

钙稀土氟碳酸盐矿物中 新多型体的HREM研究*

吴秀玲 杨光明 孟大维 潘兆椿

李斗星 戴吉岩

(中国地质大学测试中心, 武汉 430074)

(中科院金属所固体原子象实验室, 沈阳 110015)

主题词 稀土矿物 混层 多型 高分辨电子显微术

提要 利用高分辨电子显微术(HREM)研究了钙稀土氟碳酸盐矿物系列中氟碳铈矿(B)/直氟碳钙铈矿(S)的混层结构。发现并确定了 B_5S_2 (1H, 3R)、 B_5S_4 (3R, 6R)和 $B_{18}S_{10}$ (1H)规则混层矿物中5种新多型的晶体结构类型、晶胞参数以及理论晶体化学式等。HREM研究揭示出,在 B_mS_n ($m > n$)型规则混层矿物新多型体的结晶过程中,成矿地质环境是复杂的。阐明了这些多型体是由该系列矿物中的氟碳铈矿(B)和直氟碳钙铈矿(S)结构单元层以不同比例沿 \vec{c} 轴方向的有序堆垛构成。

钙稀土氟碳酸盐矿物的晶体结构研究工作始于本世纪30年代。后来, G. Donnay (1953)和 J. V. Landuyt (1975)等分别用X射线衍射和晶格象技术确定了该系列矿物有: 氟碳铈矿(B), 氟碳钙铈矿(BS), 伦琴矿(BS_2)和直氟碳钙铈矿(S)以及三种规则混层矿物(B_3S_2 , B_3S_4 和 BS_4)^[1-5]。

国内对该系列矿物及其混层结构的研究工作尚未见及。1986年以来, 笔者用透射电子显微术对钙稀土氟碳酸盐矿物的精细结构进行了深入研究^[6-8]。结果表明, 这些 B_mS_n 型规则混层矿物及其多型体的晶体结构类型为 $Ca_xCe_y(CO_3)_{x+y}F$ ($x < y$), 其化学成分相当于B ($CeCO_3F$)和S ($CaCe(CO_3)_2F$)按不同比例组成的中间产物, 故该系列矿物各成员及其 B_mS_n 型规则混层矿物可视为两个端员矿物B和S结构单元层以不同比例混层所构成的规则混层结构^[1-4]。

本文利用选区电子衍射(SAED)和高分辨电子显微术(HREM)研究了 B_5S_2 、 B_5S_4 和 $B_{18}S_{10}$ 规则混层矿物的7种多型(其中 B_5S_4-1H 和 $B_{18}S_{10}-3R$ 分别在参考文献6和有关资料^①中有过报导, B_5S_2-1H 和 $3R$, B_5S_4-3R 和 $6R$, $B_{18}S_{10}-1H$ 为本次工作所发现的5种新多型), 并对其结构特征及成因等问题进行了讨论。

1 样品及实验方法

样品是采自四川西南部地区霓石碱性花岗岩稀土矿床中的氟碳钙铈矿, 其单晶体表面具

* 国家自然科学基金资助项目(49102019)。

本文于1993年12月10收到, 1994年5月23日改回。

① 杨光明等。地球科学, 1994年(待刊)。

清晰的横纹, 粒度一般为0.08—0.2mm。

将矿物单晶置于玛瑙乳钵中轻轻研磨后加入少量酒精, 使其成悬浮状液体。把悬浮液滴在喷金的微栅支撑膜上, 凉干后放在Philips-CM12型透射电镜及JEOL-2000EX II型高分辨电镜上进行观察。实验条件: 加速电压, 透射电镜为120kV, 高分辨电镜为200kV; 双倾样品台倾角范围, 前者为 $\pm 45^\circ$, 后者为 $\pm 10^\circ$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 B_5S_2 、 B_5S_4 和 $B_{18}S_{10}$ 规则混层矿物的结构特征

