

国家自然科学基金资助项目
中国地质大学科研出版基金资助出版

钙-铈氟碳酸盐矿物 的透射电镜研究

吴秀玲 孟大维 著

中国地质大学出版社

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF CALCIUM—CERIUM FLUOROCARBONATE MINERALS

WU XIULING MENG DAWEI

CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES PRESS

ISBN 7-5625-1494-1



9 787562 514947 >



责任编辑: 方 菊
封面设计: 田剑云

定价: 30.00元

国家自然科学基金资助项目
中国地质大学科研出版基金资助出版

钙-铈氟碳酸盐矿物的 透射电镜研究

吴秀玲 孟大维 著

中国地质大学出版社

内 容 简 介

本书的重点是运用电子衍射和高分辨电子显微技术等现代测试方法,深入系统地研究钙-铈氟碳酸盐矿物微结构及超微结构特征及其变化规律。全书共分十章编写。第一~四章是基础,主要介绍了现代测试技术的基本原理、分析方法及其应用以及该系列矿物的晶体结构特征等。第五~九章是全书的主体,系统地介绍了该系列矿物中新发现的24种新规则混层矿物、34种新多型、3种微双晶结构、不同矿物间及不同多型体间的共晶格取向连生结构、反相畴及调制结构以及堆垛层错和晶格畸变等晶体缺陷现象。第十章系统地总结了本项工作的研究成果,并进行了详细分类,探讨了该系列矿物中新发现的超微结构信息的结晶环境及形成机制等。

本书内容丰富,资料详实,数据可靠,是矿物学、矿物物理学、固体物理学、材料科学、成因矿物学、岩石学及构造地质学等跨学科交叉研究的新成果。可供从事上述专业的科学研究人员、大专院校的师生及电镜工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

钙-铈氟碳酸盐矿物的透射电镜研究/吴秀玲,孟大维著. —武汉:中国地质大学出版社,2000.4

ISBN 7-5625-1494-1

I. 钙…

Ⅱ. ①吴…②孟…

Ⅲ. 钙-铈氟碳酸盐矿物-电子衍射分析

IV. P575

钙-铈氟碳酸盐矿物的透射电镜研究

吴秀玲 孟大维 著

责任编辑:方 莉

责任校对:杨 霖

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路31号)

邮编:430074

电话:(027)87482760 传真:87481537

E-mail:cho@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

开本:787毫米×1092毫米 1/16

字数:260千字 印张:10.125

版次:2000年4月第1版

印次:2000年4月第1次印刷

印刷:中国地质大学印刷厂

印数:1—300册

ISBN 7-5625-1494-1/P·530

定价:30.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

序

近年来矿物学研究的主要兴趣可分为相对独立而又相互关联的两部分:(1)矿物是地质事件与过程的隐性记录,矿物研究对重构地质事件是潜在的有力工具;(2)矿物的晶体结构与晶体化学。本书所研究的钙-铈氟碳酸盐矿物系列不属于常见岩石的辉石、闪石、云母与长石等系列;钙-铈氟碳酸盐矿物虽然也是局部地区地质事件的产物,但对它的研究主要兴趣集中在矿物的结构与化学本身。在这一研究中,透射电子显微术是主要的技术,这符合矿物学研究的近代潮流。透射电子显微学的发展对矿物学研究自70年代起产生了重要的冲击。作为光学显微镜在空间分辨率方面的延伸,又作为X射线衍射在超出平均结构、探索长周期结构方面的拓展,加上能探测化学成分的X射线微区分析谱仪和电子能量损失谱仪的应用,使透射电子显微术的成像、衍射与成分分析能力在矿物学研究的发展中起了重要作用。另一方面,矿物学的研究也推动了透射电子显微学的发展。因为矿物不像金属、半导体那样,是密堆积结构,矿物有较大的单胞和较大尺度的缺陷,如交替生长、孪生、脱溶混层、相畴结构、调制结构等,适于用较高分辨的透射电子显微镜成像。例如,从70年代发展起来的高分辨电子显微术,就是首先在矿物研究中取得突破的。

钙-稀土氟碳酸盐矿物以复杂的交替生长混层结构著称。自50年代的X射线衍射研究钙-镧氟碳酸盐矿物开始,人们只是感觉到多种结构的混层存在,用“多晶体”来描述它。70年代用高分辨电镜观察确认了结构片层的存在,它们都共有[001]方向,不同结构片层的堆垛既有有序,也有无序的形式。因而也曾用“混层化合物”和“微顺序晶体”的术语来描述它们。这些进程表明,这类矿物结构变异多,最适于用分辨率高的透射电子显微镜进行研究。本书的两位作者(两位青年学者)利用电子衍射和高分辨电子显微像相结合的方法,对我国四川冕宁地区产出的钙-铈氟碳酸盐矿物系列的微结构特征及其变化规律进行了系统和深入的研究,多有发现,并从几方面给予诠释。本书是岩石学、矿物学、矿物物理学、构造地质学、成因矿物学与材料科学交叉研究的成果。本书的两位作者在这些方面的工作是值得称道的。

