

黑硼锡镁矿孪晶的电子衍射分析

赵文霞 杨光明 潘兆禧

(中国地质大学, 武汉 430074)

关键词: 黑硼锡镁矿; 电子衍射; 矩阵分析; 孪晶

摘要: 黑硼锡镁矿是1985年在我国发现的一种新矿物, 微孪晶特别发育, 其电子衍射斑点往往具规律的分裂现象。用选区电子衍射获得[010]、[141]和[121]定向带轴电子衍射斑点分裂图, 经矩阵分析, 确定两套斑点分裂是由其呈孪晶结构关系所致, 孪晶面为(101), 属于面律孪晶, 这种孪晶的微形貌由明场像(BF)得到证实。根据不同取向的电子衍射图, 确定该矿物属单斜晶系, $a_0 = 10.7 \text{ \AA}$, $b_0 = 3.01 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.39 \text{ \AA}$, $\beta = 94.5^\circ$ 。上述孪晶结构特征及其晶体学数据与X射线单晶研究结果有很好的可比性。

黑硼锡镁矿是1985年发现的新矿物^[1], 产于湖南大义山黑云母花岗岩(γ_5^2)与石炭系白云质灰岩接触的镁质砂卡岩带中。前人对其光学物理特征和结构分析已作了大量研究, 但尚未进行过透射电镜研究。透射电镜技术在矿物学研究中的应用, 尤其是对微观和超微观矿物学现象的研究, 既简便又直观。本文研究了对不透明矿物黑硼锡镁矿的孪晶的电子衍射分析。

笔者先后在H-800型和CM12型透射电镜上在选区衍射模式下, 使用双倾台进行大角度倾转, 寻找出几套具有斑点分裂的电子衍射图, 然后, 根据其孪晶转换矩阵判断其是否为孪晶, 继而确定其孪晶类型。

实 验

在双目镜下选出几粒纯的黑硼锡镁矿颗粒、放入玛瑙钵中研磨成粉末, 再向钵中注入酒精, 使粉末悬浮在其中。然后用事先已制备好的微栅, 直接在悬浮液中捞取粉末, 制成供电镜观察用的样品。为了准确测定电镜的仪器常数, 在微栅上, 除了喷镀300—400 Å厚的无定型碳外, 还喷镀了作内标用的近500 Å厚的金。拍摄电子衍射图时, 电镜加速电压为200kV, 双倾样品台的倾角范围为 $\pm 60^\circ$ 。

结果与讨论

1. 孪晶电子衍射图及其孪晶转换矩阵的获得

图1中, (1)、(2)电子衍射扩展图分别由照片1a、1b分别得来。由文献[1]可知: 黑硼锡镁矿属单斜晶系, 其中, $a_0 = 10.70 \text{ \AA}$, $b_0 = 3.05 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.40 \text{ \AA}$, $\beta = 94.60^\circ$ 。由此, 可对其电子衍图进行指标(设其中一套为基体, 用 m 表示, 见图1和照片1)。

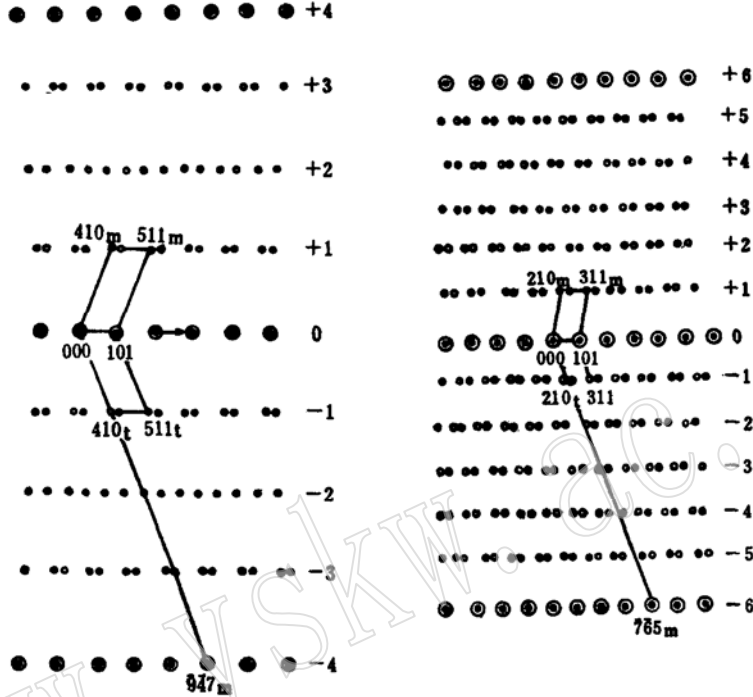
两套电子衍射图之间是否呈孪晶关系, 需要通过是否符合孪晶转换矩阵来判断。基体与孪晶的面网指数间转换矩阵为^[2]:

$$\mathcal{T} = -\varphi + \frac{2(\mathcal{H})(\tilde{\mathcal{H}})\mathcal{G}^{-1}}{\mathcal{H}\mathcal{G}^{-1}\tilde{\mathcal{H}}}$$

