

Diss. ETH ex. B

DISS. ETH Nr 9928

ELEKTRONENOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MINERALREAKTIONEN

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Bernard Henry Grobéty

Dipl. natw. ETH

geboren am 9. Juni 1960

von Vallorbe (VD)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. V.T. Trommsdorff, Referent

Prof. Dr. M. Mellini, Koreferent

1992

Bernard Henry Grobéty



CatE

Zusammenfassung

Diese Dissertation hat drei, in sich abgeschlossene Kapitel. Hochauflösende Elektronen-Mikroskopie wurde in einem ersten Teil zum Studium von Festkörperreaktionen in mineralogischen Phasen wie Biopyribolen und Aluminosilikaten eingesetzt. Der Aufbau und die generellen Reaktionen in Biopyribolen sind seit den 70-iger Jahren bekannt. Sie bilden eine polysomatische Reihe, die aus zwei Modulen aufgebaut werden kann. Die Module leiten sich aus (010)-Schichten der Pyroxen- und Glimmerstruktur ab. Bestimmte Modulsequenzen ergeben Kettenstrukturen mit Ketten verschiedener Breite. Da Module sich Umwandeln oder ihre Plätze tauschen, können Ketten unterschiedlicher Breite entstehen. In dieser Arbeit wurde hochauflösende Elektronenmikroskopie eingesetzt, um die Reaktionsmechanismen solcher Kettenumwandlungen detailliert zu bestimmen. Eingefrorene Reaktionsfronten sagen dabei am meisten über den Reaktionsmechanismus aus. Diese sind aber relativ selten. In dieser Arbeit wurde versucht, den Mechanismus indirekt über das zahlenmässige Auftreten verschiedener Kettentypen in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes abzuleiten. Dabei wurde vorallem die Reaktion von Zweifachketten zu Dreifachketten untersucht. Veblen's (1979) generelles Reaktionsschema konnte verfeinert werden. Die Reaktion verläuft allgemein in drei Schritten ab. Basierend auf Veblen's (1979) Kettentransformationsregeln entstehen zuerst sehr weite Ketten, die wieder reduziert werden müssen. Ein wesentlicher Punkt der Reduktionsreaktionen ist es, dass sie fast alle zur Bildung von Vierfachketten führen. Die Vierfachketten werden mit Hilfe von Zweifachketten schliesslich zu Dreifachketten reduziert. Die gleiche Arbeit brachte auch eine ganze Serie neuer geordneter Sequenzen zu Tage. Die Entstehung dieser Phasen konnte mit Hilfe eines Isingmodells nachvollzogen werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurde die Umwandlung von Kyanit in Staurolith, zwei dichtest gepackte Silikate untersucht. Das Studium der Reaktionsfronten mittels HRTEM liess vermuten, dass ein Teil der Struktur des Kyanits über die Phasengrenze erhalten bleibt. Die Geometrie der Reaktionsfronten und die Verwachsungsorientierung können am besten innerhalb eines Modells, in dem die sehr ähnlichen Sauerstoffpackungen über die Reaktionsfront erhalten bleibt, erklärt werden. Dies bedingt eine gesamte Reorganisation der Kationenbesetzung in beiden Phasen. Diese Umverteilung der Kationen führt zu ungewöhnlichen Kationenkonfigurationen an der Reaktionsfront. Einige dieser Konfigurationen machen sich durch anomale Kontrasterscheinungen bemerkbar. Letztere konnten unter der Annahme des konstanten Sauerstoffmodells mit Computersimulation nachvollzogen werden. Die Umpanzerung von Kyanit zu Staurolith zusammen mit positiven Reaktionsvolumen führen zu Spannungen in beiden Mineralien.

