

硅硼镁铝矿复杂(高次)孪晶的 微结构研究

吴秀玲 杨光明 潘兆橧 沈今川

(中国地质大学, 武汉)

关键词: 硅硼镁铝矿; 复杂(高次)孪晶; 微结构; 电子衍射

提 要: 本文用透射电子显微技术研究了硅硼镁铝矿的显微结构特征。研究表明: 该矿物发育复杂(高次)生长孪晶, 即(202)孪晶, (280)(202)二次孪晶, (041)(280)(202)三次孪晶和(443)四次孪晶。并阐明了矿物高次孪晶的相互结构关系。同时, 在TEM明场象中观察到了该矿物复杂孪晶对应的结晶形态。笔者还总结了低对称复杂孪晶显微结构的分析方法。

一、引 言

本文研究的硅硼镁铝矿(原名复合矿)是谭明金等^[1]人于1987年在黑龙江省鸡西三道沟砂线石矿床研究中发现的, 属罕见矿物。该矿物在薄片呈长柱状晶形, 断面似八边形, 理想化学式为 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_3\text{SiBO}_6$, X射线单晶衍射分析^[2]结果表明该矿物属正交晶系, 晶胞参数 $a=10.318(2)\text{\AA}$; $b=10.981(1)\text{\AA}$; $c=5.753(1)\text{\AA}$, 空间群为 $Pbnm$ 。在此基础上, 笔者用TEM对该矿物做了大量的电子衍射分析^[3], 其结果与X射线单晶衍射数据一致。

以往对许多金属材料及矿物中经常出现的孪晶(如: 简单接触孪晶、聚片孪晶、轮式孪晶等^[4-6])研究较多, 而对低对称矿物中复杂(高次)微孪晶研究甚少。笔者从电子衍射花样中首次发现硅硼镁铝矿存在(202)生长孪晶(照片1)^[3]及复杂孪晶。并采用选区电子衍射(SAED)技术与TEM明场(BF)技术相结合, 对该矿物复杂孪晶的微结构特征进行了研究。结果表明电子衍射分析与TEM明场分析十分吻合。

孪晶是自然界矿物中一种常见的晶体缺陷, 孪晶面作为一种面缺陷, 对于晶体生长机制的研究和成矿环境的预测颇有助益。

二、实验方法与分析程序

(一)实验方法

将少量矿物单晶颗粒, 在玛瑙乳钵中研成粉末, 注入丙酮或酒精溶液制成悬浮液, 取其一滴滴在有微孔碳支持膜的铜网上晾干, 先后用H-800型和CM12型分析电镜进行电子衍射和TEM观察, 拍摄晶体颗粒上不同方位的选区电子衍射图和TEM中心明场象, 所用加速电压分别为175kV和120kV(CM12)。

(二)分析程序

复杂孪晶的微结构分析是一个非常复杂的问题。笔者经大量的分析工作,总结出一套低对称复杂(高次)孪晶电子衍射谱和电子显微象分析方法。分析程序如下:

1. 复杂孪晶的电子衍射谱的指数标定

(1) 先标定基体电子衍射谱,计算出晶带轴指数 $[uvw]_M$,然后确定孪晶律及孪晶类型,按孪晶变换矩阵计算出与 $[uvw]_M$ 平行的 $[u,v,w]_L$ 孪晶的晶带轴指数^[6-7]。

(2) 绘制基体 $[uvw]_M$ 晶带和孪晶 $[u,v,w]_L$ 晶带的衍射斑点分布图,将斑点图按一定取向重叠在衍射谱上,使之与除基体以外的其余斑点吻合。

(3) 将晶粒上各迹线位置(若干个一次孪晶)的SAED花样按上述方法分别进行指标,并绘制斑点分布图。

(4) 将基体斑点与若干个一次孪晶斑点重叠在一起,使之与所拍摄的高次孪晶(各迹线交点处)的合成衍射斑点相吻合,推导出高次孪晶变换矩阵,然后进行指标并绘制斑点分布图。