其中, \mathcal{H} 为孪晶轴(面)的列矩阵, $\tilde{\mathcal{H}}$ 为 \mathcal{H} 的转置矩阵, \mathcal{G}^{-1} 为倒易空间基矢变换矩阵、 φ 为单位矩阵。

由照片1可看出,在101方向两套衍射斑点重合,证明此方向可能是孪晶的孪晶轴或孪晶面的方向。

然后,求黑硼锡镁矿的孪晶转换矩阵:



(1) [141]电子衍射扩展图 (2) [121]电子衍射扩展图

图1 黑硼锡镁矿具斑点分裂的电子衍射扩展图

Fig. 1. Electron diffraction patterns and its expansion pattern of magnesiobursite with spot splitting

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{a \sin^2 \beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{a \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix}$$

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} 0.0088 & 0 & 0.0014 \\ 0 & 0.107 & 0 \\ 0.0014 & 0 & 0.0339 \end{bmatrix}$$

$$S = - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 2 \times \frac{\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [100] \begin{bmatrix} 0.0088 & 0 & 0.0014 \\ 0 & 0.107 & 0 \\ 0.0014 & 0 & 0.0339 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 0.0088 & 0 & 0.0014 \\ 0 & 0.107 & 0 \\ 0.0014 & 0 & 0.0339 \end{bmatrix}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} -0.55 & 0 & 1.55 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0.45 & 0 & 0.55 \end{bmatrix}$$

由图 1 可看出其电子衍射图具有下述特点:

- (1) 衍射斑点排列在层线上。
- (2) 图1(1)中 0 及 ±4 层和图1(2)中 0 及 ±6 层上仅有一套衍射斑点。
- (3) 在图1(1)中的 ±1—±3 层和图1(2)中的 ±1—±5 层上衍射斑点成对出现, 仔细观察和测量可以看出斑点分裂的间距分别是 0 及 ±4 层和 0 及 ±6 层上斑点间距的 1/4 和 1/6 的整数倍。

假设图1(1)中的两套斑点呈孪晶关系, 用角码 m 和 t 分别表示基体和孪晶的衍射斑点, 现求指标为 410_t 的孪晶衍射点在基体衍射图中所处的位置。设此位置的指标为 h^sk^sl^s, 则根据转换矩阵可求得:

$$\begin{bmatrix} h^s \\ k^s \\ l^s \end{bmatrix} = \mathcal{F} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.55 & 0 & 1.55 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0.45 & 0 & 0.50 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} -2.2 \\ -1 \\ 1.8 \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \bar{9} \\ \bar{4} \\ 7 \end{bmatrix}$$

即如果为孪晶关系, 则孪晶的 410_t 衍射斑应位于基体衍射斑 $\bar{9}\bar{4}7_m$ 与 000 之间 1/4 处。由图 1(1) 中可以看到此衍射斑是存在的, 且与 410_m 呈明显的孪晶关系。于是, 可以认为电子衍射图中斑点有规律分裂是由于存在有孪晶所致。同理, 也可找出图 1(2) 中与 210_m 衍射斑呈孪晶关系的 210_t 衍射斑。但值得注意的是, 由于图 1(1)、(2) 中其带轴分别为 $[\bar{1}41]$ 和 $[\bar{1}21]$, 而此方向并不是二次对称轴的方向, 则就存在有电子衍射图中所谓的

180° 不唯一性, 因此, 借助上述两电子衍射图还不足以确定其孪晶类型, 必须从下述取向电子衍射图中确定孪晶类型。

2. 孪晶类型的确定

在观察具有上述特点的电子衍射图时, 通常可观察到如照片 2 所示的电子衍射。其特点是: 在两套衍射斑点中, 仅有一组衍射斑点重合。图 2 为照片 2 所示呈孪晶关系的电子衍射图。由图中可知, 重叠的一组电子衍射斑点仍为 {101}。为判断其是否呈孪晶关系, 设其中黑点 “.” 一套由指标可求出其 $[uvw]_m = [010]$, 孪晶则为 $[u_t v_t w_t]$:

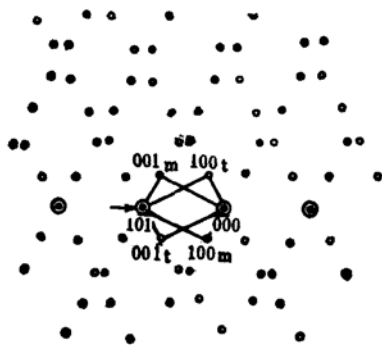


图 2 黑硼锡镁矿 [010] 的电子衍射图
Fig. 2. [010] electron diffraction pattern of magnesiohysite

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} u_t \\ v_t \\ w_t \end{pmatrix} &= \tilde{\mathcal{T}} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.55 & 0 & 0.45 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1.55 & 0 & 0.50 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\text{即 } [u_t v_t w_t] = [0\bar{1}0]$$

$$\text{由标定指标算出的 } [uvw]_t = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix} = [0\bar{1}0]。 \text{可见两者亦呈孪晶}$$

