中国科学: 地球科学 2012 年 第 42 卷 第 1 期: 111 ~ 116
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

香花石双晶(孪晶)结构的背散射电子衍射研究

赵珊茸[①*], 徐海军[②], 王勤燕[①], 卢练[①], 徐畅[①]

① 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;
② 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074
* E-mail: shanrongzhao@yahoo.com.cn

收稿日期: 2011-05-05; 接受日期: 2011-08-23
国家自然科学基金项目(批准号: 40872040, 40472023)资助

摘要 香花石($Ca_3Li_2[BeSiO_4]_3F_2$, $I2_13$)是 1958 年在中国发现的第一个新矿物, 它在地球上产出非常稀少. 近年来对香花石的研究报道也很少. 本文对复杂的香花石晶体形态进行了测量, 并借助背散射电子衍射(electron backscattered diffraction, EBSD)技术发现了香花石的双晶结构, 双晶关系的分析是基于极图进行的. 香花石的双晶律是双晶面{110}. 这种双晶律与以前用结晶学理论分析推测出的香花石双晶律完全相同, 本文的散射电子衍射实验研究证实了以前对香花石双晶律的分析结论. 这种香花石的双晶结构自 1958 年香花石被发现以来从未报道过.

关键词
香花石
晶体形貌
晶体对称
双晶
背散射电子衍射(EBSD)

香花石($Ca_3Li_2[BeSiO_4]_3F_2$, $I\ 2_13$)是 1958 年在中国发现的第一个新矿物, 1959 年被国际矿物学会(IMA)认证[1~3]. 彭志忠等[4]在 1964 年对香花石复杂的晶体形态进行了测量, 地质科学研究院晶体结构研究组和中国科学院晶体结构研究组联合测试了香花石的晶体结构[5]. 18 年以后的 1991 年前苏联学者 Rastsvetaeva 等[6]也测试了香花石的晶体结构. 两次结构测试结果都表明, 香花石是一种由 Si-O 四面体和 Be-O 四面体连接而成的架状结构, 空间群 $I2_13$, 在参考文献[5]中 a_0 = 1.2876 nm, 在参考文献[6]中 a_0= 1.2864 nm. 彭志忠等[4]在 1964 年所报道的香花石晶体形态是一个非常复杂而漂亮的形态, 其上发育的晶面近百个. 由于香花石样品在地球上已经很难找到, 近年来对它的研究甚少. 本文对复杂的香花石晶体形态进行了重新测量, 并用背散射电子衍射(electron backscattered diffraction, EBSD)技术发现了香花石的一种双晶结构, 这种双晶律恰好与我们以前用结晶学理论分析推测出的香花石双晶律完全相同[7]. 也就是说, 本文的背散射电子衍射实验研究证实了我们以前对香花石双晶律的理论分析结论.

1 试验方法与分析

香花石产于湖南香花岭地区的变质岩中. 将岩石小心压碎后, 挑出几粒香花石晶体, 然后对其镀金, 在扫描电子显微镜(SEM, 型号 Quanta 200)下进行观察. 图 1 给出了 3 个香花石晶体的 SEM 图像. 由于晶体形态中的晶棱不是太清楚, 我们在晶棱处加了一条线或虚线来将形态图表达清楚(见图 1(b)).

我们用双圈反射测角仪(型号 STONE, J(2.15.2))测量了香花石晶体上所有晶面的晶面符号, 结果见表 1.

英文引用格式: Zhao S R, Xu H J, Wang Q Y, et al. An electron backscattered diffraction study of twin structure in hsianghualite. Sci China Earth Sci, 2011, 55: 53−57, doi: 10.1007/s11430-011-4319-6