2. 对复杂(高次)孪晶电子显微象进行分析

将复杂(高次)孪晶电子显微象与电子衍射花样分析结果相对比,验证电子衍射分析的正确性。

三、实验结果分析

孪晶电子衍射谱是薄晶体电子显微技术中一种常见的复杂电子衍射谱。标定孪晶电子衍射谱,首先要导出孪晶变换矩阵。在旋转孪晶关系中,如果孪晶面为(HKL),倒易空间点阵基矢标量积矩阵为 F^{-1} ,则二次轴旋转孪晶变换矩阵为^[6,8]:

$$[T] = - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} [H \ K \ L] F^{-1}}{[H \ K \ L] F^{-1} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}} \quad (1)$$

$$\text{对于正交晶系:} \quad F^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得:

$$[T] = - \frac{1}{\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}} \begin{pmatrix} \frac{H^2}{a^2} - \frac{K^2}{b^2} - \frac{L^2}{c^2} & \frac{2HK}{b^2} & \frac{2HL}{c^2} \\ \frac{2HK}{a^2} & \frac{K^2}{b^2} - \frac{H^2}{a^2} - \frac{L^2}{c^2} & \frac{2KL}{c^2} \\ \frac{2HL}{a^2} & \frac{2KL}{b^2} & \frac{L^2}{c^2} - \frac{H^2}{a^2} - \frac{K^2}{b^2} \end{pmatrix}$$

基体与孪晶间晶面指数和晶向指数变换公式⁽⁹⁻¹⁰⁾分别为:

$$\begin{pmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{pmatrix} = [T] \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \\ w_i \end{pmatrix} = [T]^T \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

其中 $[T]^T$ 为 $[T]$ 的转置矩阵。

(一) 复杂(高次)孪晶电子衍射分析

1. (202)一次孪晶、(280)(202)二次孪晶、(04I)(280)(202)三次孪晶和(443)四次孪晶 SAED 图分析

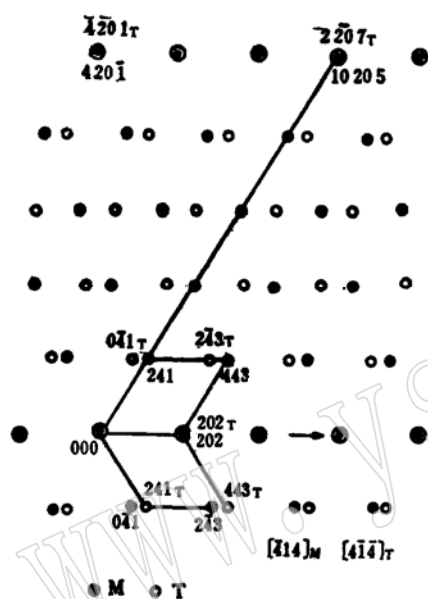


图 1 硅硼镁铝矿基体 $[414]_M$ 和一次孪晶的 $[414]_T$ 合成的电子衍射花样(对应照片2a)

Fig. 1. Composite electron diffraction pattern of $[414]_M$ and $[414]_T$ zones of grandidierite corresponding to photo 2a

面 $(280)_T$, 孪晶轴 $\parallel [280]_T$, 两套斑点在第0、15、30、……等层重合(图2)。照片2c是由(443)四次孪晶斑点与基体斑点合成的SAED图, 分析结果在基体(443)晶体学面上生长出四次孪晶, 两套斑点在第0、13、26、……等层重合(图4)。

图3是(443)四次孪晶斑点和(280)(202)二次孪晶斑点合成的电子衍射谱的指数标定。由图中斑点分布规律及指标后, 确定两者也成孪晶关系。这是对图2和图4 SAED 花样综合分析的结果, 这说明该矿物在 $[04I]_{TF}$ 方向(443)四次孪晶斑点与(280)(202)二次孪晶斑点重合(图4)。由此可见, 晶体在 $(04I)_{TF}$ 面上又形成了(04I)(280)(202)三次孪晶, 故在 $[04I]_{TF}$ 方向二次(TS)、三次(TT)和四次(TF)孪晶的三套斑点重合。计算结果(443)四次孪晶和(04I)(280)(202)三次孪晶斑点在第0、4、8、……等层重合。

