

碱性花岗岩中稀土矿物微观地质异常及其意义

孟大维^{1,2}, 龚俊锋¹, 于梅花¹

(1. 中国地质大学数理系, 湖北武汉 430074; 2. 中国科学院金属研究所固体原子像开放实验室, 辽宁沈阳 110015)

摘要: 四川冕西霓石碱性花岗岩中的稀土矿物主要为钙稀土氟碳酸盐矿物系列, 通过选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电子显微术(HRTEM)研究发现该系列矿物晶体结构中广泛发育复杂多样的微观地质异常现象, 其主要类型有: (1) 由该系列两个端员矿物氟碳铈矿结构层(B)与直氟碳钙铈矿结构层(S)以不同比例沿 *c* 轴方向有序堆垛形成的 $B_m S_n$ 型规则混层结构; (2) 无序堆垛形成的有序—无序结构晶畴; (3) 由堆垛层错形成的无序混层结构、氟碳钙铈矿中不同多型体间的共格连生结构和相转变等; (4) 氟碳铈矿结构中的平行于[0001]方向的平移畴及一维无公度调制结构, 该类调制结构可能是由于矿物中原子占位有序度的变化而形成的无序结构状态。

关键词: 稀土矿物; 混层; 多型; 调制结构; 高分辨透射电子显微术。

中图分类号: P578.6⁺1; P585.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2001)05-0496-05

作者简介: 孟大维(1957—), 男, 教授, 1994年毕业于中国地质大学研究生院, 获理学博士学位, 现主要从事矿物物理及材料物理的教学及研究工作。

钙稀土氟碳酸盐矿物系列是氟碳酸盐稀土矿物中的主要组成部分, 它是由4个独立矿物种[氟碳铈矿(B)、氟碳钙铈矿(BS)、伦琴矿(BS_2)和直氟碳钙铈矿(S)]和一系列 $B_m S_n$ 型规则混层矿物组成的具有复杂结构特征的晶变系列^[1~8]。Donnay等^[1]和Landuyt等^[2]对钙稀土氟碳酸盐矿物系列的晶体结构研究后认为, 该类矿物可通过平行于六方晶系(0001)平面的四种不同晶层来描述, 其化学成分的一般通式为 $Ca_x Ce_y (CO_3)_{x+y} F_y$ ($x < y$)。该系列矿物可视为由两个端员矿物氟碳铈矿 $Ce(CO_3)F$ 结构层(B)与直氟碳钙铈矿 $CaCe(CO_3)_2F$ 结构层(S)以不同的比例构成的。在此之后对该系列矿物的进一步研究集中体现在对氟碳铈矿、直氟碳钙铈矿及其他矿物相的研究中^[3,9,10]。本工作在此基础上利用HRTEM对四川冕西霓石碱性花岗岩中的钙稀土氟碳酸盐矿物超微结构进行了深入的研究, 以期获得更多的超微观尺度的地质异常信息, 为研究成矿地质环境、成因机制及演化历史提供重要的微观依据。

1 样品和实验方法

研究样品取自四川冕西牦牛坪霓石碱性花岗岩稀土矿床, 岩石呈块状斑杂状构造, 以细粒花岗结构为主, 伴随不同程度的交代结构。主要矿物组合为长石、石英、方解石、磁铁矿、氟碳钙铈矿等。研究的样品是该矿床中分布最广的稀土矿物之一。共生矿物的组合特点及稀土矿物在岩体中的空间分布状态反映了极其复杂的岩石构造和矿物组合特征^[11]。透射电镜(TEM)观察的样品是经过偏光显微镜和X射线衍射分析后精心挑选的。其粒径约0.08~0.20 mm。该类矿物的研究是在Philips—CM12型TEM($C_s=2.0$ mm, 点分辨率为0.34 nm)和JEOL—2000EX II型HRTEM($C_s=0.7$ mm, 点分辨率为0.21 nm)上进行的, 工作电压分别为120 kV和200 kV, 双倾台倾角范围分别为 $\pm 45^\circ$ 和 $\pm 10^\circ$ 。由于该样品为层状结构, 且具有{0001}不完全解理, 因此观察时选择[0001]方向平行于样品膜面, 使图像中始终含有*c*轴, 以便更容易地研究*c*轴方向的矿物超微结构特征, 获得较理想的微观地质异常信息。