值得指出的是,本书作者既发挥本单位的学科优势,又充分利用了中国科学院固体原子像开放实验室等单位的有利条件。因此,本书的研究工作也是国内不同单位合作交流产生丰硕成果的体现。

有关稀土矿物微结构的研究具有我国丰产资源的强有力背景,同时新的表征技术,如电子散射通道效应增强化学分析技术用于测定元素有序占位、场发射电子光源提供的纳米级尺度综合分析方法、区分不同元素的原子像成像法、图像处理的计算机辅助技术等等正方兴未艾。它们为稀土矿物微结构的深入开展提供了新的机遇。衷心祝愿我国学者在这些领域取得更出色的成绩。

朱 静

1999年12月1日于清华园

前言

1927年, C. J. Davisson 和 L. H. Germer 的电子衍射实验不但证实了 de Broglie 关于电子与光一样具有波动性的假设, 同时也为电子衍射这一新学科开辟了道路, 为电子显微镜的诞生奠定了理论基础。1931年6月, E. Ruska 和 Knoll 在德国柏林工业大学研制成功了第一台透射电子显微镜(以下简称电镜)。电镜的问世对科学技术的发展产生了巨大的影响。目前, 电子显微学的理论、方法和技术已广泛地应用到物理学、化学、材料科学、生物学、医学、结晶学、矿物学、岩石学、矿床学和构造地质学等各个领域, 已成为人们认识物质微观结构的重要手段之一。

在地学领域, 电镜最先应用于粘土矿物的研究, 这主要是因为粘土矿物的晶粒非常细小($<2\mu\text{m}$), 用光学显微镜难以清楚地观察到它们的形体和结晶习性, 用 X 射线衍射方法对这种细小混合物的研究也有很大的局限。

自 70 年代起, 由于分析型电镜的发展和逐步完善, 可以从同一个区域获得形貌特征、结构细节和化学成分等多种信息, 不但能有效地确定和鉴别粘土矿物的种属, 还可测定其显微结构, 探测粘土矿物间的相互转化关系, 推断成因和地质环境。

由于衍射理论的引入和离子减薄制样技术的开发, 80 年代以来, 长石、辉石、闪石等造岩矿物的电镜研究取得了巨大的发展。

目前正蓬勃发展的矿物高分辨电子显微技术, 可直接观测晶体的结构, 揭示长程无序、短程有序以及多型结构的本质, 并给以最直观的证明。毫无疑问, 高分辨电子显微技术具有巨大的潜力和生命力, 是矿物电子显微技术的一个重要发展方向。

自从 M. V. Laue 发现 X 射线通过晶体时的衍射效应以来, X 射线分析一直是晶体结构研究的主要手段, 绝大多数矿物的晶体结构正是用这种方法测定的。但这种 X 射线晶体结构的测定是以假定所有的晶胞完全相同为前提的, 只能得到数千个单位晶胞的平均值, 对于晶体尺寸小, 内部结构复杂(存在混层和各种晶体缺陷等)的晶体结构研究, X 射线结构分析就有一定的困难。而电子波的波长短, 散射强(比 X 射线强 3 到 4 个数量级), 即使晶体尺寸小到纳米数量级, 仍能在电镜中观察, 并得到足够强度的电子衍射谱。另一方面, 虽然 X 射线衍射也能给出物质的原子尺度的结构信息, 但不能得到原子尺度的像, 电镜的特点之一是可以从像和衍射谱两方面在原子尺度上研究物质的结构, 从正空间(像)及倒空间(衍射谱)得出的结构信息相辅相成。此外, 电子在物质中的非弹性散射还会给出与组成元素相对应的特征 X 射线谱或 X 光子能谱及电子能量损失谱, 进行亚微米级的成分分析。由于这些优点, 电镜已成为研究矿物亚微米级, 甚至纳米级的晶体形貌、成分、晶体结构、晶体缺陷、双晶、出溶、相变以及晶体变形等最理想的工具。

我国稀土矿产资源丰富, 矿物蕴藏量居世界榜首。钙-铈氟碳酸盐矿物系列是稀土矿物的重要组成部分。该系列矿物微结构及超微结构特征及其变化规律的研究, 是矿物学领域能反映当代国际研究水平的前沿课题, 可为研究其结晶环境及成因机制提供重要信息和微观证据。目前国内外对该系列矿物的研究较少, 尤其对该系列矿物中的混层结构、多型性、微双晶结构、调制结构、堆垛层错等晶体缺陷及其与形成环境与演化历史之间关系的研究仍是空白。本研究