高次孪晶变换矩阵是用几个一次孪晶的变换矩阵连乘得到的⁽⁶⁻⁷⁾。如果用 $[T]_{280/202}$ 和 $[T]_{04I/443}$ 两种孪晶变换矩阵分别对图3进行指标, 则发现结果完全相同, 显然 $[T]_{280/202}$ 和 $[T]_{04I/443}$ 是等价的。因此, 可以将(443)孪晶作为一次孪晶, (202)孪晶作为四次孪晶, 其复杂

通常在基体中生长一次孪晶, 在孪晶成核过程中还可能再产生新的孪晶, 它们与一次孪晶也成孪晶关系, 并且这个过程还可继续下去, 生长多次孪晶⁽³⁻⁵⁾。但这种复杂孪晶衍射谱具有一些新的特点。照片2a和图1为矿物基体和(202)孪晶的合成SAED花样及其指数标定。图中箭头所指分别为一次孪晶的孪晶轴方向和孪晶面方向。照片1中一次孪晶颗粒上的D处标记的“□”与照片3b的复杂孪晶颗粒上的D处标记“□”均为(202)孪晶的孪晶面位置, 且两者SAED图完全相同。分析结果表明: 孪晶面与孪晶轴相互垂直, 即面律孪晶。计算确定基体与(202)孪晶斑点在第0、5、10、……等层重合。

照片2b电子衍射图是由(202)孪晶和(280)(202)二次孪晶斑点构成, 经分析可知它们之间也成孪晶关系。这表明该矿物在(202)一次孪晶中的(280)_T面上又生长出二次孪晶, 孪晶

(高次)孪晶间的结构关系不变(表1)。

孪晶矩阵不但可以用来分析复杂(高次)孪晶电子衍射图,也可以用来分析高次孪晶的表面指数^[3]。图1—4中各次孪晶斑点指数是分别用 $[T]_{202}$ 、 $[T]_{280/202}$ (或 $[T]_{041/443}$)、 $[T]_{443}$ 来标定的,导出变换矩阵为:

$$[T]_{202} = \begin{pmatrix} -0.5253 & 0 & 1.5253 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0.4750 & 0 & 0.5253 \end{pmatrix} \quad [T]_{280/202} = \begin{pmatrix} 0.4559 & -0.4460 & -1.3237 \\ -0.2778 & -0.8678 & 0.8066 \\ -0.4750 & 0 & -0.5253 \end{pmatrix}$$

$$[T]_{041/443} = \begin{pmatrix} 0.4580 & -0.4786 & -1.3059 \\ -0.2614 & -0.8601 & 0.8523 \\ -0.4746 & -0.0135 & -0.5191 \end{pmatrix} \quad [T]_{443} = \begin{pmatrix} -0.4580 & 0.4786 & 1.3059 \\ 0.5420 & -0.5214 & 1.3059 \\ 0.4065 & 0.3589 & -0.0205 \end{pmatrix}$$

