041.
- [7] ARLT, T., ANGEL, R. J., MILETICH, R., ARMBRUSTER, T. & PETERS, T. (1998): High-pressure $P2_1/c$ - $C2/c$ phase transition in clinopyroxenes: Influence of cation size and electronic structure. - *American Mineralogist*, 83, 1176-1181.
- [8] REDHAMMER, G. J., ROTH, G., PAULUS, W., ANDRE, G., LOTTERMOSER, W., AMTHAUER, G., TREUTMANN, W. & KOPPELHUBER-BITSCHNAU (2001): The crystal and magnetic structure of Li-Aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature dependent study. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 337-346.
- [9] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2003): The temperature dependent $C2/c \rightarrow P2_1/c$ phase transition in $\text{Li-Me}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes with $\text{Me}^{3+} = \text{Ga, Cr, V, Fe, Sc and In}$. - *Zeitschrift für Kristallographie* (under review).
- [10] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2002): Structural variations in the aegirine solid-solution series $(\text{Na,Li})\text{FeSi}_2\text{O}_6$ at 298 K and 80 K. - *Zeitschrift für Kristallographie*, 217, 63-72.
- [11] ARLT, T. & ANGEL, R. J. (2000): Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: Spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3 . - *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 719-731.
- [12] REDHAMMER, G. J., ROTH, G. & OHASHI, H. (2003): Single crystal structure refinement of $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxene at low temperatures ($100\text{K} < T < 298\text{K}$). - *Acta Crystallographica B*, (under review).