

算频率, 然后与实测频率比较, 若二者相符合, 则这组力常数就视为原子间作用力的大小。

在力常数计算中, 一般采用Wilson的FG矩阵法。这个方法所包含的全部关系为

$$|FG - E\lambda| = 0$$

其中F是力常数矩阵, G是包含原子质量和空间关系的矩阵, E为单位矩阵, $\lambda = 4\pi^2 C^2 v^2$ 。一旦知道了某体系的F、G矩阵的各个矩阵元, 即可明确写出上述久期方程。一般来说, 这种方程很难解, 通常要作一系列矩阵变换和利用分子的对称性使方程大大降阶。为了减少力常数数目, 常采用简化力场, 例如Urey—Bradley力场。

在铁尖晶橄榄石情况下, SiO_4 四面体的位置对称性为Td, 其振动表示为 $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$, 但只有 F_2 类才是红外活性的, 故只考虑 F_2 类的振动。 F_2 类振动的久期方程为

$$|FG - E\lambda| = \begin{vmatrix} G_{11}F_{11} + G_{12}F_{21} - \lambda & G_{11}F_{12} + G_{12}F_{22} \\ G_{21}F_{11} + G_{22}F_{21} & G_{21}F_{12} + G_{22}F_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

经过反复计算, 得到的力常数为:

伸缩力常数: $K = 3.10$; 弯曲力常数: $H = 0.19$ (md/Å); 非键原子间排斥力常数 $F = 0.83$; 计算的频率 $\nu_3 = 830 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 489 \text{ cm}^{-1}$, 这与实测值是十分吻合的。

高分辨电子显微镜在地质科学中的应用

黄伯钧

随着电子学、电子光学和电镜制造技术的发展, 七十年代初出现了分辨率可达2埃的高分辨电镜。目前高分辨电镜的分辨率可达1.4埃, 放大倍数可达一百万倍。高分辨电镜的应用也日趋广泛, 已成为材料科学、矿物学、陶瓷学和生物学等学科中非常重要的研究工具。晶体结构和晶体缺陷象的模拟计算的成功, 为高分辨象的解释提供了可靠依据。

1. 晶体的理想性和非理想性: 晶体是化学成分均匀、内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体。这是理想晶体。但实际上, 晶体中都包含着或多或少的缺陷。在高分辨电镜问世以前, 人们就只能根据X射线衍射照片推测晶体中存在着缺陷; 比如, 从X射线照片上漫反射推测晶体中存在着细小的相畴。从劳厄图上的星芒推测晶体是不完善的, 但一直得不到证实。高分辨电镜解决了这个长期未能解决的问题。它可以将小至几埃的缺陷直接成象, 展示在人们面前。十多年来, 矿物学家们用高分辨电镜研究了许多种矿物, 发现绝大多数矿物中都包含着缺陷。其种类很多, 有位错、层错、点缺陷、柱状缺陷、面缺陷、双晶、连生、混层和调制结构等。

矿物里的结晶构造缺陷引起了矿物学和地质学家们的极大兴趣, 因为矿物中的缺陷能提供有关矿物的成因、矿物所经历的地质史及变质过程中固态反应的机制等信息。同时, 矿物中的缺陷与矿物的颜色、机械强度、化学性质、导热导电及可塑性也有密切关系。

2. 顽火辉石的多型相变：多型相变是矿物相变的一种类型，指的是化学成分不变而结构有变化的那些相变。多型相变是顽火辉石的特点之一。顽火辉石有三种多型，原顽火辉石是它的高温相，斜方顽火辉石和单斜顽火辉石是它的两个低温稳定相。三种多型之间的相变关系是：原顽火辉石从高温急剧冷却下来生成单斜顽火辉石；缓慢冷却生成斜方顽火辉石；斜方顽火辉石经剪切形变可转变成单斜顽火辉石。

Iijima等人用高分辨电镜观察了不同产状的顽火辉石，发现其中包含着许多宽度不同的单斜顽火辉石片晶；不同产状的辉石中，这些片晶的特征和出现的频率也不同。在高温（大于1000℃）淬火的样品中，单斜辉石片晶明显增多，且片晶之间有孪晶关系。顽火辉石的多型特征反映了矿物经受过 的热史和地质史。多型现象出现的频率不同，表明矿物在特定条件下，由高温到低温的冷却速度或经受剪切作用的强度不同。王岩国等研究了陨石、火山岩、玄武岩包体和超基性岩体中的顽火辉石的多型特征与Iijima等总结的规律是一致的（表1）

关于斜方顽火辉石经剪切作用转变成单斜顽火辉石的机制，有两种说法，即13°转变机制和18°转变机制。王岩国等研究了斜方辉石与单斜辉石之间的不全位错柏氏矢量，发现斜方辉石受剪切作用向单斜辉石的转变符合13°转变机制。