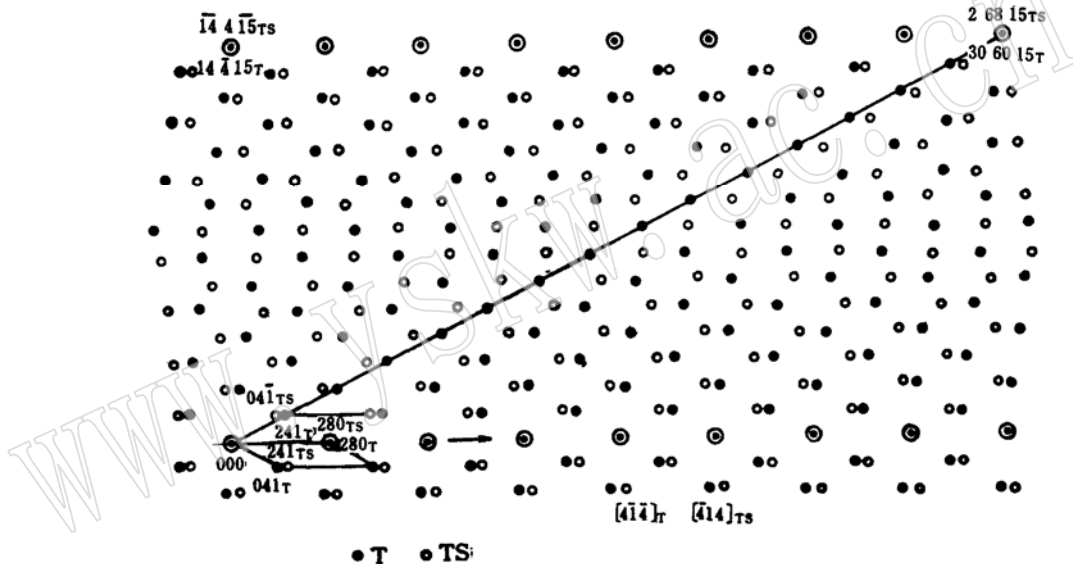


图2 硅硼镁铝矿一次孪晶的 $[414]_T$ 和二次孪晶 $[414]_{TS}$ 合成的电子衍射花样(对应照片2b)

Fig. 2 Composite electron diffraction pattern of $[414]_T$ and $[414]_{TS}$ zones of grandidierite corresponding to photo 2b

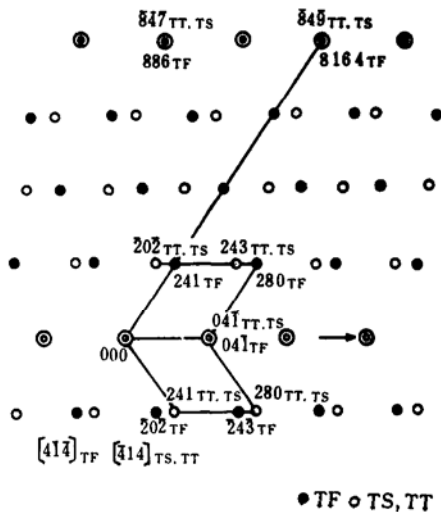


图3 硅硼镁铝矿四次孪晶的 $[414]_{TF}$ 和三次孪晶的 $[414]_{TT}$ 合成的电子衍射花样

Fig. 3 Composite electron diffraction pattern of $[414]_{TF}$ and $[414]_{TT}$ zones of grandidierite

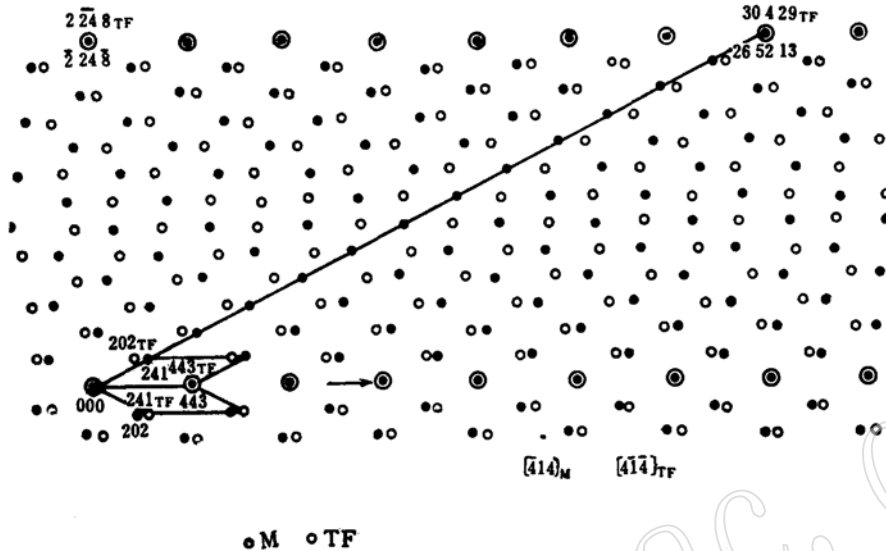


图 4 硅硼镁铝矿基体 $[414]_M$ 和四次孪晶的 $[414]_{TF}$ 合成的电子衍射花样(对应照片2c)

