

锆石形态标型特征及标型生长机制探讨^{*}

刘显凡

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

卢秋霞

(成都理工学院, 成都, 610059)

主题词 锆石 形态标型 标型生长机制

提 要 本文在系统总结归纳不同研究者对锆石形态标型特征的研究成果基础上, 重点从晶体生长、晶体化学和地球化学理论为重点探讨了锆石形态标型特征的生长机制。研究表明: 锆石晶体结构中不同的面网方向, 其平面内的原子组成、比例、化学键联结和键力以及面网间距和密度都是有差别的, 由此决定了锆石晶体在不同的结晶介质条件下, 不同面网的生长速度发生改变, 生成相应的晶形。例如, 尽管碱性元素并不进入锆石晶格, 但它们可以影响 Zr、Si、O 离子的扩散速度, 但是富钾和富钠的介质对锆石晶形发育的影响是有差别的, 表现为: 在富钾的介质中, 将导致柱面的法向生长速度较锥面快得多, 而锥面中, {111} 的法向生长又较 {311} 快, 由此决定了形成以 {311} 锥为主的双锥状晶体; 在富钠的介质中, 柱面和锥面都有一定程度的发育, 但前者弱于后者, 而柱面中, {100} 的法向生长较 {110} 慢, 由此决定了形成以 {100} 柱和 {111} 锥为主的短柱锥状晶体。根据类似方法, 论证了其它形态标型特征的客观性, 从而揭示了标型之间的内在联系和本质, 展示了花岗岩研究中锆石形态标型特征应用推广的前景, 也可为单颗粒锆石定年研究提供更多的分析应用价值。

1 引言

前人在利用锆石的标型特征研究地质体的物理、化学特征及生成发展的变化方面已做了大量工作, 其中尤以形态标型特征的研究最多。但迄今为止, 对锆石形态标型特征的研究还仅限于宏观的统计规律性, 很少涉及到与环境物理化学条件密切相关的标型生长机制问题。

2 锆石形态标型特征综述

在系统归纳总结不同研究者对锆石晶形与岩石类型、岩石化学成分、花岗岩物质来源和成因类型关系研究成果的基础上^[1,2], 发现它们之间的一致性最终可以归结到锆石晶形与岩石化学成分之间的关系上, 尤其是对花岗岩中锆石的形态标型研究^[3,4], 国内外不同研究方法的一致性表现为:

(1) 锆石形态特征能灵敏反映结晶环境的物理化学变化, 即: 结晶介质的化学性质对锆石锥面的形成及相对生长起主导作用, 而介质温度是控制柱面发育的主导因素; 同时, 水在花

* 本文于 1996 年 11 月 14 日收到, 1997 年 2 月 21 日改回。

岗岩浆中对锆石的结晶起重要作用;而局部岩浆后期作用引起的岩石地球化学变化对已形成的锆石没有质的影响。

(2) 偏基性岩浆岩中的锆石以长柱状为主;碱性花岗岩中的锆石以短柱状和双锥状为主;中酸性和中性花岗岩中锆石的形态介于前两类形态之间。

(3) 在富钾、钠和挥发份以及稀土和稀有元素而相对贫硅的碱性和偏碱性花岗岩中,锆石的锥面特优发育,而柱面很小或无。

(4) 在硅和钾、钠含量均较高的酸性花岗岩中,锆石锥面和柱面都较发育,但{100}较{110}发育,{111}较{311}发育。

(5) 当花岗岩中基性组份较高时,锆石的柱面较锥面发育,且{110}较{100}发育,{311}较{111}发育。

3 晶体生长的有关理论

锆石的晶形特征从根本讲,主要受晶体结构和生长环境的物理化学条件的控制。根据晶体生长的基本理论^[5,6],面网生长速度的大小,一方面遵守布拉维法则,另一方面又受介质条件的影响和控制,也就是说,在一定的介质条件下,最后成为实际晶面的不一定是面网密度较大的晶面,但最后成为实际晶面的必定是生长速度最慢的面网。

在晶体生长的过程中,其最后的形态特征,一般多应用经典的周期键链理论加以解释^[6]。这个理论的基本假设是:在生长过程中,在界面上形成一个键所需的时间随键合能的增加而减少,因而界面位移速率随键合能的增加而增加,由此可以得出以下三个结论:

(1) 晶体沿强键方向生长得最快,在长成的晶体中这些键必然构成“不中断的键链”;

(2) 如果一键链中包含不同类型的键,则该键链对晶体生长形态的影响决定于其中最弱的键;

