

黄河矿的电子显微镜研究

李方华 樊汉节 杨大字
(中国科学院物理研究所)

傅平秋 孔祐华
(中国科学院地球化学研究所)

1981年7月14日收到

提 要

黄河矿 ($\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$) 是在我国发现的一种含钡-铈的氟碳酸盐新矿物。电子衍射方法测得晶体的六角晶胞参数 $a = 5.07 \text{ \AA}$, $c = 38.6 \text{ \AA}$, 后者比过去用 X 射线衍射方法所得结果大一倍。黄河矿是由轻重相差悬殊的原子组成的, 文章讨论了用电子衍射方法研究这类矿物晶体结构的优越性。

用晶格象方法观察到晶体结构沿 c 方向的堆垛层错。本文提出了形成这种层错的可能原因。

引 言

黄河矿 [$\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$] 是在我国发现的一种钡-铈氟碳酸盐新矿物^[1]。文献 [2] 报道了该矿晶体结构的 X 射线衍射研究。他们在略去少数弱衍射点的前提下, 得出晶体属三角晶系, 晶胞参数是 $a = 5.1 \text{ \AA}$, $c = 19.6 \text{ \AA}$, 并划出了一个 $a_0 = 5.1 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.8 \text{ \AA}$ 的亚晶胞。考虑到在电子衍射的情形下, 由于相当强的动力学衍射效应, 弱衍射点会相对增强。而且与 X 射线单晶结构分析方法相比, 电子衍射所用的单晶试样要小得多, 较易得到相当理想的试样。为此, 我们用电子衍射方法观察分析了黄河矿的晶体结构。同时, 也进行了晶格象观察。

实 验 方 法

将黄河矿碎块置于玛瑙乳钵中研碎, 然后撒入酒精中悬浮分散。取一滴悬浮液滴在有微孔碳支持膜的铜网上, 在红外灯下烘干。微孔碳膜上蒸发了一层金, 供校准电子衍射照相机长度用。

制好的试样放在 Philips EM 400 透射电子显微镜的旋转台上观察。试样可以倾转 $\pm 60^\circ$ 。收集三维电子衍射信息的方法如文献 [8] 所述。用对称照明方法观察了晶体的晶格条纹象。电子的加速电压为 100 kV。

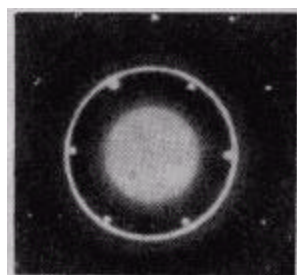
黄河矿易与钡-铈系列中的其他氟碳酸盐矿物密切共生 (Paragenesis)。即使经 X 射

线物相分析挑选出黄河矿的单个颗粒,研碎后在电子显微镜下仍常发现伴有其他钡-铈氟碳酸盐矿物。而这些矿物中有些有相同的亚结构,它们的衍射花样有相似的特征。为此,我们在工作的初始阶段,借助透射电子显微镜的微区X射线能谱分析装置来监视矿物的组分。

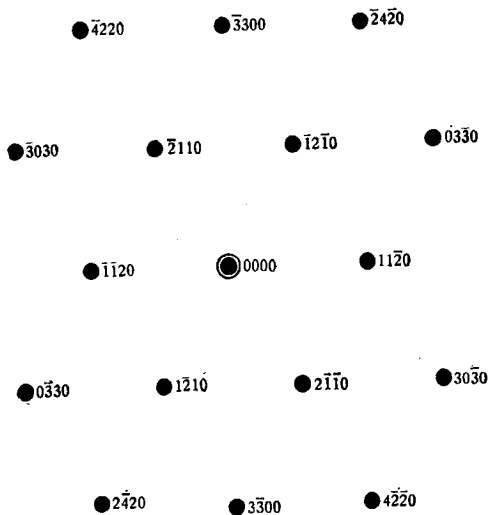
结 果

1. 晶胞参数和对称性

在电子显微镜观察中发现,黄河矿 $\{0001\}$ 及 $\{1000\}$ 解理均较发育。常观察到有六角对称性的 $[0001]$ 电子衍射花样(图1),也观察到包含 $000l$ 衍射的电子衍射花样(图2和图3)。令试样绕平行于 $[0001]$ 方向的轴倾转,可以得到一系列都有 $000l$ 衍射的电子衍射花样。从衍射花样上测得晶体的六角晶胞参数 $a = 5.07 \text{ \AA}$, $c = 38.6 \text{ \AA}$ 。 a 的大小和X射线衍射的结果^[2]一致,但是 c 比X射线衍射的结果大一倍,它等于该矿亚晶胞沿相同方向上周期的四倍,这与本文部分作者最近用X射线衍射方法所得的新结果 $c = 38.08 \text{ \AA}$ 相近^[9]。