B_5S_2 、 B_5S_4 ^[6] 和 $B_{18}S_{10}$ 规则混层矿物是笔者在钙稀土氟碳酸盐矿物混层结构中确定的 B_mS_n ($m > n$) 型新的规则混层矿物 (见另文报导)。在透射电镜下, 利用SAED分析与高分辨电子显微象相结合的方法, 根据电子衍射斑点的分布规律和B与S结构层的有序组合特征及排列方式来确定规则混层矿物及其多型体的晶体结构。分析结果显示, 该类 B_mS_n 型规则混层矿物的结构特征是主体衍射花样与氟碳铈矿的衍射花样相似, 反映了各成员亚结构晶胞的共同特点。

表1、2列出了 B_5S_2 、 B_5S_4 和 $B_{18}S_{10}$ 规则混层矿物及其多型体的晶体结构堆垛模式、晶胞参数及亚晶胞参数 (其中 $a'c'$ 、 $a'c''$ 和 $a'c'''$ 分别为一级、二级和最小亚晶胞参数) 等。并由此计算出理论晶体化学式。HREM 研究结果表明: 该类规则混层矿物各具独立的结构模式及化学组成; 这种仅在透射电镜下才能观察到的单晶体极其微小 (一维尺寸小于0.2 μm), 并与其它混层结构、多型体及微双晶等以微衍生体的形式共存于氟碳铈矿的晶体结构之中, 形成了以氟碳铈矿为主体的“复合多晶”。

2.2 新多型体的电子衍射和高分辨电子显微象

图版 I-1、2、3 为 $B_{18}S_{10}$ (1H)、 B_5S_2 (3R) 和 B_5S_4 (3R) 规则混层矿物新多型体绕 \vec{c}^* 轴旋转得到的一系列SAED图, 以及由此构成的 [0001] 取向二维倒易点阵平面图 (e)。电子衍射分析表明: $B_{18}S_{10}$ -1H 新多型体 4 张SAED图 (图版 I-1a, 1b, 1c, 1d) 的晶带分别为 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[\bar{4}5\bar{1}0]$, $[\bar{1}100]$ 和 $[\bar{5}4\bar{1}0]$; 图版 I-1a 中, 沿 \vec{c}^* 轴强衍射斑点指标 00038 为 $c''' = 0.471 \text{ nm}$ 的位置, 即透射斑与 $c''' \in d_{0003}$ 之间有 37 个弱衍射斑点或 38 个间距 (参见图 1), 所以 $c = 0.471 \text{ nm} \times 38 = 17.898 \text{ nm}$ 。该多型体符合六方 (H) 格子对称, 据消光规律以及多型体结构中Ca层和Ce-F层的有序排列特征, 不存在任何方向的对称面, 因此, $B_{18}S_{10}$ -1H 的可能空间群应为 $P6$ 。

B_5S_2 -3R 新多型体 3 张SAED图 (图版 I-2a, 2b, 2c) 的晶带分别为 $[\bar{1}1\bar{2}0]$ 、 $[01\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$; 图版 I-3a, 3b, 3c 分别为 B_5S_4 -3R 的 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}100]$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶带的SAED图。2c 和 3a 中电子衍射斑点的分布特征均为菱面体 (R) 对称, 前者沿 \vec{c}^* 轴透射斑与 00027 之间插入 8 个弱衍射斑, 最小倒易间距 $d_{0003} = 4.239 \text{ nm}$, c 轴长应为 $4.239 \text{ nm} \times 3 = 12.717 \text{ nm}$; 后者透射斑与第一个强衍射斑 00039 之间有 12 个弱斑点, 靠近透射斑最近的弱衍射斑点的倒易间距 $d_{0003} = 6.123 \text{ nm}$, $c = 6.123 \text{ nm} \times 3 = 18.369 \text{ nm}$ (详见表 1, 2)。

图版 II 为 $B_{18}S_{10}$ (3R, 1H)、 B_5S_2 (1H, 3R) 和 B_5S_4 (1H, 3R 和 6R) 多型体 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带的SAED图 (a) 及相应的高分辨条纹象 (b)。图 1 是与图版 II 相对应的 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 取向SAED