工作正是针对以上情况进行的,以钙-铈氟碳酸盐矿物微结构及超微结构特征及其地质成因联系为主要内容,将固体物理学、矿物物理学及材料科学的理论、方法和研究手段引入到矿物学、岩石学和构造地质学的研究中,利用X射线衍射、电子衍射和高分辨电子显微技术相结合的方法,在该类矿物的研究中观察到一系列前人未曾报道的新的显微结构和超微结构现象和特征,取得了突破性的进展。本次研究工作已形成系列文章,先后在英国、荷兰、日本以及国内多种刊物上报道,得到国内外同行专家的鼓励 and 关注。

本次工作的主要研究成果有:

(1)发现并研究了该类矿物混层结构中的14种 B_mS_n (B_2S 、 B_3S_2 、 B_4S_6 、 B_5S_4 、 $B_{24}S_{14}$ 、 $B_{19}S_{10}$ 、 B_5S_3 、 B_4S_2 、 B_3S_6 、 B_6S_4 、 $B_{13}S_8$ 、 $B_{13}S_{10}$ 、 $B_{18}S_{10}$ 和 B_6S_2)型新的规则混层矿物,并确定了其各自的晶体结构类型及晶体学参数等。

(2)发现并研究了 $B_{10}S_8-I$ 、 $B_{10}S_8-II$ 、 $B_{10}S_8-III$ 和 $B_{10}S_8-IV$ 、 B_8S_6-I 和 B_8S_6-II 、 $B_{10}S_6-I$ 和 $B_{10}S_6-II$ 、 B_7S_4-I 和 B_7S_4-II 十种不同于 B_mS_n 型的、新的规则混层矿物,确定了同一 B_mS_n 中具有不同结构特征的新规则混层矿物的结构类型及堆垛模式等。

(3)在氟碳钙铈矿(BS)晶体中发现了6种 nH ($4H$ 、 $8H$ 、 $10H$ 、 $12H$ 、 $14H$ 和 $16H$)型和6种 $3nR$ ($6R_2$ 、 $18R$ 、 $24R$ 、 $30R$ 、 $36R$ 和 $42R$)型——共12种——新的多型结构;发现了伦琴矿(BS_2)中的一种 $6R$ 新多型。用选区电子衍射(SAED)和高分辨电子显微(HREM)像确定了它们的晶胞及亚晶胞参数、晶体结构类型及可能的空间群等。

(4)在 B_mS_n 型规则混层矿物晶体中发现了 B_3S_2-1H 、 $2H$ 、 $3H$ 、 $3R$ 和 $12R$ 、 B_4S_2-1H 和 $3R$ 、 B_2S-2H_1 、 $2H_2$ 、 $4H$ 、 $12H$ 、 $6R$ 、 $12R$ 和 $24R$ 、 B_3S_2-1H 和 $3R$ 、 B_5S_4-1H 、 $3R$ 和 $6R$ 、 $B_{18}S_{10}-1H$ 和 $3R$ 共21种新的多型结构,并确定了它们的晶体结构参数、结构类型及其结构中各离子层和结构单元层的组合形式等。

(5)研究了氟碳钙铈矿(BS)及 B_2S 规则混层矿物中9种新的不同多型体间的共晶格取向连生结构,确定了其共晶格取向连生的形式,共晶格面网及共晶格取向等。

(6)发现了氟碳钙铈矿 $6R_1$ 和 $6R_2$ 及 B_2S 规则混层矿物 $6R$ 多型中的三种微双晶结构,确定了它们的双晶类型,讨论了其形成机制等。

(7)在氟碳铈矿(B)晶体的 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 和 $[02\bar{2}1]$ 晶带中,发现存在无公度调制结构,确定其调制波矢分别为 $q_1=1.5a^*+0.436c^*$ 和 $q_2=0.362a^*-0.724b^*+1.448c^*$ 。

(8)对上述超微结构信息进行了总结和分类,并探讨了形成环境及成因机制等。

本专著是在国家自然科学基金项目“钙稀土氟碳酸盐矿物的微结构及超微结构研究”(No. 49102019)、国家自然科学基金项目“大别非基性高压硬玉石英岩矿物超微构造的透射电镜研究”(No. 49872069)、中国科学院金属研究所固体原子像实验室开放研究基金项目“钙稀土氟碳酸盐矿物的高分辨电镜研究”和中国地质大学科研基金项目“稀土氟碳酸盐系列的矿物物理和谱学研究”等共同资助下,笔者和课题组同仁对该系列矿物多年研究成果的总结。书中所列大量的图、表和300余张透射电镜照片是笔者从长期工作积累的资料中精心挑选出来的一部分。

承蒙中国科学院院士、清华大学朱静教授为本书专门作序,作者深受鼓舞。

在课题研究期间和本书写作过程中,得到中国科学院院士、中国科学院物理研究所李方华教授;中国科学院院士、清华大学朱静教授;中国科学院院士、中国科学院金属研究所叶恒强教授;中国科学院院士、中国科学院地质研究所叶大年教授;俄罗斯科学院院士、中国科学院广州地球化学研究所谢先德教授和中国科学院地质研究所张培善教授的热情关怀和鼓励;中国地