(a) 黄河矿的 $[0001]$ 电子衍射花样,
圆环是金标样的衍射



(b) 为图1(a)的指标化

图 1

衍射斑点满足消光条件 $-h + k + l = 3n$ 。于是,晶体的可能空间群为 $R\bar{3}m$, $R3m$, $R32$, $R\bar{3}$ 和 $R3$ 。

黄河矿晶体的电子衍射花样与其他钡-铈氟碳酸盐矿物有相似的特点,即衍射斑点强度沿 c^* 方向呈周期性起伏。从图2和图3可见,凡满足 $l = 4n$ 的衍射斑点均为强点。这些衍射斑点是黄河矿晶体亚结构的贡献。它们也直观地说明了晶体真晶胞的 c 轴应是亚晶胞相应晶轴的四倍。

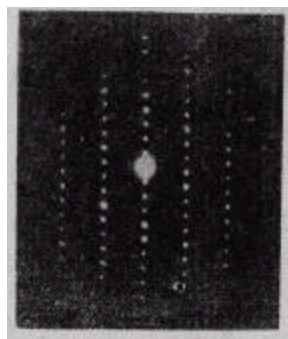
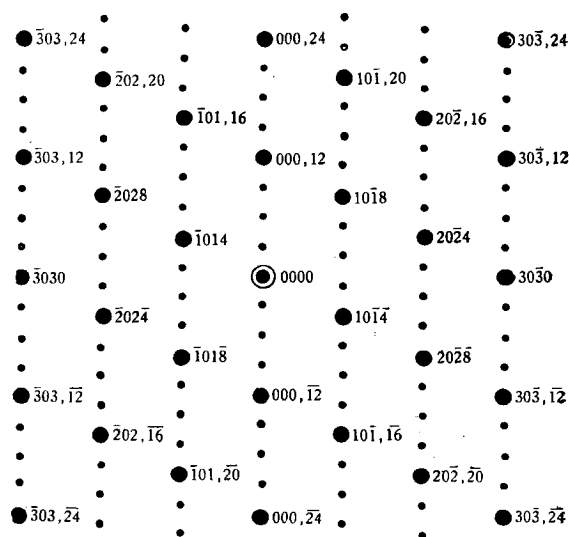
(a) 黄河矿的 $[01\bar{1}0]$ 电子衍射花样(b) 为图 2(a) 的指标化 凡指标满足 $l = 4n$ (n 为整数) 的衍射斑点均是亚结构的贡献

图 2

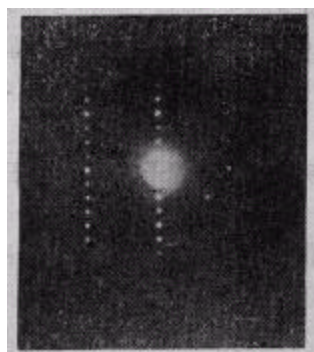
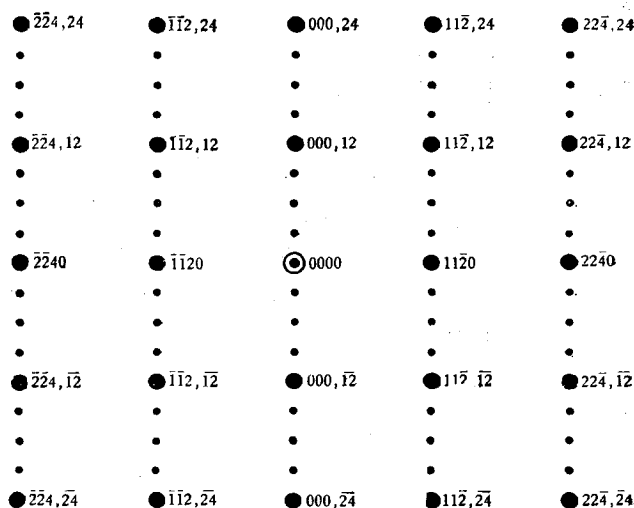
(a) 黄河矿的 $[1\bar{1}00]$ 电子衍射花样(b) 为图 3(a) 的指标化 凡指标满足 $l = 4n$ (n 为整数) 的衍射斑点均是亚结构的贡献

