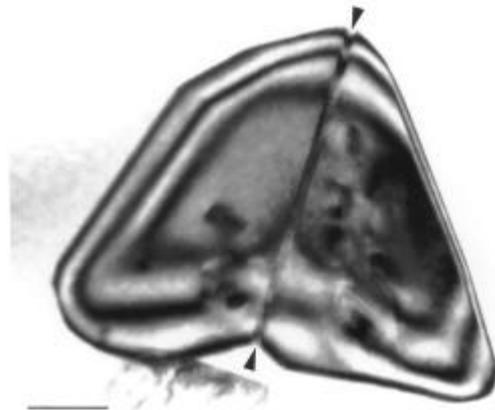


## 超高壓變質帶中毫微米「 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態 $\text{TiO}_2$ 」的發現

東華大學材料科學與工程系 黃士龍  
 中山大學材料科學與工程研究所 沈博彥  
 經濟部中央地質調查所 朱倣祖  
 中央研究院地球科學研究所 俞震甫

過去十五年間，變質岩石學家最重要的成就，無疑的是在原屬大陸地殼的變質岩石中，發現柯石英 (coesite) 與微米鑽石 (microdiamond)。這些柯石英與微米鑽石，通常包裹於化學性質穩定，抗改變能力強的礦物如：石榴子石(garnet)、鋯石(zircon)、與斜輝石 (clinopyroxene)中。柯石英與微米鑽石的發現，代表這些於歐亞大陸與非洲山脈發現的變質岩，如榴輝岩(eclogite)、大理岩(marble)、與片麻岩(gneiss)等，是來自至少一百公里深的地底，受過三萬個大氣壓以上的變質壓力(傳統認知的大陸地殼最高變質壓力僅約一萬個大氣壓)。因此含柯石英與微米鑽石岩石的發現開啟了所謂超高壓變質帶的研究領域，也引起與板塊運動相關的一些革命性思考如：低密度的大陸地殼如何沉降至地涵深度、並如何返回地殼表面？大陸地殼沉降的最終深度為何？除了柯石英與微米鑽石外，還有那一些礦物學、地球化學上的超高壓變質指標[1]？在此研究中，我們使用解析電子顯微鏡，於德捷邊境、原屬大陸地殼的酸性片麻岩中(德國 H.J. Massonne 教授提供)，首次發現毫微米級具  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  結構、屬斜方晶系的二氧化鈦高壓相，證明大陸地殼確曾下沉至一百三十公里深度以上(甚或至兩百公里深度以上)，再伺機浮升於地表[2]。

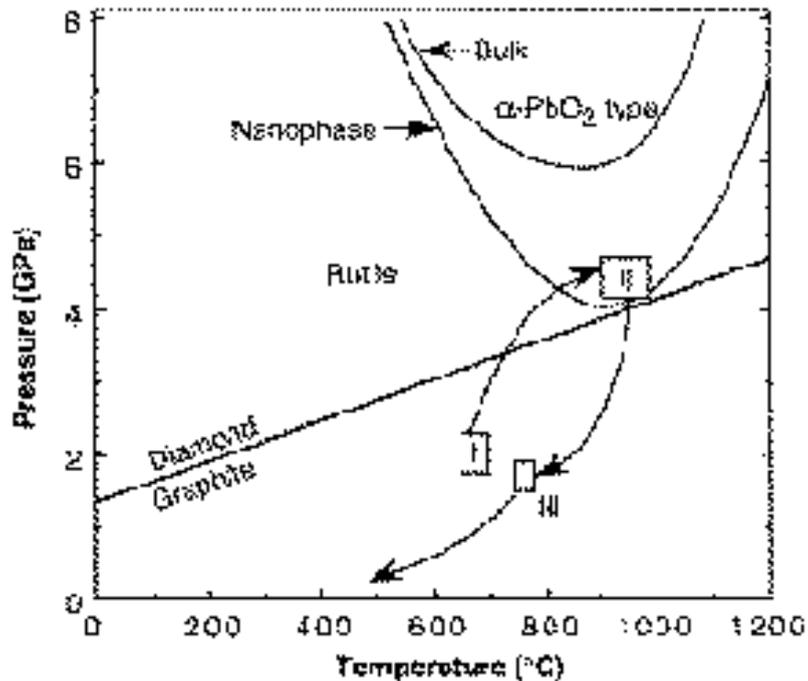
圖一是解析電子顯微鏡之明視野圖，顯示石榴子石中蝴蝶狀的二氧化鈦包裹體，其中兩邊葉片為具尋常金紅石結構之雙晶，以(011)雙晶面相隔，金紅石的特性 {110} 晶癖面外形也清晰可見。夾在蝴蝶狀葉片中間約八毫微米厚的身軀，則為自然界首次發現，具  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  結構的二氧化鈦高壓相；它夾於金紅石雙晶中，且受石榴子石寄主保護，才得以保存於地殼中。鑑定此毫微米級二氧化鈦高壓相，主要依據選區電子繞射分析；其繞射圖形、面間距、晶帶軸夾角、結構因子(systematic absences)、空間陣、精緻化晶格常數等，皆與高壓、或衝擊實驗所合成的  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 一致。此外，