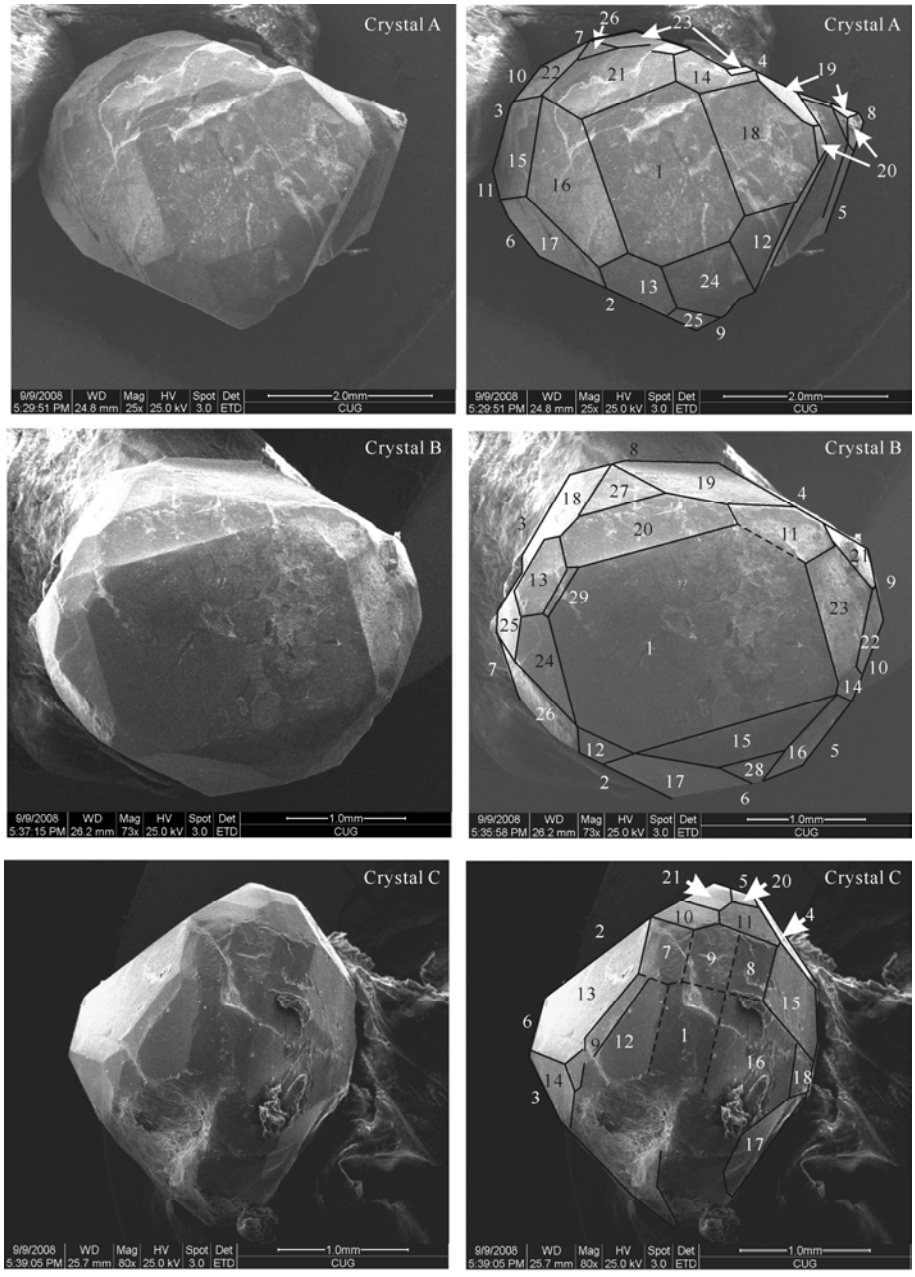

图 1　香花石晶体的扫描电子-二次电子图像(SEM-SEI)

表 1 和图 1 中这 3 个香花石晶体上的所有单形, 在 1964 年彭志忠等[4]所报道的香花石晶体形态上都可找到. 但是, 彭志忠等[4]所报道的晶体形态中出现的有些单形在本文 3 个香花石晶体上没有出现, 例如: 正五角十二面体{310}, 正四角三四面体{332}, 负四角三四面体$\{33\bar{2}\}$.