表 1 钙稀土氟碳酸盐矿物中新多型体的晶体结构分析结果
Table 1 Crystal structure analyses of new polytypes in the calcium rare earth fluorocarbonate minerals

矿物名称	多型	重复层数	晶胞参数 (nm) 及亚晶胞参数 (nm)					结构单元层的堆垛方式	结构单元层的组成
			a	c ⁰	c ⁿ	c ^l	c		
B ₂ S ₁ 规则混层矿物	111 ⁽⁶⁾	1	0.4128	0.4710	—	—	6.1230 c = 13 c ⁰⁰	BBSBSBSBS	B ₂ S + 3 BS
B ₂ S ₁ 规则混层矿物	3R	3	0.4109	0.4710	6.1230 c ⁿ = 13 c ⁰⁰	—	18.3690 c = 39 c ⁰⁰	BBSBSBSBS	B ₂ S + 3 BS
B ₂ S ₁ 规则混层矿物	6R	6	0.4119	0.4710	6.1230 c ⁿ = 13 c ⁰⁰	12.2460 c ^l = 25 c ⁰⁰	36.738 c = 78 c ⁰⁰	BBSBSBSBS	B ₂ S + 3 BS
B ₁₈ S ₁₀ 规则混层矿物	3R ⁽¹⁾	3	0.4071	0.4710	17.8980 c ⁿ = 38 c ⁰⁰	—	53.6940 c = 114 c ⁰⁰	BBS.....BBSRBBSBS 7 × B ₂ S	8 B ₂ S + 2 BS
B ₁₈ S ₁₀ 规则混层矿物	111	1	0.4099	0.4710	—	—	17.8980 c = 38 c ⁰⁰	BBS.....BBSBSBSBS 7 × B ₂ S	8 B ₂ S + 2 BS
B ₃ S ₂ 规则混层矿物	3R	3	0.4071	0.4710	4.2390 c ⁿ = 9 c ⁰⁰	—	12.7170 c = 27 c ⁰⁰	BBBSBS	B ₃ S + B ₂ S
B ₃ S ₂ 规则混层矿物	111	1	0.4096	0.4710	—	—	4.2390 c = 9 c ⁰⁰	BBBSBS	B ₃ S + B ₂ S

表 2 规则混层矿物中新多型体的晶体结构对称性
Table 2 Crystallostructural symmetry of new polytypes in the regular mixed-layer minerals of the BmSn type

矿物名称	分析结果	晶系	衍射点群	消光规律 (ac 晶胞)			化学分子式	结构层间距 (nm)
				hkl	hh2hl	hhol		
B ₆ S ₄ 规则混层矿物 ⁽⁶⁾		六方晶系	6/m	—	—	—	Ca ₁ Ce ₃ (CO ₃) ₁₃ F ₉	6.1230
B ₂ S ₁ 规则混层矿物		三方晶系	3	h - k + l = 3n	l = 3n	2h + l = 3n	Ca ₄ Ce ₃ (CO ₃) ₁₃ F ₉	6.1230
B ₂ S ₁ 规则混层矿物		三方晶系	3	h - k + l = 3n	l = 6n	2h + l = 3n	Ca ₂ Ce ₃ (CO ₃) ₁₃ F ₉	6.1230
B ₁₈ S ₁₀ 规则混层矿物 ⁽¹⁾		三方晶系	3	h - k + l = 3n	l = 3n	2h + l = 3n	Ca ₁₀ Ce ₂₈ (CO ₃) ₃₈ F ₂₈	17.8980
B ₁₈ S ₁₀ 规则混层矿物		六方晶系	6/m	—	—	—	Ca ₁₀ Ce ₂₈ (CO ₃) ₃₈ F ₂₈	17.8980
B ₂ S ₂ 规则混层矿物		三方晶系	3	h - k + l = 3n	l = 3n	2h + l = 3n	Ca ₂ Ce ₇ (CO ₃) ₆ F ₇	4.2390
B ₃ S ₂ 规则混层矿物		六方晶系	6/m	—	—	—	Ca ₂ Ce ₇ (CO ₃) ₆ F ₇	4.2390

① 杨光明等. 地球科学, 1994 年 (待刊).