圖一 解析電子顯微鏡明視野圖，顯示石榴子石中蝴蝶狀的二氧化鈦包裹體，其中兩邊葉片為具尋常金紅石結構之雙晶，以(011)雙晶面相隔，而夾在蝴蝶狀葉片中間約八毫微米厚的身軀(箭頭標示)，則為自然界首次發現，具  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  結構的二氧化鈦高壓相。比例尺為五十毫微米[2]。

能散 X 射線分析亦顯示，此毫微米相的化學成分為純的二氧化鈦。經過長時間電子束照射，此毫微米相逐漸相變回金紅石結構，這也說明它的確是二氧化鈦的介穩態高壓相[2]。

依據最新的金紅石/ $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 相圖(圖二)，在 800 -1000 範圍，金紅石/ $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 相變的最小壓力約為 6 GPa；但對毫微米級(~10nm)二氧化鈦而言，此壓力則降至約 4 GPa[3]。這結果顯示，本實驗所觀察、原屬大陸地殼的酸性片麻岩，至少曾經下沉超過一百三十公里深，承受四萬個大氣壓，才能產生  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 。但是，此  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 非球狀晶形，其三維尺寸也並非全在毫微米範圍，且與金紅石形成低能量契合界面，因此毫微米效應對相平衡的影響不易評估。此外， $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ 相夾於金紅石雙晶中的情形，也可能是由次微米級的  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態



圖二 最新的金紅石/ $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$  相圖顯示，本實驗觀察之酸性片麻岩依據共存礦物相所推定的三個變質階段中[4]，第二個變質階段落在毫微米級  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$  的穩定範圍內[2]。

$\text{TiO}_2$ ，在減壓過程中相變不完全而形成。果真如此，則此片麻岩應曾下沉至超過兩百公里深度，以形成次微米級的  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$ ；此亦為目前記錄的大陸地殼下沉最大深度。

此毫微米級  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$  的發現，背後有兩項重要意義：一者， $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 態  $\text{TiO}_2$  是比鑽石更須高壓穩定的礦物，而其同質異形體，即具金紅石結構，屬正方晶系之  $\text{TiO}_2$ ，則為變質岩常見的礦物，兩者溫度與壓力的界線呈 V 字形；因此，這一同質異形相變化，是超高壓變質帶中，相當適用的地質溫度壓力計；再者，少量之毫微米級礦物顆粒，無法以偏光顯微鏡，電子微探儀，拉曼光譜，及 X-光繞射等工具鑑定；以解析式電子顯微鏡解決這個問題，勢將開啟全球超高壓變質帶中，搜尋毫微米級各種高壓礦物的新頁。事實上，這項研究起源於台灣大南澳片岩次微米級藍晶石（kyanite）與十字石（staurolite）的搜尋。這兩種礦物是一般變質岩壓力及溫度的重要指標，因為量太少，且躲藏在鐵鋁榴石中（almandine），遲至近日，才由同組人員，在中

山大學貴儀中心王良珠協助之下，以成份分析及電子繞射確認，因而釐清臺灣中央山脈，一段被忽略，約 660 -690 及九千大氣壓力的高溫高壓歷史。這個研究領域介於礦物物理、岩石學、地球化學與材料科學之間，而研究過程，就像悠遊山林，有聞無聲之際，發現了太古有趣的東西，莫逆於心，相視而笑。

#### 參考文獻

1. J. G. Liou, S. Maruyama and W. G. Ernest, *Science*, **276**, 48 (1997).
2. S. L. Hwang, P. Shen, H. T. Chu and T. F. Yui, *Science*, **288**, 321 (2000).
3. J. S. Olsen, L. Gerward and J. Z. Jiang, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 229 (1999).
4. H. J. Massonne, in: J. J. Gurney, J. L. Gurney, M. D. Pascoe and S. H. Richardson (Eds.), *Proc. 7th Int. Kimberlite Conf.*, Univ. Cape Town, South Africa, P. H. Nixon Volume, **2**, 533 (1998).