收稿日期: 2000—11—30

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 49872069 和 49102019); 教育部高等学校骨干教师资助计划项目(GG—709—10491—1008); 国土资源部矿产资源定量预测及勘查评价开放研究实验室资助项目。

2 微结构特征及讨论

2.1 有序—无序混层结构

钙稀土氟碳酸盐各矿物种之间体衍交生结构较为发育,在电镜下可观察到不同类型的 B_mS_n 型规则或不规则混层结构. 图 1a 为 BBS(B_2S) 规则混层结构, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 图中斑点明锐, 分布特征为六方对称. 在对应的 HRTEM 像中, 结构单元层重复堆垛间距为 1.884 nm, 它等于两组氟碳铈矿结构单元层(B)的高度加上一组直氟碳钙铈矿结构单元层(S)的高度, 或等于一组氟碳铈矿结构单元层(B)的高度加上一组氟碳钙铈矿结构单元层(BS)的高度. HRTEM 像中深色条纹为 CeF 离子层; 两组 CeF 层之间为 CO_3 离子层; 白色粗条纹为 $CO_3-Ca-CO_3$ 离子层. 因此 BBS 层中离子层的堆垛形式为 $CeF-CO_3-CeF-CO_3-CeF-CO_3-Ca-CO_3-CeF$, 分析结果列于表 1. 图 1b 为 B_5S_4 ($BBSBSBSBS$) 规则混层结构, SAED 图中衍射斑点呈六方原始格子对称, 透射斑与最强衍射斑点(图中指标位置)之间有 12 个弱衍射斑点, 故距透射斑最近的弱衍射斑指标为 $000\bar{1}$, 而第一个强衍射斑应为 $000\bar{13}$, 相应的晶面间距 $d_{(000\bar{13})} = 0.471 \text{ nm}$, $c = d_{(000\bar{1})} = d_{(000\bar{13})} \times 13 = 6.123 \text{ nm}$. 由 HRTEM 像(图 1b)可见 B_5S_4 结构重复周期是由一组 BBS(B_2S 间距为 1.884 nm)和三组氟碳钙铈矿结构单元层(BS, 间距为 1.413 nm)构成的, 其结构单元层或晶胞高度 $c = 1.884 \text{ nm} + 3 \times 1.413 \text{ nm} = 6.123 \text{ nm}$ (见表 1). 与 SAED 分析结果相吻合.

该类矿物结构中除了存在规则有序混层结构(粒径 $< 0.5 \mu\text{m}$)外, 在同一视域还经常观察到纳米级或晶胞级尺度的 B_mS_n 型有序—无序混层结构, 图 1c 给出了 $B_4S_2(3R)$, $B_5S_4(1H)$, $B_3S_2(3R)$, $BS(6R_1)$ 和 B_8S_6-I 等多种混层结构畴区的 SAED 图及相

应的 HRTEM 像. 图 1c 展示了多种混层结构的 SAED 图及 HRTEM 像, 包括 $B_4S_2(3R)$, $B_5S_4(1H)$, $B_3S_2(3R)$, $BS(6R_1)$ 和 B_8S_6-I 等. 图 1d 展示了氟碳钙铈矿中的无序堆垛结构的 SAED 图及 HRTEM 像.