表 1 单 斜 顽 辉 石 的 成 因 及 特 征

特 征 相变原因	单斜辉石片晶宽度		孪晶关系	王岩国等的观察结果
	$2n \times 9 \text{ \AA}$	$(2n+1) \times 9 \text{ \AA}$		
原顽火辉石 经 急 冷	有	有	有	吉林陨石中顽火辉石 云南火山岩中顽火辉石
均 匀 剪 切	有	无	无	河北玄武岩包体中顽火辉石 西藏超基性岩体中顽火辉石 云南玄武岩包体中顽火辉石
不均匀剪切	有	无	有	
受静压力作用	有	无	有	

此表引自王岩国等（1985）

3. 变质过程中碳质物的转变：近年来的研究表明，碳质物的结晶度随着变质程度的增强而增加，最后变成石墨。因此，变质岩中的碳质物可以作为判断岩石变质程度的标志。笔者等用高分辨电镜研究了新英格兰地区区域变质地体内若干变质带中的碳质物，发现碳质物结晶度随岩石变质程度而变化的规律与上述结论一致。在变质程度非常低的岩石中，碳质物实际上是非晶质的；在绿泥石变质带中，碳原子层开始按石墨构造有序堆垛；到十字石变质带时，它们几乎全部转变成结晶好的石墨。同时还发现，原岩的性质和碳的原始有机质的种类也会影响碳的石墨化作用。

4. 辉石的蚀变：Veblen等根据X射线单晶衍射照片，从佛蒙特州Chester附近的变质超

基性岩体中发现了四个新的镁铁链状硅酸盐矿物，斜方镁川石，单斜镁川石，闪川石和一个未定名矿物。初步研究表明，它们属黑云辉闪石的多型系列矿物，与滑石、直闪石、镁铁闪石和透闪石有复杂的共生关系；他们并初步认为这四种矿物是辉石—滑石和直闪石—滑石反应的中间产物。其后，他们又用高分辨电镜研究了上述超基性岩体中部分蚀变和完全蚀变的辉石样品。结果表明，蚀变产物包括闪石、斜镁川石、链宽无序的辉闪石和几种层状硅酸盐矿物。根据观察到的微结构，他们提出了辉石蚀变成滑石的反应机制：（1）辉石被闪石和三链硅酸盐片晶交代；（2）辉石沿着一个反应前沿被闪石、三链硅酸盐或无序辉闪石整体交代；（3）辉石和次生闪石被层状硅酸盐交代。从微构造看，反应途径是复杂的。这里有简单反应：辉石 $\rightarrow$ 闪石，辉石 $\rightarrow$ 斜镁川石，辉石 $\rightarrow$ 层状硅酸盐；也有复杂反应：辉石 $\rightarrow$ 闪石 $\rightarrow$ 层状硅酸盐，辉石 $\rightarrow$ 斜镁川石 $\rightarrow$ 层状硅酸盐。多重机制和多重途径在许多样品中均可见到。这说明，在辉石的蚀变反应中，反应机制、反应途径、最终生成物以及反应物和生成物的结构之间存在着复杂的关系。

5. 花岗黑云母的蚀变：近年来，对黑云母的热液蚀变作用进行了若干研究，提出了种种反应机制。Parry认为黑云母蚀变成绿泥石，反应前后体积不变，Al含量也不变。Ferry发现，花岗黑云母反应前后，若要保持Al含量不变，体积就要减小13%。Veblen等认为黑云母蚀变成绿泥石是类水镁石层代替了TOT层（四面体—八面体—四面体层），体积减小30%。他们并设想有额外的类水镁石层插入到黑云母的层间，形成绿泥石层，以补偿体积的减小，但没有找到这方面的证据。Banos等提出了一个与Veblen等提出的完全不同的反应机制，认为是水镁石层代替了钾原子层。

Eggelton等用高分辨电镜研究了澳大利亚东南部的热液蚀变的花岗黑云母。蚀变产物是一个混和物，其中65%为绿泥石，楣石和绿帘石各占10%，还有一点黑云母残余。他们在高分辨电镜下看到黑云母与绿泥石平行连生、2:1层黑云母失掉四面体层形成类水镁石层以及类水镁石层插入到2:1层类滑石层之间，形成绿泥石层等微结构。结合化学分析结果，Eggelton等提出如下反应机制：花岗岩中的水提供的 H^+ 沿黑云母层间扩散，取代 K^+ ， K^+ 扩散出来。 H^+ 削弱了Si-O和Al-O键，导致类滑石层解体，层间距扩大，水更易“流动”，更加速了类滑石层解体。这样两层类滑石层形成一层绿泥石层，体积将显著减小。这一过程将会使绿泥石层和黑云母层之间产生大的空隙，类滑石层解体释放出来的一些离子在其中运动，与从斜长石中扩散出来的 Ca^{2+} 结合，形成楣石和绿帘石，留在其间。与此同时，从完全溶解的类滑石层出来的八面体阳离子和阴离子在未蚀变的类滑石层之间重新形成类水镁石层，它们与类滑石层形成绿泥石层，使得体积增加。在这个蚀变反应中，只有 K^+ 扩散出来，Ti、Si、Al和Mg仍留在反应系统中。用单位晶胞表示，反应式可写成：