质大学游振东、杨巍然、韩郁菁、王文魁、薛君治、赵爱醒、陈敬中等教授给予了大力支持和帮助；中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室李斗星教授及全室的各位老师多方面给予了支持和帮助；中国地质大学潘兆橹、杨光明教授参加了部分研究工作，提供了研究样品，并给予了多方面的指导。本书图件由中国地质大学绘图室徐晓琳同志完成。在此书出版之际，对指导和帮助过我们的领导和老师们表示衷心的感谢并致以崇高的敬意。

研究工作中还得到英国 Manchester 大学 P. E. Champness 教授和英国 R. Mason 博士的指导和帮助，特此致谢。

本书第三、五、六及八章由吴秀玲执笔，第一、四及九章由孟大维执笔，前言和第二、七、十章及参考文献由吴秀玲和孟大维共同执笔，最后由吴秀玲统编全书。

由于笔者学识和水平有限，书中错误和不当之处，敬请专家和读者指正。

目 录

第一章 引论	(1)
§ 1-1 钙稀土氟碳酸盐矿物研究的历史和现状	(1)
§ 1-2 研究内容及其意义	(2)
§ 1-3 样品制备及实验方法	(3)
第二章 电子衍射及其分析方法	(5)
§ 2-1 倒易点阵	(5)
§ 2-2 指数变换	(10)
§ 2-3 电子衍射原理	(13)
§ 2-4 明、暗场像成像技术	(18)
§ 2-5 电子衍射图的指数标定	(19)
第三章 高分辨电子显微技术及其在矿物学中的应用	(27)
§ 3-1 高分辨电子显微技术的特征	(27)
§ 3-2 成像原理及实验技术	(28)
§ 3-3 微晶结构和未知晶体结构	(30)
§ 3-4 长周期结构	(32)
§ 3-5 矿物变形结构的电镜研究	(35)
第四章 钙-铈氟碳酸盐矿物系列的晶体结构特征	(44)
§ 4-1 氟碳铈矿(B)	(44)
§ 4-2 氟碳钙铈矿(BS)	(47)
§ 4-3 伦琴矿(BS ₂)	(51)
第五章 氟碳铈矿/直氟碳钙铈矿(B/S)混层矿物的发现及其 TEM 研究	(55)
§ 5-1 混层矿物的类型及特点	(55)
§ 5-2 B ₃ S ₂ 型规则混层矿物	(56)
§ 5-3 新发现的 12 种 B _m S _n ($m \geq n$) 型规则混层矿物及其长周期结构的研究	(60)
§ 5-4 小结以及对 B _m S _n 型规则混层矿物长周期结构的某些认识	(71)
第六章 B _m S _n - I, II, …… ($m \geq n$) 型新规则混层矿物的微结构研究	(73)
§ 6-1 引言	(73)
§ 6-2 四种 B ₁₀ S ₈ 型新规则混层矿物的研究	(74)
§ 6-3 B ₈ S ₆ - I、B ₈ S ₆ - II 等六种新规则混层矿物的确定	(77)
§ 6-4 该类混层矿物结构类型的讨论及总结	(81)
第七章 氟碳钙铈矿的多型性	(85)
§ 7-1 引言	(85)
§ 7-2 氟碳钙铈矿(BS)-6R ₂ 新多型的结构特征	(85)

§ 7-3 氟碳钙铈矿(BS)中六种 nH 型新多型的确定	(90)
§ 7-4 氟碳钙铈矿(BS)中五种 $3nR$ 型新多型的确定	(92)
第八章 $B_mS_n(m \geq n)$ 型混层矿物中的多型结构	(104)
§ 8-1 B_3S_2 规则混层矿物中新多型的微结构研究	(104)
§ 8-2 伦琴矿及 B_2S 规则混层矿物中的八种新多型的发现及其确定	(106)
§ 8-3 B_4S_2 、 B_5S_2 、 B_5S_4 和 $B_{18}S_{10}$ 规则混层矿物中的新多型结构	(107)
§ 8-4 小结	(117)
第九章 钙-铈氟碳酸盐矿物中的晶畴结构类型	(118)
§ 9-1 不同多型体之间的共晶格取向连生结构	(118)
§ 9-2 不同矿物间的体衍交生结构	(128)
§ 9-3 微双晶畴结构的确定	(137)
§ 9-4 反相畴及调制结构的研究	(141)
§ 9-5 形成机制的探讨	(143)
第十章 结论	(145)
参考文献	(147)