花样的局部放大示意图，沿 \vec{c}^* 轴上指标位置为各多型体最小亚晶胞高度 ($c''' = 0.471\text{nm}$)。图版 II 中标出了多型体结构单元层的位置及高度。在不同规则混层矿物的 SAED 图上， $[00l]^*$ 密排点列斑点的最小倒易间距反映了其结构堆垛模式或结构单元层的组成及重复周期。在不同多型体 $[12\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 图上，衍射斑点平行 \vec{c}^* 呈层分布，且在 $3n$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 层出现重复排列， $3n \pm 1$ 层线上斑点分布密度和位置则因不同多型体的结构类型而不同，因此，在 \vec{c}^* 轴点列上具相同位置分布的斑点，其衍射指数不同，说明多型体结构中相同结构单元层有序堆垛的重复周期不同，即形成不同的多型体。

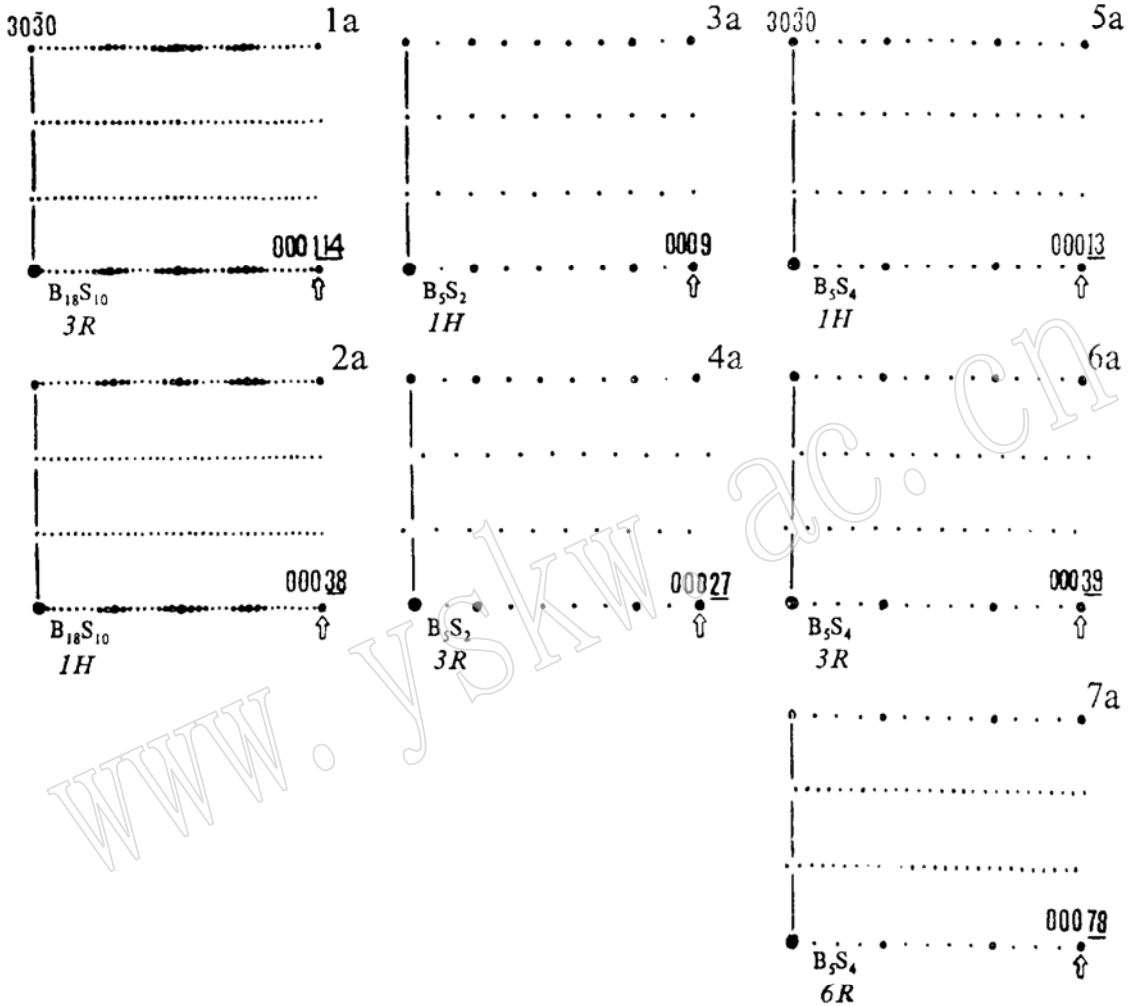


图 1 $B_m S_n$ 型规则混层矿物多型体 $[12\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 花样示意图

Fig. 1 Schematic representation of SAED patterns of new polytypes in the regular mixed-layer minerals of the $B_m S_n$ type along $[12\bar{1}0]$