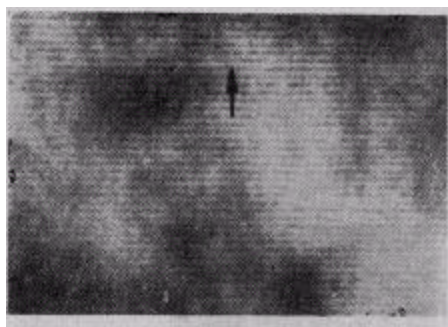
图 3

2. 晶格象

图 4 是黄河矿的晶格条纹象, 由 $000l$ 系统衍射形成。按衍射消光条件 $000l$ 衍射中只出现 $l = 3n$ 的衍射, 所以条纹象中没有显现出该矿 $c = 38.6 \text{ \AA}$ 的周期。象上的条纹间距为 $12.9 \text{ \AA}$, 是透过电子束和 ± 0003 衍射束相干涉的结果。条纹的间距一般是均匀的,



图 4

图 5 黄河矿的晶格条纹象 箭头所指处
条纹间距宽于一般,为 $14.0 \text{ \AA}$

但偶有间距稍异的条纹,如图 5 中箭头所指处的条纹间距为 $14.0 \text{ \AA}$,这反映了晶体沿 c 方向上的堆垛层错。

讨 论

1. 从图 2 和图 3 可见,与 X 射线衍射的情形相似,黄河矿亚结构对电子衍射的贡献也强于超结构衍射的贡献。据文献 [2] 报道,黄河矿超结构的 X 射线衍射斑点很微弱。可是,超结构的电子衍射斑点并不弱,其强度有些甚至可与亚结构的衍射斑点相比拟。这一方面如前述,因为电子衍射有相当强的动力学衍射效应,与 X 射线衍射相比,弱衍射点的强度相对增强,也因为只要很小的薄晶片即可给出清晰的电子衍射花样。另一方面,是因为轻原子对电子的散射本领相对地比对 X 射线的散射本领大。组成黄河矿的原子中,有比较重的钡原子和铈原子,也有较轻的氟原子、氧原子和碳原子。钡原子的原子序数为 56, 铈为 58, 它们的散射本领很相近。而且,它们对电子和 X 射线的散射本领都很强,而氟、氧、碳原子的散射本领要弱得多。在黄河矿的衍射分析中,如果只考虑晶体结构中的重原子钡和铈,忽略其他散射本领低的轻原子不计,则可把所讨论的结构称为亚结构。在衍射运动学近似下,原子对 X 射线和对电子的散射强度均与原子散射因子的平方成正比,而后者又均随原子序数增大而增大(对于电子的情形,在很低的散射角区域内,同一个周期元素的原子散射因子与原子序数的关系有反趋势,原子散射因子随原子序数增大而减小。但是,结构分析用到的散射角区域一般都在此反趋势区域之外)。不过,对 X 射线衍射而言,原子散射因子与原子序数的一次方成正比,而对于电子衍射,原子散射因子与原子序数的关系稍弱,约与原子序数的三分之二次方成正比。于是,轻原子与重原子对电子的原子散射因子之比,在电子散射的情形较在 X 射线散射的情形大。

由此显见,电子衍射分析由轻、重相差较悬殊的原子组成的晶体结构有明显的优越性。尽管由于动力学衍射效应,用电子衍射方法独立地测定晶体的结构有一定困难,但是把电子衍射作为 X 射线衍射的一种辅助手段是十分有益的。我们近来用电子衍射方法,研究我国发现的其他钡-铈氟碳酸盐新矿物的工作,也取得了一定的结果。

2. 在已发现的钡-铈氟碳酸盐矿物中,除黄河矿外,尚有最早在南格陵兰发现的氟碳钡铈矿 $[\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ ^[3], 在我国发现的氟碳铈钡矿 $[\text{Ba}_3\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2]$ ^[4] 和中华铈矿

[$\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$]^[5]. 这些矿物的晶体结构有相似的特点, 有些有相近的亚结构^[2,6]. 钡与铈原子比等于 1 和小于 1 的黄河矿和氟碳钡铈矿中, 重原子和碳酸根各自组成垂直于 *c* 轴的面网, 并以一定的方式交替排列. 这一点又和钙与铈原子比等于或小于 1 的钙-铈氟碳酸盐矿物的晶体结构十分相似^[2,7]. 钡-铈和钙-铈两个系列的氟碳酸盐矿物的晶体结构都可以用两种基层来描述. 一种是铈-铈基层(图 6(a), 7(a)), 它是这两个系列矿物所共有的; 另一种是钡-铈基层(图 6(b))或钙-铈基层(图 7(b)). 钡-铈基层本身或与铈-铈基层一起, 以一定方式交替排列构成钡-铈氟碳酸盐矿物的晶体结构(图 6(c), (d)); 钙-铈基层本身或与铈-铈基层一起, 以一定方式交替排列构成钙-铈氟碳酸盐矿物的晶体结构(图 7(c)). 最近我们在观察同时含有钙和钡的铈氟碳酸盐矿物晶格象时还发现, 这种矿物的晶体结构乃由不同组分钙-铈氟碳酸盐矿物和不同组分钡-铈氟碳酸盐矿物的单层无序地堆垛而成^[7].