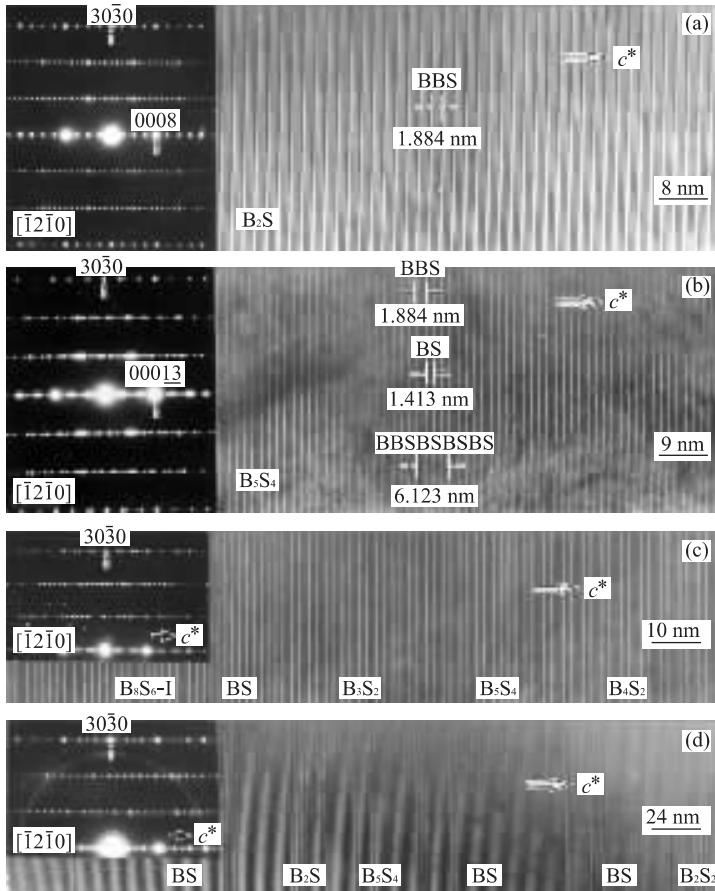


图 1 钙稀土氟碳酸盐矿物中的 B_2S (a)、新规则混层矿物 B_5S_4 (b)、 B_mS_n 结构间的有序—无序堆垛(c)和氟碳钙铈矿中的无序堆垛结构(d)

Fig. 1 B_2S of calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals (a), new, regular, mixed-layer mineral B_5S_4 (b), the order-disorder stacking among B_mS_n structures (c) and the disorder stacking structure in parsite (d)

表 1 钙稀土氟碳酸盐矿物晶体结构特征

Table 1 Crystal structures of Ca-REE fluorocarbonate minerals

矿物名称	晶系	晶胞参数/nm		结构层间距/nm	结构层堆垛方式	化学分子式	$\omega(\text{CaCO}_3)/\%$	参考文献
		a	c					
直氟碳钙铈矿 (S)	三方	0.710	5.472	0.910($d_{(0006)}$)	S ...	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	50.00	[1]
伦琴矿 (BS_2-6R)	三方	0.717	14.130	2.355($d_{(0006)}$)	BSS ...	$\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$	40.00	[4,5]
氟碳钙铈矿 (6R_1)	三方	0.715	8.478	1.413($d_{(0006)}$)	BS ...	$\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	33.33	[1~4]
氟碳钙铈矿 (6R_2)	三方	0.714	8.478	1.413($d_{(0006)}$)	BS ...	$\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	33.33	[4]
B_2S_2	三方	0.715	8.478	2.826($d_{(0003)}$)	BBSS ...	$\text{Ca}_2\text{Ce}_4(\text{CO}_3)_6\text{F}_4$	33.33	[4]
B_8S_6-I	六方	0.707	9.420	9.420($d_{(0001)}$)	BBBSBSBSBSBS ...	$\text{Ca}_6\text{Ce}_{14}(\text{CO}_3)_{20}\text{F}_{14}$	30.00	[8]
$\text{B}_5\text{S}_4(1\text{H})$	六方	0.715	6.123	6.123($d_{(0001)}$)	BBSBSBSBS ...	$\text{Ca}_4\text{Ce}_9(\text{CO}_3)_{13}\text{F}_9$	30.77	[4]
$\text{B}_3\text{S}_2(3\text{R})$	三方	0.710	9.891	3.297($d_{(0003)}$)	BBSBS ...	$\text{Ca}_2\text{Ce}_5(\text{CO}_3)_7\text{F}_5$	28.57	[2,4]
$\text{B}_4\text{S}_2(3\text{R})$	三方	0.714	11.304	3.768($d_{(0003)}$)	BBBSBS ...	$\text{Ca}_2\text{Ce}_6(\text{CO}_3)_8\text{F}_6$	25.00	[7]
$\text{B}_2\text{S}(2\text{H})$	六方	0.710	3.768	1.884($d_{(0002)}$)	BBS ...	$\text{CaCe}_3(\text{CO}_3)_4\text{F}_3$	25.00	[4,5]
氟碳铈矿 (B)	六方	0.717	0.978	0.489($d_{(0002)}$)	B ...	$\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$	0.00	[1~3]

