



作为岩石学及找矿矿物学方法的石英 晶体相转变温度的测定

刘亚琦

(冶金工业部天津地质研究院)

石英是地壳中分布最广泛的矿物之一，又是三大岩类的主要造岩矿物，因此对石英晶体（及微晶质石英）的岩石学及找矿矿物学的实验研究将具有重要意义。

就石英矿物 α 型（三方晶系）和 β 型（六方晶系）变体而言，这种变体间的转变是在一定的温度和压力下，石英结构中硅氧四面体氧原子的热运动所引起的。这当中硅氧四面体中心发生移动，导致对称降低，而其四面体的连接方式不变。由于 α 石英同 β 石英的热转变是可逆的，故自然界中石英均以 α 石英（或呈 β 石英假象）存在。而该可逆热转变温度 T_i （inversion temperature）也并非如教科书中所指出的 573°C （常压下）， T_i 值是随着石英晶体生长过程中物理-化学条件的细微差异而改变的。这里所指的差异主要是表现在与 T_i 值紧密相关的晶体有序度上（包括石英晶体所有的晶格缺陷、空位、置换、扰动面等的总合）。对此，曾有人^[1]通过研究工作论述了引起 T_i 值降低的几方面原因：1. 在地质作用下，石英晶体中 Si^{4+} 被 $\text{Al}^{3+} + (\text{Li}^+, \text{Na}^+)$ 置换；2. 含有某种成分的包体；3. 石英晶体本身的物理因素。一般说，置换作用与 T_i 值的关系较明显，例如某些富含 Li^+ 的砂岩中的石英，其 T_i 值比缺乏 Li^+ 的石英样品低 $2-3^\circ\text{C}$ 。

与熔融体冷却形成的石英晶体相比，沉积物中生成的微晶质和隐晶质石英的原生缺陷较多，极易遭受后期蚀变，于是 T_i 值明显低于岩浆岩和变质岩中之石英晶体。变质岩中石英晶体的 T_i 值一般高于沉积岩中的石英，但同岩浆岩中石英相比，情形就会变得复杂些。因为变质作用（温度及压力的悬殊变化）可以使晶体产生次生缺陷，这种次生缺陷与温度的关系同原生缺陷不一样，前者可以造成非常特殊的有序，即是在一定的温度下，某些晶格缺陷可以通过重结晶作用而消失，结果使有序度升高（ T_i 值亦增高）。倘温度偏高，这时一些新的缺陷又会出现，有序度将再次降低。

根据已有资料，Kresten^[2]在瑞典南部某地区，通过对混合岩中石英 T_i 值的系统测定和研究，得出该 T_i 值随变质程度的加深而连续增加，其中只经受轻微变质作用的杂砂岩中石英的 T_i 值最低，而完全混合岩化岩石中石英 T_i 值最高。并且又证实了所圈划的石英晶体“ T_i 值等值线图”，同野外实际岩性变化是相一致的。

利用差热分析方法测定石英晶体和微晶质石英 T_i 值，通过有序度的对比用以解决岩石学及找矿矿物学问题将是可行的。首先，有序度的降低反映着晶体本身结构稳定性的降低，

而致使Ti值降低；从热反应的吸热谷形态上看，有序度的降低将引起反应强度变弱，吸热谷尖部不明显（图1中A）。由于石英样品有序度的不均匀性，在差热曲线上可以出现几个连续的小吸热谷（图1中B）。大于 $20\mu\phi$ 的石英晶体一般只出现一个尖锐的吸热谷，反应强度明显增加。由于 α 石英与 β 石英的热容量不同，而使反应结束后的基线位置上移（图1中C）。

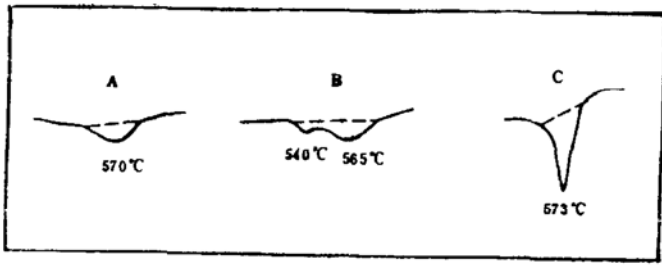


图1 有序度对石英差热曲线形态的影响

Fig. 1 The influence of ordering on the DTA curve pattern of quartz

图2中平行于纵座标的虚线将沉积形成的石英与岩浆岩中石英的Ti值分开。来自砂岩（该砂岩中的石英作为岩浆岩和变质岩的风化产物进入沉积盆地）和区域变质岩中之石英Ti值出现在虚线两侧，而变质岩中之石英Ti平均值处在岩浆岩的一侧。经过统计，沉积形成的石英和某些变质石英（Ti值在500—571°C之间）仅占石英晶体的5—7%，而93%以上的石英晶体（Ti值在571—578°C之间）为岩浆岩及大多数变质岩中的石英晶体。