Fig. 4. Composite electron diffraction pattern of $[414]_M$ and $[414]_{TF}$ zones of grandidierite corresponding to photo 2c

表 1 硅硼镁铝矿复杂高次孪晶变换矩阵和SAED图分析

Table 1 Transformation matrix and analysis of the SAED pattern of complex (higher) twin in grandidierite

孪晶次数	变换矩阵(T) (方法一)	变换矩阵(T) (方法二)	孪晶要素		$[u, v, w]$	孪晶类型
			孪晶面	孪晶轴		
1	$(T)_{202}$	$(T)_{443}$	(202)	//(202)	$[414]_T$	面律孪晶
2	$(T)_{280/202}$	$(T)_{041/443}$	$(280)_T$	// $(280)_T$	$[414]_{TS}$	面律孪晶
3	$(T)_{280/202}$	$(T)_{041/443}$	$(04I)_{TF}$	// $(04I)_{TF}$	$[414]_{TT}$	面律孪晶
4	$(T)_{443}$	$(T)_{202}$	(443)	//(443)	$[414]_{TF}$	面律孪晶

2. 复杂(高次)孪晶的电子衍射图分析

由基体加上各一次孪晶产生的电子衍射花样是一个由几个有关联的取向产生的复合电子衍射花样,因此,孪生是电子衍射花样出现精细结构的一个机制,并且通过对称操作可使一套斑点与另一套斑点相重合。照片3a及图5给出高次孪晶的SAED花样及其指数标定(指数按表1所给的变换矩阵进行标定)。

笔者将上述四个一次孪晶电子衍射花样重叠在一起,结果与图5中复杂(高次)孪晶电子衍射花样完全吻合。如图5所示,电子衍射斑点的分布都是有规律的,它们以不同的孪晶律出现,并且均属同一孪晶类型(表1)。图中显示该矿物在 $[202]$ 和 $[443]$ 点列方向基体与一次孪晶和四次孪晶斑点重合;在 $[280]_T$ 点列方向上一次孪晶与二次孪晶、三次孪晶斑点重合;在 $[04I]_{TF}$ 点列方向上二次孪晶与三次孪晶、四次孪晶斑点重合。经大量实验结果表明:该矿物存在着电子衍射斑点分别沿 $[202]$ 、 $[280]_T$ 、 $[04I]_{TF}$ 和 $[443]$ 四个方向分裂,这说明该矿物存在四种面缺陷,而这些面缺陷只能出现在 (202) 、 $(280)_T$ 、 $(04I)_{TF}$ 和 (443) 晶体学面上。

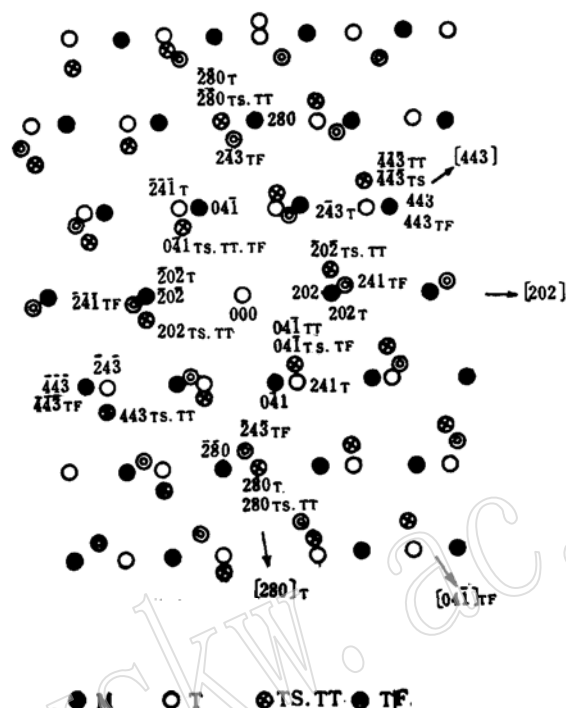


图 5 硅硼镁铝矿基体 $[414]_M$ 、一次孪晶的 $[414]_T$ 、二次孪晶的 $[414]_{TS}$ 、三次孪晶的 $[414]_{TT}$ 和四次孪晶的 $[414]_{TF}$ 合成的电子衍射花样(对应照片3a)