应的 HRTEM 像. 电子衍射花样为 $\text{B}_4\text{S}_2(3\text{R})$, $\text{B}_3\text{S}_2(3\text{R})$, $\text{BS}(6\text{R}_1)$ 及 B_8S_6-I 四套独立的非对称性衍射斑点叠加的复合电子衍射图. 电子衍射斑点及高分辨晶格像显示 $\text{B}_4\text{S}_2(3\text{R})$ 和 $\text{B}_3\text{S}_2(3\text{R})$ 规则混层结构的重复周期分别为 3.768 nm (B_4S_2) 和 3.297 nm (B_3S_2), 晶体结构参数见表 1. 该类现象属于一种具有晶体缺陷的长程分布, 实际上这是一种由堆垛层错(或可视为在氟碳钙铈矿结构层 BS 中插入了氟碳铈矿结构层 B)形成的短程有序, 而长程无序的长周期混层结构, 主要是矿物形成过程中由结构中的 Ca^{2+} 离子浓度波动性的变化以及 CeF 离子层和 CO_3 层的错排引起的.

2.2 矿物中的共格连生

共格连生是指受三维晶格控制(晶胞有共同之处)的两个不同矿物种晶体间或同种矿物不同多型体间相互取向连生. 前者属于因多体反应形成的无序堆垛结构. 后者属于矿物晶体中某一结构单元层沿一定方向发生堆垛层错所形成的成分一致而结构不一致的不同多型体间的交生结构.

图 1d 显示的细条纹为氟碳钙铈矿 ($\text{BS}-6\text{R}_1$), 并伴有氟碳铈矿结构层 B ($\text{CeF}-\text{CO}_3-\text{CeF}$) 的插入及其在结构中的错排而形成的 BBS (B_2S) 和 BBSS (B_2S_2) 结构层(图中较宽的条带). BBS 层可视为每一组 BS 层中加入一 B 层, 而 BBSS 层可视为两组氟碳钙铈矿结构层 BSBS 中 B 与 S 的堆垛层序发生错排所致. 图 1d 中 SAED 斑点 c^* 方向弥散, 反映了多种不同矿物结构层的叠加. HRTEM 像中提供的信息证实了这一点. 该类结构是由氟碳铈矿结构层(B)与直氟碳钙铈矿结构层(S)沿 c 轴方向的无序堆垛形成.

图 2a 为氟碳钙铈矿 6R_1 和 6R_2 两种多型体共格连生结构, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 花样清晰地显示出两种多型体的复合电子衍射图, 两套斑点的对称特征均为六方正定向, 符合 $-h+k+l=3n(n=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ 的衍射规律, 表明参与共格连生的两种多型体的取向相同. 另外从 HRTEM 像可清晰地分辨两种多型结构的相对取向关系, 从中可见其结构单元层的无序堆垛现象.

2.3 氟碳铈矿晶体中的调制结构

氟碳铈矿结构中沿 $[02\bar{2}1]$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向晶体出现了附加结构, 即在原晶格周期上又叠加有较大周期的物质分布波的晶体结构, 这种晶体平移周期的变化改变了原晶体结构的对称特点. TEM 观察到不同的倒易平面内原子面在垂直于 $[10\bar{1}0]$ 方向呈非周期性排布的调制结构(或无公度调制结构), 其主要特征表现在: $[02\bar{2}1]$ (如图 2b 所示) 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带的 SAED 花样沿某些方向出现附加的卫星斑点, 这种一维无公度调制结构的调制波矢为 $q = 0.362 a^* - 0.724 b^* + 1.448 c^*$, 通过 TEM 能谱成分分析结果显示, 该晶体的化学成分未发现异常变化, 因此可能为结构调制形成的无序结构状态.

氟碳铈矿为该矿区质量分数最高(占稀土总量约 90%) 的稀土矿物, 其化学成分和晶体结构较稳定^[11]. 因此, 氟碳铈矿中的一维无公度调制结构的来源可能是由于该矿物结构中原子的占位有序度的变化, 如氟(F)或氧(O)原子的位移或有序空位形成的晶体附加结构. 该项研究在国内外还未见报道.