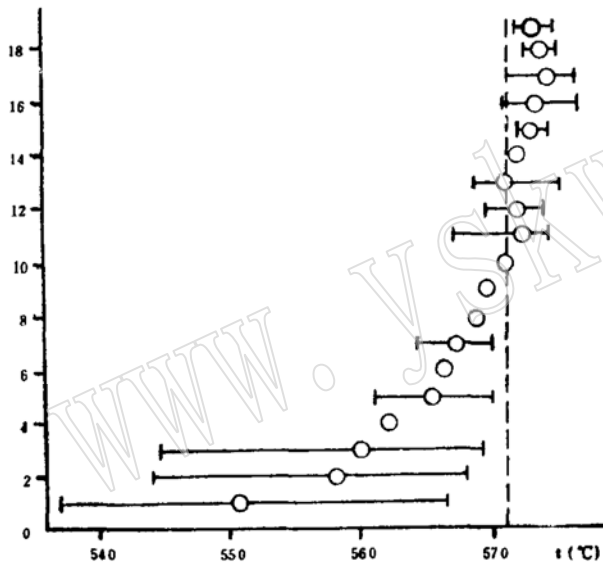


图2 来自岩浆岩（16—19）、变质岩（12—15）和沉积石（1—11）中石英晶体Ti值的变化及平均值

Fig. 2 The variety and mean value of Ti in quartz crystals from igneous, metamorphic and sedimentary rocks

石英样品产状：1—来自带有硅质结核的页岩；2—来自岩浆岩孔隙的成岩物质（杏仁石）；3—粘土质页岩中的自生晶体；4—硅质砂岩之基质；5—泥灰岩中的自生晶体；6—白云质灰岩中之变蛋白石；7—硫酸盐岩中石英的自生晶体；8—硅质泉华；9—石灰岩中的自生晶体；10—煤中的自生晶体；11—砂岩中的石英；12—区域变质岩（麻粒岩相）中的石英晶体；13—角闪岩相中的石英晶体；14—绿片岩相中的石英晶体；15—遭受接触变质作用的砂岩石英；16—热液脉中的石英晶体；17—伟晶岩中的石英晶体；18—深成岩中的石英晶体；19—火山岩中的石英晶体

Werner Smykatz-Kloss⁽³⁾通过对几百个三大岩类中石英Ti值的测定，绘制成图2。

由于 α 石英与 β 石英的相变热反应位于差热仪测温区的中温段，这就限制了记录仪测温放大器只能选用中等或低等灵敏度的量程（用铂铑-铂测温电偶时为10毫伏量程）。在这种情况下，显然不会测定出具有高分辨率的石英晶体Ti值上的微小变化。因此，应用一般差热分析的测温方法，精确地测出571—578°C之间微细的温度变化是不可能的。查阅国内外部分有关资料，亦未见到涉及该种测试技术的报导。为解决这个问题，提高测温分辨率，使之在差热曲线上能读出该Ti值0.1°C的温度梯度变化，笔者在国产CR-G型差热仪上添加了部分装置，通过多次实验，基本上满足了该项测试工作的各项要求，其具体方法略述如下：

其具体方法略述如下：

采用自制的镍铬-镍铝测温电偶(电偶冷端保持 0°C),记录仪温度笔放大器选用2毫伏的量程。据镍铬-镍铝热电偶分度值换算表,当记录仪温度笔放大器于2毫伏量程时,该温度笔在记录纸上走到尽头仅相当于近 50°C (实际上为 47°C)。记录纸纸面上为100小格,每小格宽2.5毫米,此时,记录纸每小格即相当于 0.5°C ,从其中可估读出 0.1°C 之微细变化。然而,测量石英Ti值必须保持一定宽的测温范围,也就是说,差热仪的电炉需要从室温按程序升温到 580°C ,或比 580°C 更高些的温度范围(587°C 时镍铬-镍铝测温电偶产生24.35毫伏热电势)。如何用2毫伏的量程检测出0—24.35毫伏之间的变化?这里选用一台高精度的UT 9/1型高阻直流电位差计,其“未知”端反向串接镍铬-镍铝测温电偶,并且连接在记录仪温度笔放大器的输入端上,使该电位差计输出22.35毫伏的反向直流电势,借以抵消电炉中0— 540°C 温度区间内测温电偶所产生的22.35毫伏热电势。于是,温度记录笔(此时记录仪测温放大器量程为2毫伏)的起点即为22.35毫伏(540°C),终点为24.35毫伏(587°C)。采用如此办法就能够把石英Ti值的测定,移到高灵敏度测温量程(2毫伏)中精确地标定出来(见图3)。

近时曾选用山东玲珑金矿含金石英脉中LC 128、LC 33号石英样、山东马家窑金矿含金石英脉中M 31、M 2号石英样,以及湖南某铅锌矿石英样品Q1号,反复进行了该批石英样品的