1黑云母+0.21钙长石+1.64 H_2O +1.46 H^+ +0.08 O_2 $\rightleftharpoons$ 0.46绿泥石+0.11楣石+0.10绿帘石+0.56白云母+0.63石英+0.02磁铁矿+1.46 K^+ 。

6. 混层：（1）钙铈氟碳酸盐系列矿物。由于结构上的相似性，它们常常以无序混层状态存在。Donnay根据X射线衍射图指出不同组分的钙铈氟碳酸盐矿物有混层现象。Landuyt用晶格象法直接观察到这些矿物的混层状况，并利用这类矿物的结构特点，在晶格象中发现了三种新的钙铈氟碳酸盐化合物。（2）钡铈氟碳酸盐系列矿物。在这一矿物系列中，氟碳钡铈矿和黄河矿的钡铈原子比小于或等于1，它们的晶体结构与钙铈氟碳酸盐矿物的结构

有相同的特点，也是由两种基层（铈-铈层和钡-铈层）沿C轴方向按不同方式堆垛而成，因此也常以混层形式存在。李方华等在研究白云愕博的钡铈氟碳酸盐系列矿物时，在氟碳钡铈矿中发现了一些特殊颗粒，经微区X射线能谱分析发现，它们含有、钙、铈、钡元素，且这几种元素在颗粒中分布不均匀，电子衍射也略有差异。因此，他们推测这种颗粒可能是钙铈钡铈氟碳酸盐矿物的简单混合物，也可能是一种钙-钡-铈氟碳酸盐矿物。经高分辨电镜观察发现，颗粒中钙铈和钡铈氟碳酸盐矿物各以无序混层状态占据局部区域，而这两系列矿物又不是简混和而是无序连生，形成一种复杂结构，但并未构成新相。（3）云母矿物的晶体结构是复杂而多变的。在云母矿物的X射线衍射中，常常出现斑纹，表明层的堆垛是无序的。Iijima等观察到的云母晶格象清楚地显示几种云母多型无序共格连生的特征，为研究云母的多型、无序堆垛及混层成因提供了信息。

实验硫化物矿物学的新进展

吴大清

1974年以来，实验硫化物矿物学在多元体系、硫盐体系的研究方面，尤其是对它们在低温时的状态研究方面，又取得了许多引人注目的成就。本文从以下三个方面介绍近几年所取得的新进展。

1. Fe-S体系及磁黄铁矿实验研究的新结果：Fe-S体系高于300℃时的相关系，在60年代业已详细研究。它仅包含黄铁矿（ FeS_2 ）和磁黄铁矿（ Fe_{1-x}S ）两个相。但随着温度下降，这个体系就变得相当复杂，它至少包含18个矿物相和合成相。其中最有意义的、也是最复杂的，是磁黄铁矿。温度在308℃以上时，磁黄铁矿表现为1C型结构。铁的无序空位，使其具有 Fe_{1-x}S 分子式。但随着温度下降，磁黄铁矿（Po）不断与黄铁矿（Py）反应并形成各种超结构： $(1\text{C}) \text{Po} + \text{Py} \longrightarrow (\text{MC}) \text{Po}(308^\circ\text{C})$ ； $(1\text{C}) \text{Po} + \text{Py} \longrightarrow (\text{NA}) \text{Po}(266^\circ\text{C})$ ； $(1\text{C}) \text{Po} + \text{Py} \longrightarrow (\text{NC}) \text{Po}(213^\circ\text{C})$ 。

在254℃时，通过包晶反应，NA型磁黄铁矿又转变成4C型单斜磁黄铁矿。实验室内，4C型单斜磁黄铁矿具有一定固溶体。铁含量变化是：46.4—46.9at.%Fe。自然界的4C型磁黄铁矿成分为化学计量，即46.80 at.%Fe。N·Morimoto还发现：在自然界，NC型六方磁黄铁矿可与4C型单斜磁黄铁矿、陨硫铁（ FeS ，2C型）共生，N的变化范围是4.94—5.54，这与实验室的 $N=3.0—6.0$ 变化范围有差别。此外，自然界的6C、11C型磁黄铁矿及5C型磁黄铁矿，分子式可写成 $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ 和 Fe_9S_{10} ，分别为单斜、六方、单斜超结构。这样，我们已知磁黄铁矿共有八种不同的超结构，包括2C型陨硫铁。

2. Cu-Fe-Zn-S体系研究的新进展：Cu-Fe-S、Zn-Fe-S、Cu-Zn-S体系以前已得到较好的研究。突出的成就有两个：一是Cu-Fe-S体系内固溶体场（iss）和其他相应矿物以