2.4 矿物中的相变及平移畴

图 2d 给出了不同矿物间以(0001)为界面的晶体结构缺陷, 电子衍射斑点的弥散现象及相应的

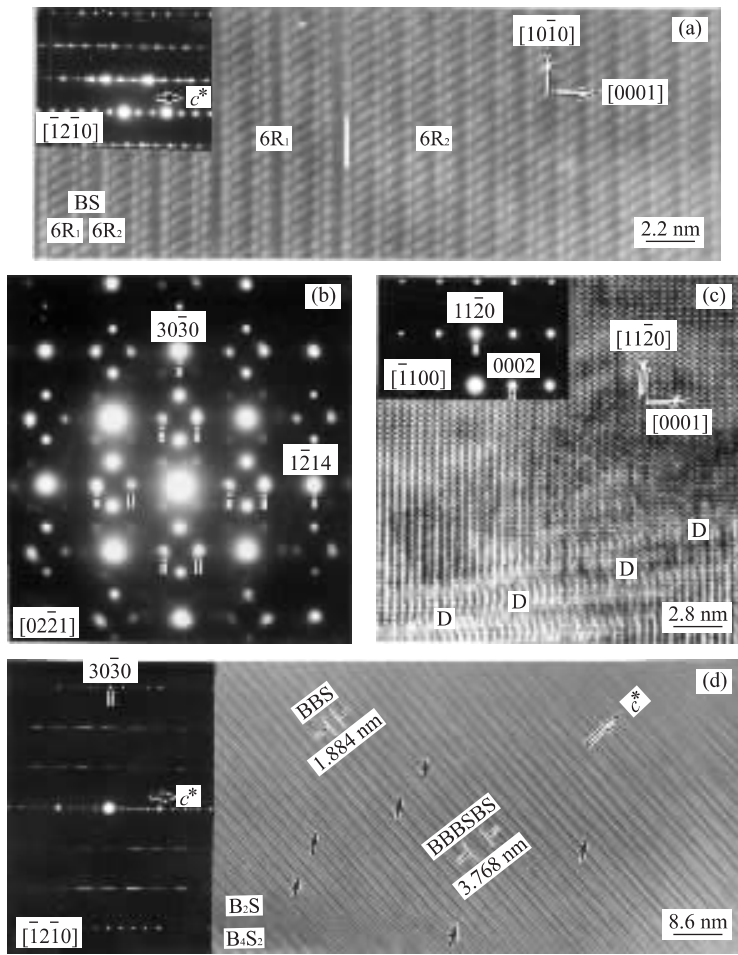


图 2 氟碳钙铈矿 6R₁ 与 6R₂ 多型体间的共格连生结构(a)、氟碳铈矿晶体中的调制结构(b)及平移畴结构(c)、B₂S 规则混层结构中的层错(或相转变)(d)

Fig. 2 Syntaxy structure between polytypes parisite-6R₁ and parisite-6R₂ (a), modulated structure (b) and the translation domain structure (c) in bastnaesite crystal, and faults (or phase transformation) in B₂S regular mixed-layer structure (d)

HRTEM 像所提供的信息证实了该晶片中存在堆垛层错及共格连生结构等。照片中多处出现(0001)面中的部分原子层沿 *c* 方向发生错位,层错区的左上部为 BBS(B₂S) 结构、右侧则以 BBBSBS(B₄S₂) 结构为主。由表 1 可知 B₂S 与 B₄S₂ 具有相同的化学成分,结构层间距呈整数倍关系,在 HRTEM 像中清晰可见,B₄S₂ 结构层是由两组 B₂S 结构层组合而成的。这是由于 B₂S 结构中的一组 CeF 离子层的错位而引起 B 与 S 的堆垛层序发生变化,即原 BBSBBS(两组 B₂S 基层)堆垛变成 BBBSBS(一组 B₄S₂ 基层)的堆垛模式,这是由层错引起的相转变而形成了一种新的 B₄S₂ 规则混层结构。

图 2c 为氟碳铈矿 [1100] 晶带含有变形结构的 SAED 图及其 HRTEM 像。其中“D”为微晶畴的畸

变过渡区,在“D”区内该矿物结构中的 CeF 离子层或 CO₃ 离子层沿 *c* 轴方向多次产生 $R=c/2$ 的周期性平移,这种现象是由于矿物晶体在结晶生长过程中的置换作用引起的平移畴结构。其畴界面平行于 [0001] 方向,相邻晶畴间可以通过沿 [0001] 方向平移 $c/2$ ($d_{(0002)}=0.489\text{ nm}$) 的移距而发生对称重复。