Fig. 5. Composite SAED pattern of $[414]_M$, $[414]_T$, $[414]_{TS}$, $[414]_{TT}$ and $[414]_{TF}$ zone of grandidierite corresponding to photo 3a

表 2 复杂孪晶电子显微象和SAED图中孪晶面间夹角的测量与计算值对比

Table 2 The measured and calculated values of the electron micrograph and reciprocal interplane angles for the complex twins of grandidierite

孪晶面间夹角	电 子 显 微 象		选用电子衍射图(HKL)	
	测 量 值	计 算 值	测 量 值	计 算 值
(202)与(280) _T	98.00°	97.95°	82.50°	82.05°
(280) _T 与(041) _{TF} 间夹角	150.00°	149.56°	30.00°	30.44°
(041) _{TF} 与(443)间夹角	98.00°	98.25°	82.50°	81.75°
(443)与(202)间夹角	150.00°	149.85°	30.00°	30.15°

(二)复杂(高次)孪晶的电子显微象分析

对孪晶电子衍射图进行分析时,孪晶在电子显微象上的迹线是十分有用的,因一套孪晶斑点常常有几套指标化方式,而迹线的方位是唯一的,它可以从许多可能的解中确定唯一解。在电镜下对矿物晶体进行观察时,因高次孪晶各部分取向不同,满足布拉格条件程度也不同,因而显示出不同的衍射衬度。照片3b中可见到这种复杂(高次)孪晶晶粒的结晶态似八边形,并存在着四条清晰的迹线(即四个孪晶面位置)。照片3b中标出相邻两迹线间夹角,相邻两孪晶面间夹角关系见表2。

照片2a、2b、2c和照片3a是分别在照片3b中的D、C、A、O处拍摄的SAED图。对照片3b电子显微象分析结果与图5中复杂(高次)孪晶SAED花样的分析结果完全一致,从而证明电

子衍射分析是正确的。

从晶体生长理论可知,面网密度大的晶体学面易形成孪晶,照片3a、3b中(202)为面网密度较大的晶面。经大量TEM分析,笔者发现较多是(202)一次生长孪晶,而复杂孪晶偶见,这与上述结论符合。

四、讨 论

1. 硅硼镁铝矿发育简单(202)面律孪晶,同时亦可见到复杂(高次)孪晶的存在,即(280)(202)二次孪晶,(04I)(280)(202)三次孪晶和(443)四次孪晶。研究表明,低指数(202)一次孪晶产出的几率最大,而复杂(高次)孪晶则极为罕见。这表明孪晶的发生与内部结构条件和能量因素以及晶体生长动力学等因素有关。

2. 孪晶和高次孪晶的理论和分析方法原理早已提出^[9,11],但几十年来,人们大多研究的是金属材料中高对称的简单(高次)孪晶^[3-5](即两个以上的晶体按同一孪晶律结合而成的孪晶)。迄今,在矿物学中尚无低对称复杂(高次)孪晶(即两个以上的同种晶体、两两之间分别按不同孪晶律连生者)结构研究的报导。因此,笔者在硼酸盐中首次发现和研究低对称复杂(高次)孪晶的微结构特征,为现代矿物学研究提供了新资料。

3. 矿物的光学显微镜观察受其分辨率的限制,而X射线研究受其平均结构的制约,很难获得这些真实记录矿物结晶演化的微观信息。电镜研究(TEM或AEM)是揭示这些微观信息的有力手段,在矿物学研究中有着广阔的应用前景。

4. 文献[2]和照片1—3的电子衍射图分别来自硅硼镁铝矿的三个不同晶粒,前者为单晶体,出现明显的101衍射点,后者分别为简单孪晶和复杂孪晶的晶粒衍射图,未出现101衍射斑点。根据该矿物空间群 $Pbnm$ 和前人X射线粉晶分析数据业已证明,101衍射斑点都应存在(不同文献中反映的101斑点衍射强度相差甚大)。但在本文的复杂(高次)孪晶衍射图中未见到101衍射斑点,不管101斑点在复杂孪晶SAED图中出现与否,对复杂孪晶分析结果及消光规律并不影响。但尚待进一步观察其它复杂(高次)孪晶颗粒的电子衍射图,以便查证。