第一章 引 论

§ 1-1 钙稀土氟碳酸盐矿物研究的历史和现状

众所周知,稀土氟碳酸盐有两大矿物系列,即钡稀土氟碳酸盐矿物系列和钙稀土氟碳酸盐矿物系列。前者为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ 和 BaCO_3 的复盐,后者为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ 和 CaCO_3 的复盐。前人对钡稀土氟碳酸盐矿物系列的研究较多,我国学者在钡系列的研究中取得了丰硕成果,其中绝大多数矿物种,如中华铈矿、氟碳铈钡矿和黄河矿等都首先发现于我国,使我国在该领域的研究水平当之无愧居世界领先地位。相比之下,我国对钙稀土氟碳酸盐矿物系列的研究则显得不足,是一个薄弱环节。

本系列矿物中已知的四个矿物种——氟碳钙铈矿、氟碳铈矿、直氟碳钙铈矿和伦琴矿分别发现于 1835、1838、1894 和 1953 年。国际上对该系列矿物的研究可分为三个阶段。

第 1 阶段以 Flink 和 I. Oftedal 为代表,1931 年以前,着重于晶体形貌、成分和光性的研究,并作了少量 X 射线衍射研究。推测建立了氟碳铈矿的晶体结构模型,以及直氟碳钙铈矿和氟碳钙铈矿六方亚晶胞 $a'c'$ 的可能结构模型(见表 1-1)。

第 2 阶段主要是 G. Donnay 和 J. D. H. Donnay(1953)的研究。他们收集了美国国家博物馆的钙稀土氟碳酸盐系列矿物样品,拍摄了 120 多张 X 射线旋转图、旋进图和华森堡图,给出了各矿物种的晶胞参数和空间群,系统研究了各矿物种间的体衍生关系,根据 X 射线衍射特点,推测并肯定了 I. Oftedal 提出的氟碳铈矿晶体结构模型,推测了氟碳铈矿和伦琴矿的部分原子坐标,伦琴矿就是当时用 X 射线单晶照相法发现的。建立了四个已知矿物种的晶体结构模式示意图(见表 1-1)。

第 3 阶段为 J. V. Landuyt 等(1975)用电子衍射和直接晶格像方法研究了比利时自然历史研究院所藏的南格陵兰样品,证实了 G. Donnay 和 J. D. H. Donnay 所建立各矿物种原子层沿 c 轴方向的堆垛形式,并在更小的尺度上揭示了该系列矿物体衍生现象的广泛存在,直观地再现了离子层或基层的有序-无序堆垛以及位错现象,并发现了三种称之为混层化合物(Mixed-Layer Compounds)的规则混层结构(B_3S_2 , B_3S_4 和 BS_4)。

我国钙稀土氟碳酸盐矿物的研究,最早体现于张培善和陶克捷(1986)的《白云鄂博矿物学》著作中,对白云鄂博矿区的氟碳铈矿和氟碳钙铈矿做了详细的基础矿物学工作,黄舜华(1986)对氟碳铈矿的形成条件进行了实验研究。樊汉节和李方华(1982)在用透射电镜研究钡稀土氟碳酸盐矿物时,发现有钙稀土氟碳酸盐的体衍生夹层。在此之后,吴秀玲等(1991、1992、1994)用电子衍射和晶格条纹像技术,研究了我国西南地区钙-铈氟碳酸盐矿物的微结构特征及变化规律,除确定有氟碳铈矿(B)、氟碳钙铈矿(BS)、伦琴矿(BS_2)和 B_3S_2 外,还新发现了一系列 B_mS_n 型规则混层矿物和 BS 中的新多型体,发现 BS 两种多型体的微双晶结构,发现一些不同矿物种间和同种矿物不同多型体间的共晶格取向连生现象等。在这一矿物学领域取得了重要突破,受到国内外矿物学界的关注和赞誉。王鲜华等(1991)用 X 射线单晶衍射方法对氟碳钙铈矿的晶体结构解析进行了探索,并研究了钙稀土氟碳酸盐矿物系列的晶体结构和晶体