从测量结果我们知道, 晶体 C 发育一对五角三四面体的左右形{321}和{231}(第 20 和 21 号晶面). 根据我们的理论推测[7], 晶体 C 应该是一个双晶, 因为左形和右形不能同时出现在一个单晶体上. 为了验证这一双晶结构, 我们将晶体 C 切片、抛磨, 并镀上一层约 100 纳米厚的碳, 然后在扫描电子显微镜下安装的背散射电子衍射仪(EBSD, 型号: Nordlys-II, Channel 5.0)对晶体 C 的结晶学取向进行测试, 加速

表 1　香花石晶体上的晶面符号 a)

晶体	晶面编号: 晶面所属单形及单形符号
晶体 A	1, 2, 3, 4, 5: 立方体{100}
	6, 7, 8, 9, 12, 13, 14: 菱形十二面体{110}
	21, 22, 23, 24, 25: 正三角三四面体{211}
	15, 16, 17, 18, 19, 20: 负三角三四面体{21 $\bar{1}$ }
	26: 正四面体{111}
	10, 11: 负五角十二面体{130}
晶体 B	1, 2, 3, 4, 5: 立方体{100}
	6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14: 菱形十二面体{110}
	15, 16, 17, 18, 19, 20: 正三角三四面体{211}
	21, 22, 23, 24, 25, 26: 负三角三四面体{21 $\bar{1}$ }
	27, 28: 正四面体{111}
	29, 10: 负五角十二面体{130}
晶体 C	1, 2, 3, 4: 立方体{100}
	5, 6, 7, 8: 菱形十二面体{110}
	9, 10, 11: 正三角三四面体{211}
	12, 13, 14, 15, 16, 17: 负三角三四面体{21 $\bar{1}$ }
	18, 19: 正四面体{11 $\bar{1}$ }
	20: 正五角三四面体(右形){321}
	21: 正五角三四面体(左形){231}

a) 正形与负形的选择是人为的, 取决于晶体的取向. 如果将样品的取向沿⟨001⟩旋转 90°, 正形就变成了负形了, 反之亦然

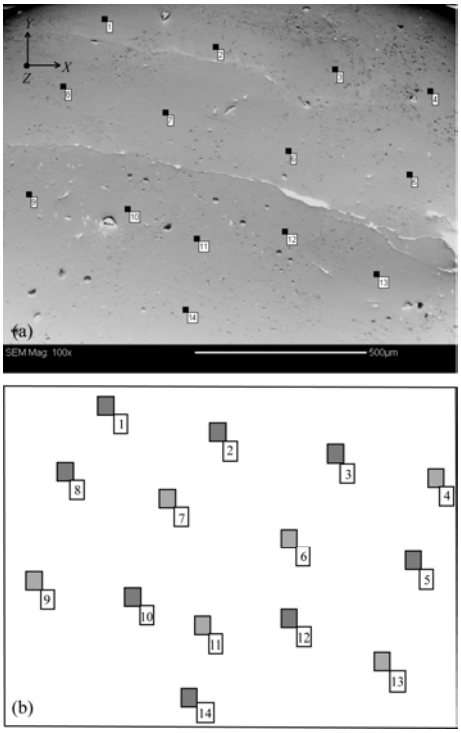

图 2　晶体 C 切面扫描电子-背散射电子形貌图(SEM-BSE) (a)及其示意图(b)

左上角为样品台的坐标系. 深灰方块代表暗蓝色, 浅灰方块代表暗绿色

电压为 20 kV.

图 2 给出的是晶体 C 切面的 SEM 形貌图, 我们在这个切面上测试了 14 个点, 得出了其菊池衍射花样. 衍射花样证实晶体是香花石. 在 EBSD 系统中用于解菊池衍射花样的数据为: $I\,2_13$, a_0 = 1.2864 nm[6].

在这 14 个测试点中, 有两种颜色: 第 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12 和 14 点是暗蓝色; 而第 4, 6, 7, 9, 11 和 13 点是暗绿色. 测试点的颜色是由 EBSD 系统的软件自动给出的, 用于区别不同的结晶学取向. 因此, 第 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12 和 14 点与第 4, 6, 7, 9, 11 和 13 点所具有的结晶学取向不同. 也就是说, 晶体 C 具有两种不同结晶学取向的晶畴. 为了简化, 本文称第 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12 和 14 点所代表的晶畴为晶畴 1, 第 4, 6, 7, 9, 11 和 13 点所代表的晶畴为晶畴 4.

由于在图 2(a)中的暗蓝色与暗绿色不太好区分, 我们画了一个示意图(图 2(b))用于突出这两种颜色的区别.