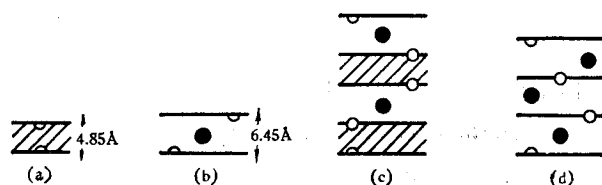


图 6 (a) 铈-铈基层; (b) 钡-铈基层; (c) 氟碳钡铈矿晶体结构中钡-铈基层与铈-铈基层的堆垛; (d) 黄河矿晶体结构中钡-铈基层的堆垛

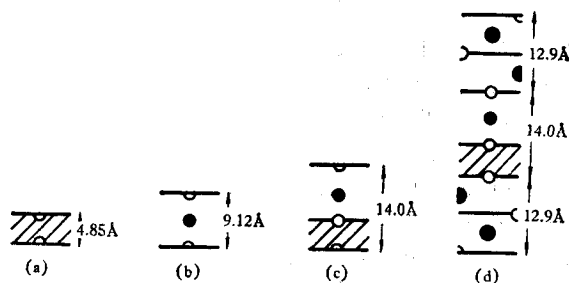


图 7 (a) 铈-铈基层; (b) 钙-铈基层; (c) 氟碳钙-铈矿晶体结构中钙-铈基层与铈-铈基层的堆垛; (d) 黄河矿晶体结构中夹有钙-铈基层的可能堆垛

微区 X 射线能谱分析发现, 黄河矿中偶有少量钙. 结合上述情形看来, 图 5 晶格象所显示出的堆垛层错可能是由于钙原子有序地取代了钡原子, 形成了一个垂直于 *c* 轴的钙原子面网之故. 钡-铈基层高度为 $6.45 \text{ \AA}$. 间距为 $12.9 \text{ \AA}$ 的晶格条纹相应于两个钡-铈基层. 钙-铈基层高度为 $9.12 \text{ \AA}$, 铈-铈基层高度为 $4.85 \text{ \AA}$. 图 5 中间距为 $14.0 \text{ \AA}$ 的晶格条纹可能相应于一个钙-铈基层加上一个铈-铈基层. 图 7(d) 为黄河矿晶体结构中夹有钙铈基层和铈-铈基层的可能堆垛示意图.

无疑, 对黄河矿进行更高分辨的电子显微镜研究将是很有意思的, 有可能会得出 X 射线衍射和电子衍射方法所得不到的许多结构资料.

北京市理化分析测试中心对本工作给予大力支持, 提供使用 Philips EM 400 电子显微镜, 作者在

此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. H. 谢苗诺夫、张培善, 科学通报, 6(1961), 46.
- [2] 范海福、张荣英、赵国俊, 物理学报, 19(1963), 466.
- [3] G. Fink, *Meddeleser om Grönland*, 24 (1901), 42.
- [4] 王贤觉等, 地球化学, 1(1973), 31.
- [5] 张培善、陶克捷、李方华, 矿物学报, 2(1981), 65.
- [6] 彭志忠、沈今川, 国际地质学术论文集, (1979), 11—17 页.
- [7] 樊汉节、李方华, 本刊本期, 680.
- [8] 李方华、樊汉节, 物理学报, 待发表.
- [9] 千金子、傅平秋、孔祐华、龚国洪, 本刊本期.

ELECTRON MICROSCOPY OF HUANGHOITE

LI FANG-HUA FAN HAN-JIE YANG DA-YU

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

FU PING-QIU KONG YOU-HUA

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Huanghoite $[\text{BaCe}(\text{CO}_3)\text{F}]$ is a new mineral discovered in China. The parameters of the hexagonal unit cell have been determined as $a=5.07 \text{ \AA}$, $c=38.6 \text{ \AA}$ by using electron diffraction method. The value of c is twice as large as that determined previously by X-ray diffraction analysis. Huanghoite is composed of atoms with large difference in atomic number. The advantage of electron diffraction in investigating such kind of minerals is discussed.

The stacking faults along direction c have been observed by lattice imaging technique. The possible cause of formation of such faults is proposed.