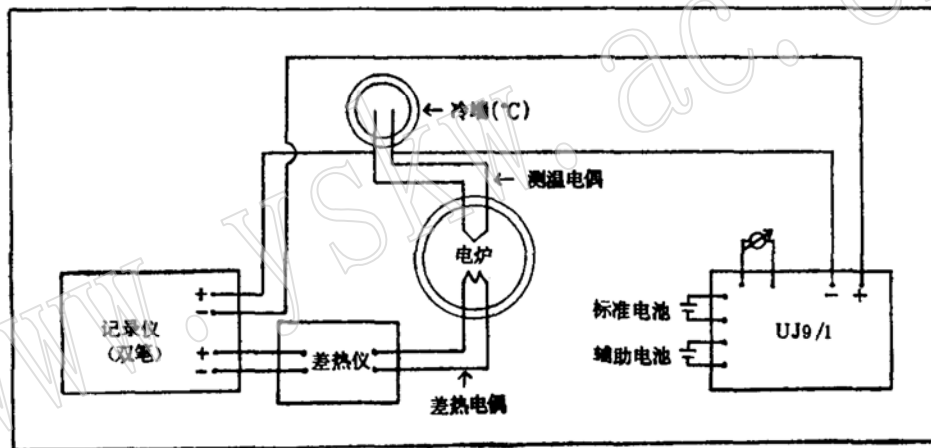


图3 测温及差热单元接线方框图

Fig. 3 Wiring diagram of thermocouple and DTA unit

Ti值测定,其Ti值的复现性见表1。

除LC128*号样品为 $50 + 5 = 55\text{mg}$ 外,其余全部样品均为 50mg ;除粗粒Q1号样品(粒度 $0.25-0.4\text{mm}$)外,该批被测样品之粒度基本一致(在破碎到相近似的粒度下,再在乳钵中研磨3分钟)。

由于石英该相变反应速度非常快,在几分之一秒内即可完成,且反应强度又都比较微弱,所以样品量和粒度的细微变化对其Ti值影响不甚明显。从表1中可以看出,LC128*号样品增加了原来样品量的 $1/10$,但其Ti值并未产生变化;粗粒Q1和Q1号这同一个样品之粒度有明显区别,但其Ti值基本相同。

LC128及LC33为玲珑混合花岗岩期后热液含金石英脉中的石英;M31及M2为胶东群角闪

* LC128号样品增加原样品量的 $1/10$

表1 几个石英样品Ti值的复现性对比

Table 1 Comparison between the reappearance of Ti value in several samples of quartz

石英样号	LC128	LC33	M31	M2	粗粒Q1 (0.25—0.4mm)	Q1
每次测得 的Ti值(°C)	571.5	573.1	574.4	573.6	572.9	572.8
	571.5	572.8	574.4	573.6	572.9	572.9
	571.4	573.0	574.3	573.8		572.9
	571.4	573.0	574.4	573.8		
	571.4*	573.0	574.3			

* 原样50毫克增加5毫克样品后的Ti值。

注: LC 128 (玲珑108号脉, 380米中段) 含金多金属硫化物石英脉中的石英;

LC 33 (玲珑108号脉, 230米中段) 含金黄铁矿石英脉中的石英;

M 31 叠加有后期黄铁矿, 碳酸盐脉的含金石英脉中的石英;

M 2 含金硫化物石英脉中的石英。

斜长片麻岩中含金石英脉之石英, 对于前后两种不同成因之石英脉, 其石英的Ti值是有明显差别的(后一成因石英脉之Ti值均高于前者)。

LC128和LC33号样品分别代表了玲珑108号脉中两个不同深度, 不同矿化阶段石英的Ti值(在深部金的主要矿化阶段, 其Ti值相对增高)。同样, 从M31和M2的Ti值对比中, 也反映出在不同矿化阶段上Ti值的变化。

在矿化过程中, 矿石矿物集合体所受到的蚀变作用会引起它们的变形、重结晶以及含矿物质的重新沉淀。这一点尤为明显地反映到石英脉中, 它使整个矿床的石英脉受到多次的重结晶作用。特别是在金的矿化带上, 石英的这种重结晶现象十分明显, 可以作为金的找矿标志^[4]。

表1中石英Ti值的高低反映着其矿物重结晶程度上的变化。在玲珑和马家窑两个含金石英脉型矿床的形成过程中, 由于构造的重复活动和热液本身的不断演化、成分的不断改变, 而导致了多期石英脉的形成, 对于这些石英脉显然可以利用Ti值予以划分。

此项工作曾得到本院李兆龙、盛乐民、谈芬大和李友琴同志的热情帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Keith, M. L., Tuttle, O. F., 1952. Significance of variation in the high-low inversion of quartz. Bowen vol., Amer. J. Sci., pp. 208—280.
- [2] Kresten, P., 1971. Die Genese der Migmatite von Lammholmen, Västervik, SE-Schweden, Stockh. Contrib. Geol., 23, pp. 91—125.
- [3] Werner Smykatz-Kloss, 1974. Differential thermal analysis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York pp. 141—142.
- [4] Б. М. Мицюк, 1980. Физико-химические превращения кремнезёма в условиях метаморфизма. Киев, наукова думка, стр. 196.