表 1-1 钙稀土氟碳酸盐系列矿物的晶体结构和晶体化学主要特征

矿物名称	晶胞及亚晶胞参数(nm)	光学参数	颜色与光泽及解理	CeFCO ₃ : CaCO ₃	结构类型	结构层堆垛方式 ^①	晶体结构测定
氟碳钙铈矿 (BS) CaCe ₂ F ₂ [CO ₃] ₃ R3	$a=0.7176$ $c=8.417$ $a'=0.4143$ $c'=2.8057$ $c''=1.4028$ $c'''=0.4676$	一轴晶, 正光性 $N_e=1.7701\sim 1.765$ $N_o=1.6742\sim 1.670$	米黄、褐黄 玻璃光泽 油脂光泽 {0001} 不完全	2:1	六方 碳钙 石型 结构 Ca _x Ce _y — (CO ₃) _{x+y} F ₂ ($x<y$)	dedgfg/	推测 $a'c'$ 结构模型 (Oftedal, 1931b); 推测部分原子坐标 (Donnay, 1953)
氟碳铈矿 (B) CeFCO ₃ P6 ₂ c	$a=0.7135$ $c=0.9787$ $a'=0.4119$ $c''=0.4894$	一轴晶, 正光性 $N_e=1.8242\sim 1.817$ $N_o=1.7225\sim 1.716$	米黄、褐浅绿 玻璃光泽 油脂光泽 {0001} 不完全	1:0		de/.....	推测结构模型 (Oftedal, 1931a); 推测全部原子坐标 (Donnay, 1953)
直氟碳钙铈矿 (S) CaCeF[CO ₃] ₂ R3	$a=0.7107$ $c=5.472$ $a'=0.4103$ $c'=1.824$ $c''=0.912$ $c'''=0.456$	一轴晶, 正光性 $N_e=1.745\sim 1.744$ $N_o=1.662\sim 1.654$	黄、褐黄 玻璃光泽 油脂光泽 {0001} 不完全	1:1		dggfg/.....	推测六方 $a'c'$ 结构模型 (Oftedal, 1931b)
伦琴矿 (BS ₂) Ca ₂ Ce ₃ F ₃ [CO ₃] ₃ R3	$a=0.7131$ $c=6.941$ $a'=0.4117$ $c''=2.3137$ $c'''=0.4627$	一轴晶, 正光性 $N_e=1.756$ $N_o=1.662$	米黄、褐 玻璃光泽 油脂光泽 未见	3:2		dedgfg dgfg/.....	推测部分原子坐标 (Donnay, 1953)

注: 据 Donnay, 1953; Landuyt 等, 1975; 张培善等, 1998。

表中 d 为 Ce—F 离子层; e 为两个 Ce—F 层之间的 CO₃ 层; f 为 Ca 离子层; g 为 Ca 层与 Ce—F 层之间的 CO₃ 层。

化学特征。杨主明等(1992)用电子衍射方法也观察到了氟碳钙铈矿 3R、6R 和 4H 三种多型。

§ 1-2 研究内容及其意义

总体上看,我国钙稀土氟碳酸盐矿物系列的研究与钡稀土氟碳酸盐矿物系列的研究相比,在研究深度和广度上都还存在很大的差距。因而,提高对该系列矿物的研究程度并加大其研究力度是非常必要的。

由于组成该系列矿物的原子(Ce、Ca、F、O、C)轻重相差很大,表现为 X 射线衍射峰的强弱极其悬殊。F、O 和 C 原子的衍射能力非常弱,无法进行结构因子计算。又由于该系列矿物的晶胞较大,不同尺度的体衍生发育,原子层或基层堆垛的无序现象,成分错、层错、位错、共晶格取向连生和微双晶等复杂多样的晶体缺陷广泛分布,轻、重原子在晶体结构中以层间有序和间层有序分布所形成的不同级次的超结构和多型体以及众多规则和不规则长周期混层结构等,给 X 射线衍射结构分析带来了极大的困难。而在电子衍射情况下,轻原子的散射能力较 X 射线情况下大得多。因此,反映超结构的弱衍射点,在电子衍射谱中一般清晰可见,加之电子衍射有相当强的动力学衍射效应,会大大增强弱衍射斑点的相对强度。另一方面,电子衍射所需单晶试样较 X 射线单晶小得多。因此,适合电子衍射的理想单晶容易获得,尤其是对具有长周期的

混层矿物和多型体,确定其对称性、晶胞参数,并直接观察其复杂的微结构现象,电子衍射分析和高分辨电子显微技术方法具有明显的优越性。

基于以上思想,作者利用电子衍射分析和高分辨电子显微技术相结合的方法,研究了我国四川产出的钙-铈氟碳酸盐矿物系列的微结构和超微结构特征及其变化规律。研究内容主要包括以下几个方面:

(1)研究该系列矿物及混层矿物中原子或原子团的排列组合结构形式。

(2)研究该系列矿物中以不同组分结构单元层的有序堆垛组成的长周期混层结构,发现该系列矿物中形成的新规则混层矿物和新多型体。

(3)研究该系列矿物中结构单元层的无序堆垛和体衍交生等非均匀结构现象。

(4)研究同种矿物不同多型体间的共晶格取向连生以及该系列矿物在特定的结晶学方向(如 c 轴方向)发生堆垛层错现象、组排形式及其规律。

(5)研究该系列矿物中的微双晶、调制结构、反相畴、位错、层错及其他晶体缺陷现象,探讨该系列矿物微结构和缺陷组态与结晶环境(如温度、压力、介质等)、形成机制之间的关系等等。

通过本次工作,达到了预期目的,取得了较为满意的结果。揭示了本矿物系列中复杂微结构和超微结构现象,取得大量用 X 射线衍射和晶格像方法所得不到的信息,丰富并加深了我们对钙稀土氟碳酸盐矿物系列晶体结构和晶体化学的认识,也使本系列矿物的研究提高到一个新的层次,为钙稀土氟碳酸盐的现代矿物学研究提供了丰富的新资料。