电子衍射和晶格条纹象显示这些多型体结构中 Ce-F 层和 Ca 层的分布特征。由图版 II 可清晰看到多型体均为长周期有序堆垛结构，重复周期数均大于 10 个。晶格条纹象中黑色条纹为 Ce-F 层，两个 Ce-F 层间的白色细条纹为 CO_3 层，由 (Ce-F) — CO_3 — (Ce-F) 层即可构成

氟碳铈矿 (B) 的基本单元层。白色粗条纹中间插入的一浅灰细条纹 (在 6b 下部可观察到) 为 Ca 层, Ce-F 层与 Ca 层之间仍为 CO₃ 层, (Ce-F)-CO₃-Ca-CO₃-(Ce-F) 层构成了直氟碳钙铈矿 (S) 的基本单元层。由 1 个 B 基层与 1 个 S 基层组成 1 组 BS 的基本单元层 (层高为 1.413nm); 由 2 个 B 基层与 1 个 S 基层组成 B₂S⁽⁶⁾ 的基本单元层 (层高 1.884nm)。例如, 每 3 组 BS 基层插入 1 组 B₂S 基层, 就构成了 B₅S₄ (3BS + B₂S) 规则混层矿物的基本单元层 (层高 6.123nm)。因此, (Ce-F)-(Ce-F) 层和 Ca-(Ce-F) 层是组成该系列矿物、B_mS_n 型规则混层矿物及其多型体结构的最基本结构单元层。CO₃ 层在 B_mS_n 型规则混层矿物结构单元层间的规则有序排列与定向的周期性变化形成了 *nH* 和 *3nR* 不同多型。