然而, 所有这 14 个点的菊池衍射花样是一样的. 图 3(a)给出晶畴 1 与晶畴 4 的原始菊池衍射花样, 图 3(b)给出晶畴 1 与晶畴 4 进行过计算并有解的菊池衍射花样, 看上去两个晶畴的菊池衍射花样的解的指数不一样, 但实际上在点群 23 中这种指数是相等的(如 100 = 0 $\bar{1}$ 0, 301 = 0 $\bar{3}$ 1, 201 = 0 $\bar{2}$ 1, ….). 所以, 晶畴 1 与晶畴 4 的菊池衍射花样的解完全一样. 这样就造成一种错觉, 从菊池衍射花样来看这 14 个点没有取向差. 然而, 当我们用极图来分析结晶学取向时, 就发现晶畴 1 与晶畴 4 具有不同的结晶学取向. 这是一个很有趣的现象, 菊池衍射花样不能够区分的两种取向差而测试点的颜色却能够区分. 之所以菊池衍射花样不能够区分这两种取向差, 是因为香花石的这种双晶为双晶指数=1 的双晶.

现在我们用极图来分析这两个晶畴的取向关系. 从图 4 可见, 两个晶畴的{100}, {110}和{111}极点是重合的, 但是{310}和{321}极点是呈对称性分布的. 当我们在{310}极图和{321}极图上画出{110}面的迹线时(见图 5), 可以很清楚地看出, 晶畴 1 与晶畴 4 的{310}极点、{321}极点是以{110}面为镜面对称分布的. 这就证实了这两个晶畴的对称关系是以{110}为对称面的关系, 这种关系恰好就是我们以前报道过的香花石的双晶关系[7]. 所以, 我们曾经用结晶学理

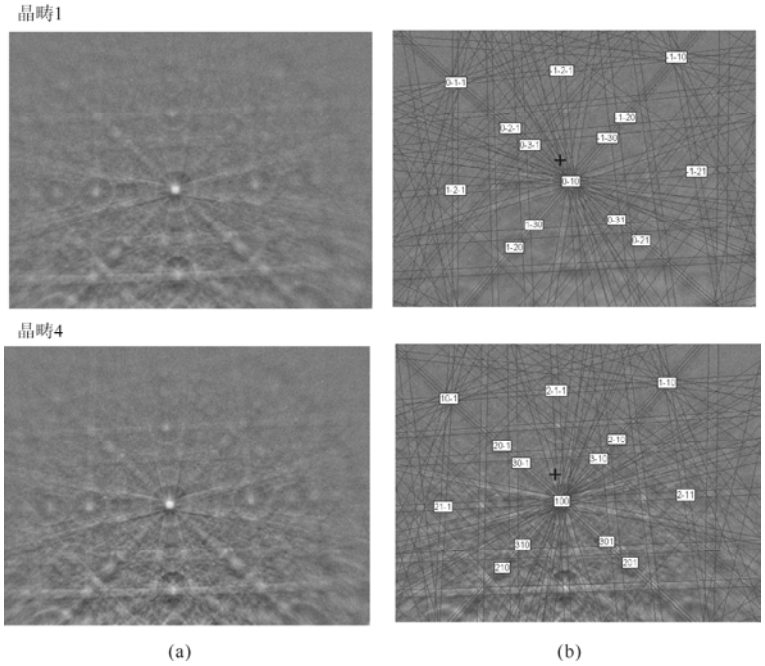

图 3　晶畴 1 和晶畴 4 的菊池衍射花样(a)及其解(b)

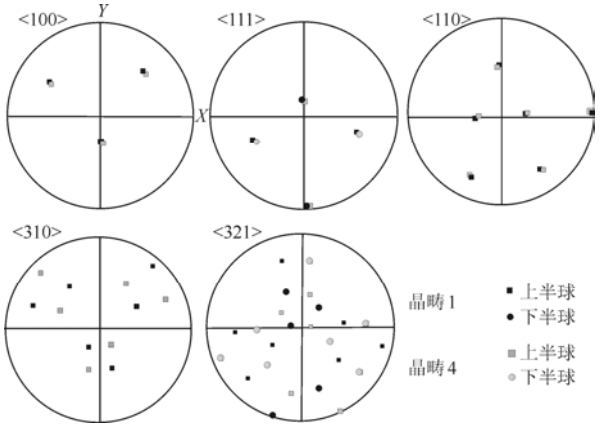

图 4　晶畴 1 与晶畴 4 的极图(*X*-*Y* 是样品台坐标系)