研究表明,不同地区、不同岩体产出的钙稀土氟碳酸盐矿物系列及其复杂的非均匀结构现象是地质体中岩浆演化后期的自结晶作用的产物^[3,11],其属于地质体演化过程中的平衡乃至非平衡相变和非平衡结构。矿物形成过程中的结晶速度、矿液中部分阳离子浓度的波动性涨落、结晶时的冷却速率等物理化学环境的变化,则易形成该类矿物中的混层结构、堆垛层错、体衍交生、微双晶、调制结构等晶体

缺陷. 该类稀土矿物中丰富多彩的地质异常特征及其变化规律真实地记录了自然界中地质体的形成历史及其演化过程中所保留下来的重要微观信息. 通过上述研究可以揭示其演化历史和成因机制等.

本工作得到了中国地质大学(武汉)胡光道教授、陈永清教授、王学平副教授的大力支持与帮助, 潘兆榘教授和杨光明教授参与了部分工作, 提供了研究样品, 并给予了多方面的指导, 在此表示深深的谢意.

参考文献:

[1] Donnay G, Donnay J D H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchysite [J]. *Am Mineral*, 1953, 38: 932-963.

[2] Landuyt J V, Amelinckx S. Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnaesite-synchysite series [J]. *Am Mineral*, 1975, 60: 351-358.

[3] 张培善, 陶克捷, 杨主明, 等. 中国稀土矿物学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 87-117.

[4] 吴秀玲, 杨光明, 潘兆榘, 等. 钙-铈氟碳酸盐矿物系列中新规则混层矿物的晶格像研究 [J]. *矿物学报*, 1991, 11(3): 193-199.

[5] 吴秀玲, 杨光明, 潘兆榘. 钙-铈氟碳酸盐矿物中 B_mS_n 型新多型的发现及其微结构的研究 [J]. *电子显微学报*, 1992, 11(3): 216-221.

[6] 孟大维, 吴秀玲, 杨光明, 等. 氟碳钙铈矿 $6R_2$ 新多型的 HREM 研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1994, 19(5): 655-661.

[7] 孟大维, 吴秀玲, 杨光明, 等. 氟碳钙铈矿结构中的晶体缺陷的 HREM 研究 [J]. *矿物学报*, 1995, 15(4): 376-382.

[8] Wu X L, Meng D W, Pan Z L, et al. Transmission electron microscopic study of new, regular, mixed-layer structures in calcium-rare-earth fluorocarbonate minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62(1): 55-64.

[9] Ni Y, Hughes J M, Mariano A N. The atomic arrangement of bastnaesite-(Ce), $Ce(CO_3)F$, and structural elements of synchysite-(Ce) and parisite-(Ce) [J]. *Am Mineral*, 1993, 78: 415-418.

[10] Wang L, Ni Y, Hughes J M, et al. The atomic arrangement of synchysite-(Ce), $CeCaF(CO_3)_2$ [J]. *Can Mineral*, 1994, 32: 865-871.

[11] 李钟发, 蒋明全, 杨光明. 四川冕西稀土成矿区的地质特征及其远景探讨 [J]. *地质科技情报*, 1992, 11(3): 51-58.

MICROSCOPIC GEOLOGICAL ABNORMALITY AND ITS SIGNIFICANCE OF RARE EARTH MINERALS IN ALKALI GRANITE

Meng Dawei^{1,2}, Gong Junfeng¹, Yu Meihua¹

(1. Department of Mathematics and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015, China)

Abstract: The rare-earth minerals within aegirine alkali granite from Mianning, Sichuan Province are mainly the calcium-rare-earth fluorocarbonate series. In this paper, the complicated, various geological abnormality is discovered by means of the selected area electron diffraction (SAED) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM): (1) the regular mixed-layer structure B_mS_n formed by the ordered stacking of the unit layers in bastnaesite (B) and synchysite (S) of this series in different scales along c direction; (2) the ordered-disordered domain structures formed by the disordered stacking; (3) the disordered mixed-layer structure formed by the stacking faults, the syntactic intergrowth and phase transition among different polytypes in parisite; (4) the translation domains parallel to the $[0001]$ direction in bastnaesite and the one-dimensional immensurate modulated structures which are probably disordered structures formed by the change of the ordered degree of atom occupations.

Key words: rare-earth mineral; mixed-layer; polytype; modulated structure; HRTEM.