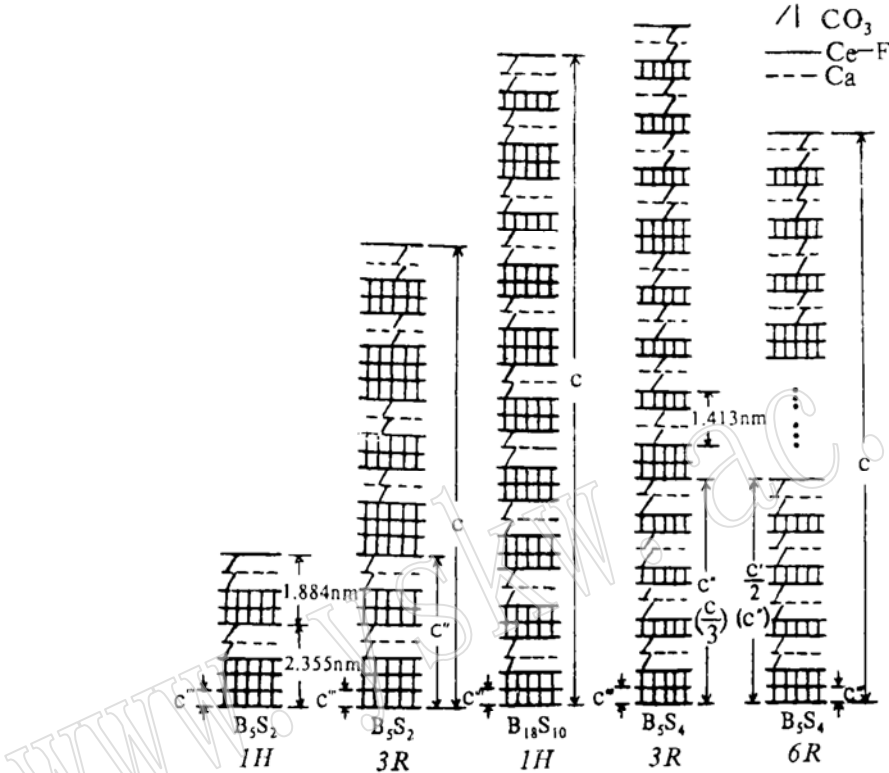


图 2 B_mS_n 型规则混层矿物新多型体的晶体结构堆垛方式示意图
 Fig. 2 Schematic representation of crystallographic stacking mode of new polytypes in the regular mixed-layer minerals of the B_mS_n type

图版 I-4 为 B₅S₄-6R 新多型 [1210] 晶带高分辨结构象, 其上标出了 6R 新多型体的三分之一一个单胞及结构单元层间距。从其衍射特征看, 在 [1210] 取向 SAED 图上, 平行 \vec{c}^* 轴的点列, $3n \pm 1$ 层衍射斑点分布密度为 $3n$ 层上的两倍, 沿 \vec{c}^* 轴透射斑与第 1 个弱衍射斑点之间存在 5 个消光位 (见图 1), 该弱衍射斑点位置应为 0006。高分辨结构象显示, B₅S₄-6R 多型体是 6 个结构单元层为一个重复周期, 晶胞高度 (*c*) 为 $6.123\text{nm} \times 6 = 36.738\text{nm}$ (参见表 1, 2)。图 2 是 B₅S₂ (1H, 3R)、B₁₈S₁₀ (1H) 和 B₅S₄ (3R, 6R) 新多型体结构堆垛方式示意图, 图中绘出了多型体的一个重复周期 (*c*) 及亚晶胞高度 (*c'*, *c''*, *c'''*)。其中, CO₃ 在 Ce-F 层之间平行 \vec{c} 轴而立, 而在 Ce-F 层与 Ca 层之间则倾斜 \vec{c} 轴排列, 但其倾斜程度目

前尚不清楚,有待继续进行研究。

3 结 束 语

(1) 用电子衍射和高分辨电子显微象揭示出产于四川西南部地区的氟碳钙铈矿晶体中发育的规则混层矿物及其多型体等微体衍生结构。本项研究工作确定了 B_5S_2 (1H, 3R)、 B_5S_4 (3R, 6R) 和 $B_{18}S_{10}$ (1H) 规则混层矿物的 5 种新多型体,这在钙稀土氟碳酸盐矿物研究领域还未见有报导。HREM 观察结果表明:它们均为有序堆垛的长周期结构(重复周期数均大于 10 个);各自具有与氟碳钙铈矿结构完全不同的独立衍射特征,与氟碳钙铈矿的局部条幅结构具有本质区别;这些多型体与其它混层结构一起以微衍生体的形式共存于氟碳钙铈矿的自然晶粒之中,形成以氟碳钙铈矿为主体的复合多晶。

(2) 由钙稀土氟碳酸盐矿物中的混层结构、多型体、堆垛层错及共晶格取向连生等超微结构特征表明,这些矿物在结晶过程中曾受到成矿温度、应力以及成矿地球化学的作用,这种成矿作用过程中的复杂性及频繁的物理化学条件的微观变化,直接影响晶体的完好发育。该地区产出的氟碳钙铈矿绝大部分发育有复杂的混层结构。探讨其超微结构变化可充分揭示钙稀土氟碳酸盐矿物的成矿作用规律及矿物形成的历史。