关系。这种孪晶关系也可从照片3得到证实。

由上述可知,电子衍射图的取向 $[uvw] = [010]$,对于单斜晶系的黑硼锡镁矿,此方向正好是二次对称轴出露的位置,因此排除了上述电子衍射图所谓的 180° 不唯一性。由图2可看出 $\{101\}$ 为孪晶面。假设此孪晶为轴律孪晶,则孪晶轴与孪晶面重合或平行^[3],而从图上可看出,通过孪晶要求的操作并不能使两套衍射斑点重叠(因为 d_{100} 和 d_{001} 并不相同),这与假设是不符合的;假设此孪晶为面律孪晶,则孪晶轴垂直孪晶面,通过其操作 180° 可使两套衍射斑点重叠(如图2中 100_t 与 100_m 相重叠, 001_t 与 001_m 相重叠)。因此,可判断此孪晶类型为面律孪晶。

为了检验用电子衍射及相应转换矩阵确定的晶胞参数、孪晶面及孪晶类型的准确性,笔者通过对几套电子衍射图的晶体结构分析,发现其结果同由华森堡照像法所确定的晶体结构的参数(见表1)完全吻合。需要说明的是,文献[4]中确定的孪晶面(001)与本文中确定的(101)同属一个晶面,只是由于定向不同所致。这就进一步说明了用透射电镜

表1 晶体的电子衍射法与X射线华森堡法结果对比

Table 1. Comparison of the result of crystal electron diffraction with that of Weissenberg method

方法 测试内容 矿物名称	电子衍射法(本文)			华森堡法 ^[4]		
	晶胞参数	孪晶面	孪晶类型	晶胞参数(两种定向)	孪晶面	孪晶类型
黑硼锡镁矿	$a = 10.7 \text{ \AA}$ $b = 3.01 \text{ \AA}$ $c = 5.39 \text{ \AA}$ $\beta = 94.5^\circ$	(101)	面律孪晶	$a = 10.7 \text{ \AA}$ $b = 3.05 \text{ \AA}$ $c = 5.40 \text{ \AA}$ $\beta = 94.6^\circ$	(101)	面律孪晶
				$a = 12.25 \text{ \AA}$ $b = 3.05 \text{ \AA}$ $c = 5.40 \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$	(001)	面律孪晶

研究矿物的孪晶及其孪晶类型所得的结果是可靠的。

3. 结论

(1) 研究表明, 用电子衍射方法研究不透明矿物及其孪晶, 特别是对微孪晶的研究, 既简便又直观, 且与X射线华森堡或旋进照像法结果具有很好的可比性, 而对其微孪晶、微形貌的直接观察, 又具有独特的优点。

(2) 黑硼锡镁矿属岛状硼酸盐基型中的单斜晶系矿物, 其孪晶很发育。本文研究表明, 其孪晶面为(101), 沿(101)方向旋转 180° 。孪晶个体彼此平行, 因此, 属面律孪晶。

该项研究得到了北京燕山石化总公司研究院邹本三高级工程师的大力帮助和指导, 在此深表感谢。

参考文献

- [1] 杨光明等, 1985年, 黑硼锡镁矿——一种富锡的硼酸盐新矿物。矿物学报, 第2期, 第97—101页。
- [2] 郭可信等, 1983年, 电子衍射图在晶体学中的应用, 第六章。科学出版社。
- [3] 南京大学地质系岩矿教研室, 1978年, 结晶学与矿物学。第100—102页, 地质出版社。
- [4] 杨光明等, 1986年, 富锡镁铁硼酸盐矿物规则连生X射线研究及其成因探讨。矿物学报, 第4期, 第289—297页。

Electron Diffraction Analysis of Magnesiohulsite Twin

Zhao Wenxia, Yang Guangming, Pan Zhaolu

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: Magnesiohulsite; electron diffraction; matrix analysis; twin

Abstract

Magnesiohulsite is a new mineral species found in China in 1985. It occurs in the magnesian skarn zone between biotitic granite (γ_5^2) and Carboniferous dolomitic limestone in Dayi Mountain, Hunan Province. Quite a lot of its crystals have microtwins. The electron diffraction spots split regularly. Using the selected area electron diffraction method (SAED), We have obtained the splitting electron diffraction spots patterns of $[010]$, $[\bar{1}41]$ and $[\bar{1}21]$ zone axes. Through matrix analysis of the microtwins, it is determined that the two sets of splitting spots are of twin structure relationship, belonging to face-law twin with (101) twinning plane. Its microshapes are demonstrated by bright field image. Different kinds of electron diffraction patterns show that the mineral belongs to monoclinic system with a_0 10.7 Å, b_0

3.01 Å, c_0 5.39 Å and β 94.5°. Characteristics of this twin structure and its crystallographic data are quite comparable with the result of X-ray single-crystal analysis. This paper provides a quite good mineralogical method for studying twins, especially microtwins of the mineral.

www.yskw.ac.cn