In Kyanit führt dies zur Bildung von Versetzungen, die oft dissoziiert sind. Die Lage dieser Stapelfehler innerhalb der Elementarzelle ist kontrovers. Der Einfluss der Stapelfehler in den verschiedenen möglichen Positionen auf den Kontrast, konnten anhand von Computersimulationen berechnet werden. Anhand dieser Simulationen konnte die Lage des Stapelfehlers eindeutig bestimmt werden.

In einem dritten Teil der Arbeit wurden natürliche Spaltspuren in Apatit mittels HRTEM untersucht. Untersuchungen von Spuren, welche auf natürlicher Spaltung beruhen sind selten. Die Natur des Spurkernes beeinflusst mit Sicherheit die weitere Entwicklung der defekten Zone. Da solche Spaltspuren zur Datierung gebraucht werden, ist man an der Natur der Spur sehr interessiert. Spaltspuren sind normalerweise in elektronenoptischen Analysen auf Grund ihrer Seltenheit, nicht zu entdecken. Eine unnatürliche Uranverteilung eines Apatits aus der Antarktis führte zur Bildung von Spaltspurnestern. In Apatit sind es die ersten natürlichen Spaltspuren, welche elektronenoptisch abgebildet wurden. Sie zeigen eine grosse Variation im Durchmesser unabhängig von ihrer Richtung im Kristall. Die Spurkerne im untersuchten Apatit sind meistens nicht völlig amorph. Ob diese Kristallinität auf spätere Heilung oder ob die Spur nie voll amorph war, kann nicht entschieden werden. Ein Vergleich zwischen künstlichen und natürlichen Spuren ist nicht ohne weiteres möglich.

Abstract

The thesis presented is composed of three independent chapters. The first two deal with reaction mechanisms in two different mineral systems. The third chapter is concerned with electron microscopy of fission tracks in apatite.

There is a huge variety of different reactions possible within the polysomatic series of biopyriboles. This mineral group comprises phases like pyroxenes, amphiboles and micas. During reactions other intermediate phases can occur. The best way to study such biopyribole reaction is by transmission electron microscopy of frozen-in reaction front. Veblen (1992) proposed a general reaction mechanism for antophyllite. The aim of this work is to focus on one of the general reaction, the transformation of double to triple chains. The direct transformation exist but is rare. Veblen's (1979) reaction scheme was used. During the intermediate steps wider chains are produced, which have to be reduced in order to receive tripple chains. A chain which appears in every reduction of these wider chains are quadruple chains, which in turn transform together with a double chain to form triples. In this study a whole series of ordered sequences was found. The formation of these phases can be explained using a Ising model.

The second part of the thesis is concerned with the transformation of kyanite to staurolite two close packed silicates. The study of reactions fronts with HRTEM indicates that kyanite retains its structure beyond the phase border. The geometrie of the reaction fronts and the orientation of intergrowths can be explained by similar oxygen packing across the reaction front. This implies a total re-organization of cation occupancy in both phases. The redistribution of cations results in unusual cation configurations at the reaction front. Some of these configurations can be seen in abnormal contrasts in HRTEM. These contrasts can be modelled by computer using the constant oxygen model. The mantelling of kyanite by staurolite results in stress in both minerals. In kyanite dislocations are formed which are often dissociated. The position of these stacking faults within the structure is controversial. The influence of stacking faults on different possible positions for contrasts has been modelled with computersimulation.

In the third part of the thesis natural fission tracks in apatite were studied with HRTEM. Studies dealing with naturally formed fission tracks are rare. The nature of the track core certainly influences the following development of the defect zone. Since such fission tracks are used for age dating it is important to know their origin. Fission tracks are usually seldom found in electronoptical examinations because they are rare. The distribution of uranium in an apatite from Antarctica lead to the formation of fission tracks. These are first natural fission tracks being studied by elektron-optical means. They show a large variety in diameter independent of their orientation within the crystal.

The track cores are often not completely amorphous. It is not possible to decide whether the crystallinity is a result of later healing or if the track has never been totally amorphous. A comparison between artificial and natural tracks is difficult.