本项研究工作得到张培善教授、李方华教授、宁小光研究员、胡魁毅老师、谢天生老师及孟祥敏老师等的大力支持与帮助,在此表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

- 1 Donnay G and Donney J D H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. *American Mineralogist*, 1953, 38, 932—963.
- 2 Donnay G. Roentgenite, a new mineral from Greenland. *American Mineralogist*, 1953, 38, 868—870.
- 3 Oftedal I. Uber parisite, synchisite and kordylite. *Ibid.*, 1931, 79, 437—461.
- 4 Landuyt J V and Amelinekx S. Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compound of the bastnaesite-synchisite series. *American Mineralogist*, 1975, 60, 351—358.
- 5 张培善,陶克捷.白云鄂博矿物学.北京:地质出版社,1986.
- 6 吴秀玲,杨光明,潘兆椿.钙-铈氟碳酸盐矿物系列中新规则混层矿物的晶格象研究. *矿物学报*, 1991, 11(3): 193—199.
- 7 杨光明,吴秀玲,潘兆椿.氟碳钙铈矿中6R和3R多型微双晶体结构的透射电镜研究. *地球科学*, 1992, 17(4): 447—454.
- 8 吴秀玲,杨光明,潘兆椿.氟碳钙铈矿及 B_5S 规则混层矿物多型体间共晶格取向连生的透射电镜研究. *矿物学报*, 1993, 13(3): 214—219.

A Study of New Polytypes in the Calcium Rare-Earth Fluorocarbonate Minerals under High Resolution Transmission Electron Microscope

Wu Xiuling Yang Guangming Meng Dawei Pan Zhaolu

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Li Douxing Dai Jiyan

(Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal

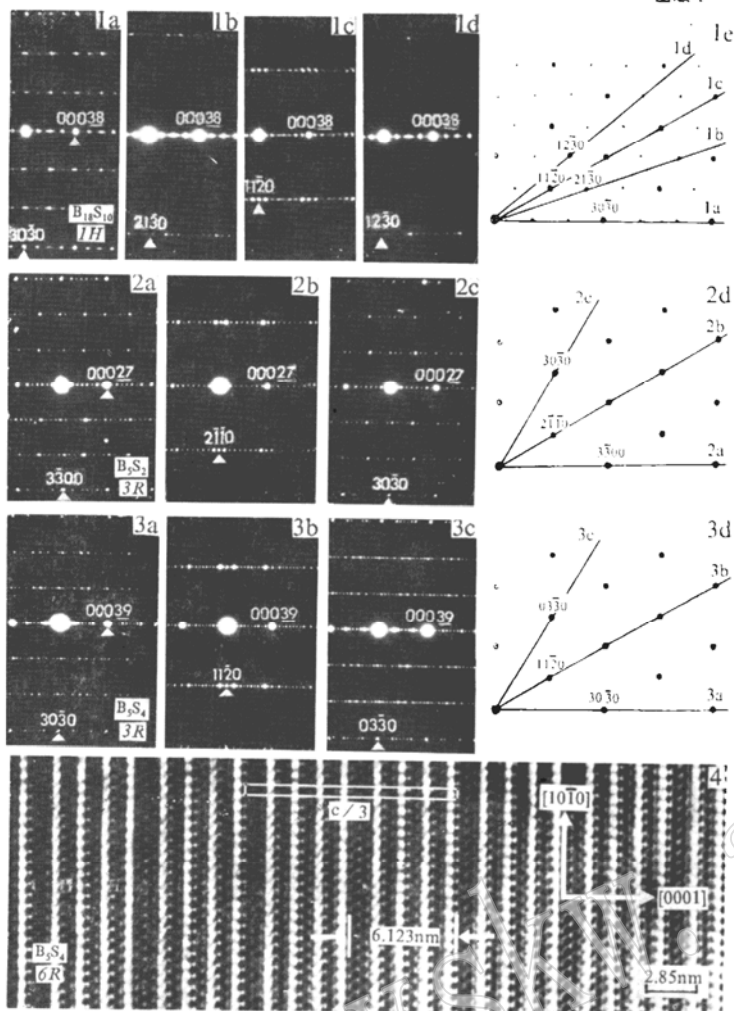
Research Academia Sinica, Shenyang 110015)