参 考 文 献

- [1] 谭明金,李贺臣,1990年,硅硼镁铝矿在我国的首次发现。矿物学岩石学论丛,第6辑。
- [2] 杨光明、吴秀玲、潘兆椿,1990年,硅硼镁铝矿的透射电镜研究。地球科学,第15卷,第5期。
- [3] Holloway, H., Wollmann, K., Joseph, A.S., 1965. Phil. Mag., 11, 263.
- [4] Allpress, J.G., Sanders, J.V., 1967. Surface Science, 7, 1.
- [5] 邹晓冬、冯国光,1986,急冷Al-Fe合金中 $Al_{13}Fe_4$ 相及其十次孪晶。电子显微学报,第5卷,第3期,第133页。
- [6] 郭可信、叶恒强、吴玉琨,1983年,《电子衍射图在晶体学中的应用》。第一版,科学出版社,第293页。
- [7] Hirsch, P., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley, D.W., Whelan M.J., 1977. Electron Microscopy of Twin Crystals. Robert E., Krieger Huntington, 153.
- [8] 郭可信,1978,面心立方晶体中生成孪晶或六角密堆相的电子衍射分析,物理学报,第27卷,第5期,第547页。
- [9] Kelly and Goves, 1954. Crystallography and Crystal Defects, 296.
- [10] 李春志,1979年,电子衍射谱分析中的一种有效方法。物理学报,第28卷,第3期,第314页。
- [11] Cahn, R.W., 1954. Twinned Crystals. Adv. Phys., 3, 363.

Microstructural Study of Complex High-Order Twin of Grandidierite

Wu Xiuling, Yang Guangming, Pan Zhaolu, Shen Jinchuan

(China University of Geosciences, Wuhan)

Key words: grandidierite; complex high-order twin; microstructure; electron diffraction