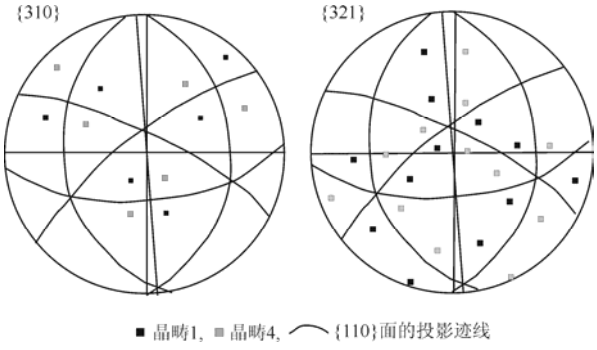

图 5　晶畴 1 与晶畴 4 的{310}极点和{321}极点以{110}为对称面的关系

论推测的关于香花石的可能双晶结构, 在本文的 EBSD 实验研究中得到了确认.

我们还企图得出晶体 C 能够反映双晶界线和双晶畴形态的取向扫描图, 但是很遗憾, 取向图要求晶体很纯净才能得出, 香花石晶体中含有许多包裹体对扫描图进行干扰, 所以未能成功.

最后, 我们对一块含有许多香花石小晶粒的岩石标本进行切片、抛磨, 抛磨后的岩石切片进行镀碳(约 100 nm 厚) 后也做了 EBSD 测试. 图 6 是样品的 SEM 形貌图, 我们在每个香花石晶体内测试几个衍射点得出其菊池衍射花样, 以探测每个晶体内部的双晶畴, 取向分析方法与上述的方法相同. 我们发现, 第 32 与 33 点之间、第 42 与 43 点之间, 也具有上述的双晶关系, 它们的{310}极点也是以{110}面为对称面分布的(见图 7). 在图 6 中我们一共在 7 个晶体中测试了 17 个点, 就发现有两个晶体具有双晶结构, 说明香花石的这种双晶结构是很常见的.

2　讨论

上述的香花石双晶结构是比较难以鉴别出来的, 两个双晶畴的取向很相似, 其{100}, {110}和{111}极点都是一致的. 这样的事实就导致两个双晶畴的菊池衍射花样是一样的(见图 3). 但是, EBSD 测试点

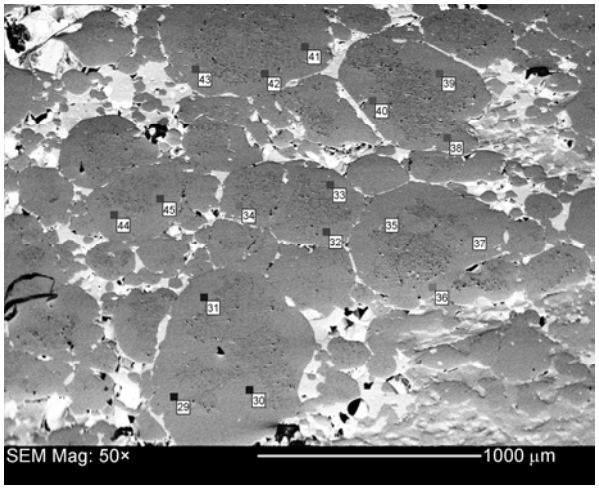

图 6　包含许多香花石晶体的岩石切面的扫描电子-背散射电子形貌图(SEM-BSE)

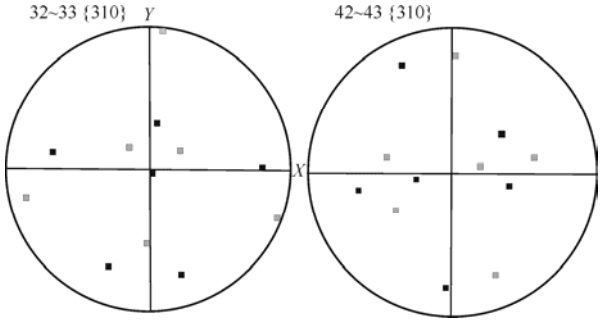

图 7　第 32 与 33 点、第 42 与 43 点的{310}极图

的颜色却可以显示出这两个双晶畴的取向差. 更进一步的分析是用极图, {310}和{321}极图能很清楚地反映出两个晶畴的双晶关系.