§ 1-3 样品制备及实验方法

矿物样品为取自我国四川冕宁牦牛坪大型稀土矿床的氟碳铈矿、氟碳钙铈矿及其衍生多晶体。将供电镜观察用的矿物样品分别放入玛瑙乳钵中仔细研磨成细小的碎片,并加入少量分析纯乙醇,制成悬浮液体。为了更好地使这些小晶片充分分散开,将液体放入超声波振荡器中,振荡几分钟后取出,用吸管分别吸取少量液体,逐次滴在微栅支持膜上,待乙醇挥发完毕后,即可进行电镜观察。微栅支持膜上事先喷涂有一层金膜,以供电子衍射分析时校正相机常数($L\lambda$)用。

高分辨电镜观察是在中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室的 JEOL-2000EX II 型高分辨电镜上完成的。该电镜配有顶插式样品台,球差系数为 0.7mm,线分辨率为 0.102nm,点分辨率为 0.21nm,加速电压为 200kV,双倾式样品台的倾角范围为 $\pm 10^\circ$,放大倍数为 1.5 万~120 万。试样的大角度倾转电子衍射及部分晶格像观察在中国地质大学(武汉)测试中心透射电镜室的 Philips-CM12 型分析电镜上完成,侧插式样品台,球差系数为 2.0mm,线分辨率为 0.204nm,点分辨率为 0.34nm,加速电压为 120kV,双倾式样品台倾角范围为 $\pm 60^\circ$,放大倍数为 35 万~82 万。

为了便于分析,观察中尽可能采用对称入射电子束的方式观察并拍摄选区电子衍射图(SAEDP)和高分辨电子显微像(HREM)。由于样品对电子束的辐照损伤很敏感,故在观察中注意使用低束流照明,并使用图像增强器来协助观察。

由于氟碳钙铈矿与氟碳铈矿等其他含钙的铈氟碳酸盐矿物密切共生,即使是由 X 射线单晶衍射进行物相分析后仔细挑选出的氟碳钙铈矿单晶颗粒,研碎后在透射电镜下仍可观察到少量伴有其他含钙的铈氟碳酸盐矿物的碎晶片,这些矿物、规则混层矿物及多型体均有相同的亚结构,而它们的亚结构又具有相似电子衍射花样。

本工作对矿物晶体中三方和六方晶系的电子衍射斑点均采用 Miller-Bravais 指数标定, 即晶面指数为 (hkl) , 方向指数为 $[UVTW]$, Miller 指数 $[uvw]$ 与 Miller-Bravais 指数 $[UVTW]$ 的变换公式为: $U=(2u-v)/3, V=(2v-u)/3, T=-(u+v)/3, W=w$ 。

第二章 电子衍射及其分析方法

§ 2-1 倒易点阵

2-1-1 定义

若已知晶体点阵的单位矢量 a, b, c , 今定义一个新的点阵, 它的单位矢量为 a^*, b^*, c^* , 该点阵的方向矢量垂直于同名指数的晶体平面, 它的大小等于同名指数晶面间距的倒数, 该点阵称为倒易点阵。若将晶体点阵空间叫正空间, 则倒易点阵的空间叫倒易空间。

如图 2-1, 取一晶体单胞, 晶体点阵的单位矢量为 a, b 和 c , 相应点阵的六个参数是 a, b, c, α, β 和 γ 。而此晶体点阵的倒易点阵所具有的三个单位倒易矢量为 a^*, b^* 和 c^* 。相应倒易点阵的六个参数是 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ 和 γ^* 。根据倒易点阵的定义可求出 a^* 。其表达式为:

$$a^* = R_{100}^* = 1/d_{100} = 1/h_{100}$$

上式中的 h_{100} 为晶体平行六面体单胞中垂直于 (100) 面的高 OA 。设 OA 与 a 的夹角为 α_0 , 则以下两个同名基矢的标量积应有如下结果:

$$a^* \cdot a = a^* \cdot a \cdot \cos \alpha_0 = h_{100}/h_{100} = 1$$

同理, 倒易点阵基矢 a^*, b^* 和 c^* 有下列性质,

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (2-1)$$

上式说明正点阵与倒易点阵的同名基矢的点乘积等于 1。由 (2-1) 式可得倒易基矢长度为:

$$\left. \begin{aligned} a^* &= [\cos(\hat{a}, a^*)]^{-1} \\ b^* &= [\cos(\hat{b}, b^*)]^{-1} \\ c^* &= [\cos(\hat{c}, c^*)]^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (2-2)$$

从图 2-1 中可以看出正点阵与倒易点阵的异名基矢之间是相互垂直的, 即 $a^* \perp b, a^* \perp c$, 所以有下列关系式:

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (2-3)$$

上式说明正点阵与倒易点阵的异名基矢的点乘积等于零。

定义晶体正点阵的单位基矢 (a, b 和 c) 与倒易点阵的单位基矢 (a^*, b^* 和 c^*) 之间有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{V} \\ b^* &= \frac{c \times a}{V} \\ c^* &= \frac{a \times b}{V} \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

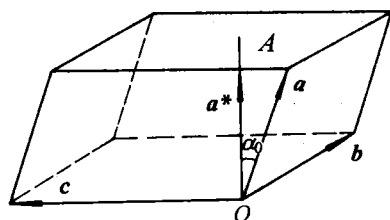


图 2-1 正点阵与倒易点阵和基矢量的相互关系

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{b^* \times c^*}{V^*} \\ b &= \frac{c^* \times a^*}{V^*} \\ c &= \frac{a^* \times b^*}{V^*} \end{aligned} \right\} \quad (2-5)$$

其中 V 和 V^* 分别是正点阵和倒易点阵单胞的体积。倒易基矢 a^* 在正点阵单胞基矢 b, c 构成的平面法线方向, 它的长度等于这个平面族的面间距的倒数。同理, b^* 与 c, a 构成的平面正交, c^* 与 a, b 构成的平面相交, 它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数。

正倒点阵单胞的体积 V 和 V^* 分别等于 a, b, c 和 a^*, b^*, c^* 的三重标量积。

$$V = a \cdot b \times c = b \cdot c \times a = c \cdot a \times b \quad (2-6)$$

$$V^* = a^* \cdot b^* \times c^* = b^* \cdot c^* \times a^* = c^* \cdot a^* \times b^* \quad (2-7)$$

分别以 a, b, c 乘(2-4)式两边即得出(2-1)和(2-3)的标量积关系。

由倒易基矢 a^*, b^*, c^* 组成的倒易矢量是

$$r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2-8)$$

它的端点是 hkl 倒易阵点。如 h, k, l 取遍所有整数值, 即构成一个无穷尽的倒易点阵, 正如在正空间中 $r_{uvw} = ua + vb + wc$ 的端点处的阵点构成的一个正点阵一样。正点阵与倒易点阵有完全对应的倒易关系。

下面来讨论一下正点阵、倒易点阵基矢之间的定量关系, 假设它们基矢的列矩阵间存在矩阵因子 $[M]$, 其关系式表示如下:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} \quad (2-9)$$

等式两边分别右乘以正点阵的行矩阵 $[a \ b \ c]$, 则有

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a \ b \ c] &= [M] \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} [a \ b \ c] \\ &= [M] \begin{bmatrix} a^* \cdot a & a^* \cdot b & a^* \cdot c \\ b^* \cdot a & b^* \cdot b & b^* \cdot c \\ c^* \cdot a & c^* \cdot b & c^* \cdot c \end{bmatrix} \end{aligned}$$

根据公式(2-1)、(2-3), 上述等式右边最后一个矩阵为单元矩阵, 对角线上的元素皆为 1, 其他均为 0。由此可见, 这种定义与(2-1)、(2-3)、(2-7)式给出的定义是一致的。不过, 它不受点阵维数的限制(即可扩展到任意维数)。因此由上式可以求出 $[M]$ 并表示如下:

$$\begin{aligned} [M] &= \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a \ b \ c] = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-10)$$

式中, α, β, γ 分别为晶体基轴 b 与 c, c 与 a 和 a 与 b 之间的夹角。

将等式(2-9)两边同时左点乘以 $[M]$ 的逆矩阵 $[M]^{-1}$ 。因为 $[M]^{-1} \cdot [M]$ 的点乘积等于单

元矩阵,则得到以下结果:

$$[M]^{-1} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix}$$

将等式两边同时右点乘以倒易点阵基矢的行矩阵 $[a^* \ b^* \ c^*]$,有

$$[M]^{-1} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a & a^* \cdot b & a^* \cdot c \\ b^* \cdot a & b^* \cdot b & b^* \cdot c \\ c^* \cdot a & c^* \cdot b & c^* \cdot c \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

并进一步解得:

$$[M]^{-1} = \frac{1}{A} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ca} & \frac{\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha}{cb} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix} \quad (2-12)$$

式中, $A = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$ 。

对于常用的七个晶系 $[M]$ 及 $[M]^{-1}$ 的矩阵表达式可以简化,如表 2-1 所示。

正空间和倒空间的相互关系见表 2-2。

表 2-1 不同晶系的坐标变换矩阵 $[M]$ 、 $[M]^{-1}$

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
三 斜	$\begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{T^2} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix}$
单 斜	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & accos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ accos\beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix}$
菱形 (三角)	$\begin{bmatrix} a^2 & a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha & a^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{a^2 S} \begin{bmatrix} \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \cos^2 \alpha - \cos \alpha \\ \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha \\ \cos^2 \alpha - \cos \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix}$
正 交	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$