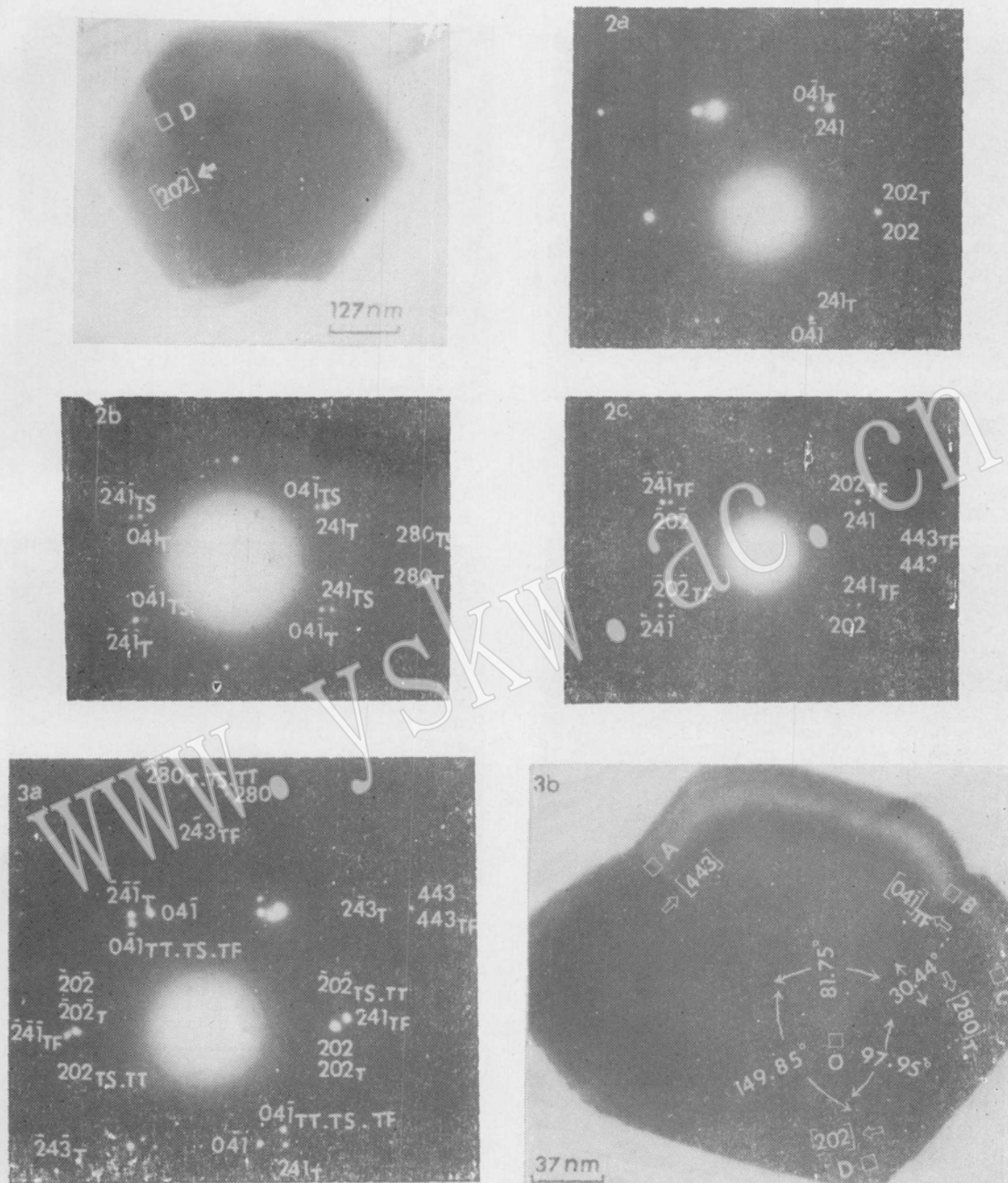
Abstract

Grandidierite, a rare mineral with ideal chemical formula $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_3\text{SiBO}_6$, was discovered in 1987 in Jixi County, Heilongjiang Province. X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopic study (TEM) of the microstructure of grandidierite show that this mineral belongs to orthorhombic system with the unit cell parameters $a = 10.318(2)\text{\AA}$, $b = 10.981(1)\text{\AA}$, $c = 5.753(1)\text{\AA}$ and the space group $Pbnm$.

Microstructural analysis of the complex (high-order) twins is very complicated. Formerly, much study was devoted to simple high-order twins existent in metal materials and minerals, with less attention paid to the study of the complex (high-order) twins in the low symmetrical minerals. When studying the microstructure of grandidierite by means of TEM in our laboratory, we discovered for the first time complex (high-order) twins in the mineral and obtained the selected area electron diffraction (SAED) and the electron micrograph of the high-order twin.

The SAED and the bright field image of TEM have been used jointly to determine the complex (high-order) twins in grandidierite, i.e., (202) growth twin, (280) (202) secondary order twin, (04I)(280)(202) third order twin, and (443) fourth order twin. The structural relationship between the complex (high-order) twins in the mineral has been illustrated, and the analytical method for the microstructures of the minerals with low symmetry and complex (high-order) twins has been summarized.

Experimental results show that there are splits of electron diffraction spots in four directions, i.e., along $[202]$, $[280]_T$, $[04I]_{TF}$, $[443]$, suggesting that there are plane defects on the crystallographic planes (202), $(280)_T$, $(04I)_{TF}$, (443) in the mineral. The discovery and study of the microstructural characteristics of the low symmetrical and complex (high-order) twins in borate mineral have furnished new data to modern mineralogy.



图版说明

照片1 硅硼镁铝矿(202)孪晶的电子显微象。

照片2 硅硼镁铝矿(202)孪晶(a)、(280)(202)二次孪晶(b)和(443)四次孪晶(c)的SAED图。

照片3 硅硼镁铝矿复杂(高次)孪晶的复合电子衍射图(a)及其相应的电子显微象(b)。