Key words: rare-earth mineral; mixed-layer; polytype; high resolution electron microscopy

Abstract

Mixed-layer structure in the calcium rare-earth fluorocarbonate mineral series has been studied with high resolution electron microscopy (HREM). Five new polytypes, i. e., B_5S_2-1H and $3R$, B_5S_4-3R and $6R$, $B_{18}S_{10}-1H$, were discovered in the crystal structure of parisite (BS). For the five new polytypes, the electron diffraction regularity, the crystal structural type and the space symmetry were determined. The complicity of metallogenic geological environment during the crystallization of new polytypes in the regular mixed-layer mineral of the type B_mS_n ($m > n$) has been revealed by means of the selected area electron diffraction (SAED) and HREM. The results show that these regular mixed-layer minerals and new polytypes are usually found coexisting in one natural grain of parisite as the syntactic intergrowth. However, the regular mixed-layer minerals and new polytypes with long-period ordered stacking sequence are much fewer than those with short-period disorder stacking sequence. These new polytypes can be considered as containing layer of bastnaesite (B) and synchisite (S) in the series by ordered stacking in varying proportions along \vec{c} axis.

图版 I

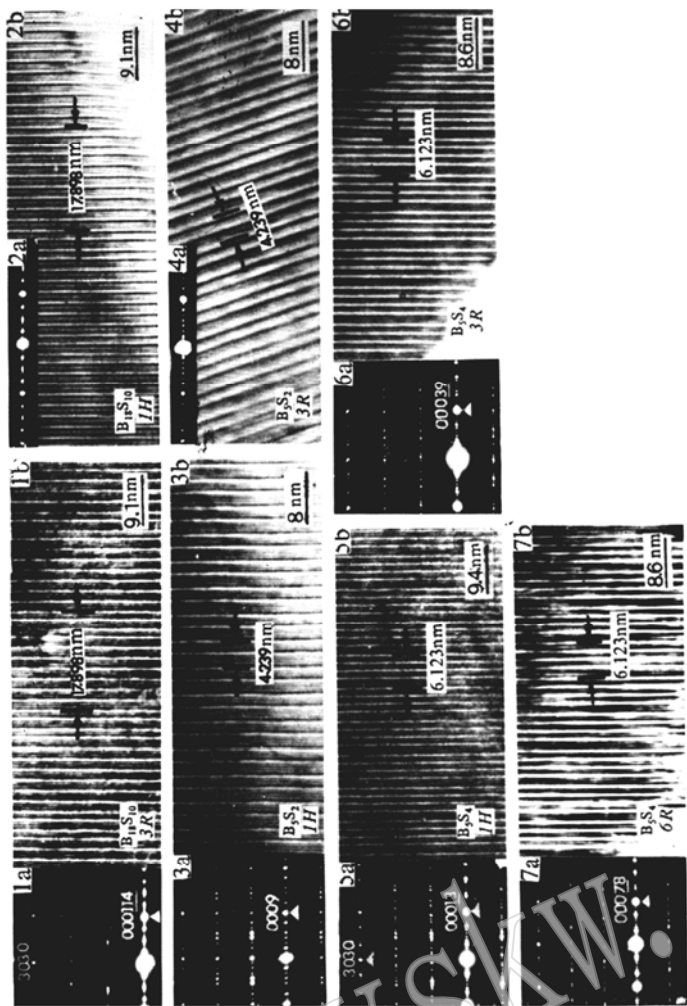


1、2、3—新多型体绕 c^* 轴旋转得到的SAED花样及 $000l$ 晶型的二维倒易点阵平面图；

4— B_5S_6 6R多型体 (110) 晶面的高分辨结构象

www.jl.cn

ac.cn



B_mS₄型层状层状矿物新多型体(C210)晶带的电子衍射花样及相应的晶格条纹像

www.jykw.ac.cn