根据由 Mallard[8]于 1879 年和 Friedel[9,10]于 1904 和 1926 年提出的关于双晶的空间格子分析理论, 本文报道的香花石双晶是属于一种双晶指数=1 的 merohedry 双晶. 在这种双晶结构中, 单晶体的空间格子与双晶的空间格子是一样的, 也就是说, 两种取向的晶体之间的空间格子的兼容性(平行性)是完全的[11,12]. 这样的双晶是不容易被衍射花样鉴别出来的[13].

我们在以前的报道[7]中, 基于晶体的左形与右形的结晶学规律分析了香花石的双晶律, 并提出, 如果在一个晶体上同时出现左形与右形, 这个晶体一定不是单晶体而是双晶, 因为左形与右形代表了不同的取向畴. 以石英为例, 如果某个石英晶体上同时发育三方偏方面体的左形与右形晶面, 则这个石英一定是巴西双晶. 在本文中, 我们先发现晶体 C 上同时存在五角三四面体的左形与右形, 因此我们推测它可能是一个双晶, 然后, 我们用 EBSD 测试方法验证了这种双晶. 这就证明了一旦发现有左形与右形同时存在就一定是双晶的结论. 但是, 并不是所有的双晶都一定要发育左形与右形的, 如果某个晶体上没有发育一对左形与右形, 这个晶体仍然可能是双晶.

3　结论

在彭志忠等[4]于 1964 年测量的香花石复杂而美丽的晶体形态发表后近 50 年, 本文对香花石晶体形态进行了重新测量. 香花石晶体形态上如果同时发育左形与右形, 则这个香花石一定石双晶, 这一结论通过EBSD测试而得到证实. 香花石的双晶要素是双晶面{110}, 这恰好是五角三四面体左形与右形的镜面. 本文的实验研究验证了我们以前关于香花石双晶的结晶学理论推测, 即, 如果有一对左形与右形同时出现在晶体形态上, 则这个晶体一定是双晶.

致谢　感谢中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室提供 EBSD 测试; 感谢汪凡和袁文静同学在晶体测量过程中的工作, 感谢审稿人提出修改建议.

参考文献

1　我国发现了世界上前所未有的含铍矿物——香花石. 地质月刊, 1958, 7: 35
2　黄蕴慧, 杜绍华. 含铍新矿物——香花石. 知识就是力量, 1958, 10: 25
3　王璞, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学(中册). 北京: 地质出版社, 1984. 127–128
4　彭志忠, 张荣英, 张光荣. 香花石的形态. 地质学报. 1964, 44: 81–85
5　地质科学研究院与中国科学院晶体结构研究组. 香花石的晶体结构. 地质学报, 1973, 2: 226–242
6　Rastsvetaeva R K, Rehlova, O Y, Andrianov V I, et al. Hsianghualite crystal structure (in Russian). Doklady Akad Nauk SSSR, 1991, 316:

624–629
7 Zhao S R, Yang M L, Lu L, et al. A possible twin structure on hsianghualite morphology. J Syn Cryst, 2007, 36: 1096–1099
8 Mallard E. Traitè de cristallographie gèomètrique et physique, Vol. I. Paris: Dunod, 1879. 372
9 Friedel G. Ètude sur les groupements cristallins. Extrait du Bullettin de la Sociètè de l`lndustrie, Quatrième sèrie, Tomes III e IV. Saint-Ètienne: Sociètè de l`imprimerie Thèolier J. Thomas et C, 1904. 485
10 Friedel G. Lecons de Cristallographie. Berger-Levrault, Nancy, Paris: Strasbourg, 1926. XIX+602
11 Hahn T, Klapper H. Twinning of crystals. In: Authier A, ed. Physical Properties of Crystals, Vol. D of International Tables for Crystallography 3. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. 393–448
12 Koch E. Twinning. In: Prince E, ed. Mathematical, Physical and Chemical Tables, Vol. C of International Tables for Crystallography. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2006. 10–14
13 Catti M, Ferrais G. Twinning by merohedry and X-ray crystal structure determination. Acta Cryst, 1976, A32: 163–165