(3) 对晶体来说,重要的晶带方向必然是平行于只包含强键的键链方向。

哈特曼(Hartman)还把这个周期键链理论同晶面生长速度联系起来,由此将晶面划分为三种基本类型^[6]:

F面:有两个以上的键链与之平行,称为平坦面。该面的面网密度最大,生长速度最慢,易形成结晶多面体的主要晶面,即最发育的晶面方向;

S面:只有一个键链与之平行,称为阶梯面;

K面:不平行任何键链,称扭折面。该面的面网密度最小,生长速度最快,易消失,往往不易最后形成结晶多面体的主要晶面。

应用周期键链理论,能比较完满地解释晶体结构中的键链方向解释晶体宏观的延长方向的发育,也能在一定程度上解释不同方向晶面发育的差异性,但它对于这方面的解释仍显得比较粗略。因此,笔者设想从具体晶面的化学成分分布和面网内及面网间的化学键分布来讨论不同方向的面网生长速度与介质条件的关系。

锆石晶体最常发育的基本单形是四方柱和四方双锥及复四方双锥。由于四方柱为开形,四方双锥和复四方双锥为闭形,而锥面面网位于柱面面网不封闭的方向,因此,柱面的任意发育也不可能对锥面产生封闭,相反,锥面的发育则有可能对柱面产生封闭。所以,在锆石晶体的生长过程中,如果柱面的生长速度较锥面慢,则形成柱状或长柱状晶体;相反,则形成短柱状

或双锥状晶体;而不同方向的柱面之间或锥面之间随生长速度不同呈互为消长的关系。

4 晶体结构面网分析

笔者根据对锆石晶体结构的详细观察、分析和计算,各主要面网结构的有关资料如下:

(1) {110}方向面网由Si、O、Zr原子组成,单位晶胞面网平面内有2个Si-O键和4个Zr-O键,面网间由Si、O、Zr以6个Zr-O和4个Si-O键直接相连,单位晶胞内的原子数比分别为: $Zr/O = 2/4 = 0.5$, $Zr/Si = 2/2 = 1.0$, $Si/O = 2/4 = 0.5$, 面网间距:

$$d = a_0 = 6.62(\text{Å})$$

(2) {100}方向面网由Si、Zr原子组成,面内无化学键,单位晶胞内面网间全由氧原子以6个Si-O键和10个Zr-O键直接相连,面网内原子比为: $Zr/Si = 2/2 = 1.0$, 面网间距:

$$d = a \cdot \sqrt{1/2} = 4.68(\text{Å})$$

(3) {111}方向面网仅由Zr原子组成,面内无化学键,单位晶胞内面网有1.5个Zr原子,面网间由Si、O、Zr以5个Zr-O键直接相连,面网间距:

$$d = \{ \sin[\text{Arctg}(c/4.68)] \} \times a = 5.23(\text{Å})$$

(4) {211}方向面网由Zr、O原子组成,单位晶胞面网内有1个Zr-O键,面网间由Si、O、Zr以1个Si-O键和2.5个Zr-O键直接相连, $Zr/O = 1 \frac{1}{4} / 1 = 1.25$, 面网间距:

$$d = \{ \sin[\text{Arctg}(c/3.09)] \} \times 6.19 = 5.50(\text{Å});$$

(5) {311}方向和{131}方向面网性质完全相同,由Zr、O原子组成,面内无化学键,单位晶胞内面网间由Si、O、Zr以1个Si-O键和1.5个Zr-O键直接相连, $Zr/O = \frac{2}{8} / 1 \frac{1}{2} = 1/6$, 面网间距:

$$d = \{ \sin[\text{Arctg}(c/1.97)] \} \times 5.92 = 5.63(\text{Å});$$

上述各面网间距大小顺序为: $d_{\{110\}} > d_{\{311\}} > d_{\{211\}} > d_{\{111\}} > d_{\{100\}}$ 。

根据晶体结构中面网间距大者其面网密度也大的规律,判断上述各面网的密度大小顺序为: $\rho_{\{110\}} > \rho_{\{311\}} > \rho_{\{211\}} > \rho_{\{111\}} > \rho_{\{100\}}$ 。

此外,锆石晶体结构中还具有两个明显的键链^[6],分别为沿z轴方向的键链和沿 $(\vec{x} \mp \vec{y})$ 方向的键链,显然,{110}面网方向平行两个方向键链,其面网密度应为最大;{100}面网方向平行1个方向键链,其面网密度较小;而{301}面网方向不与任何方向键链平行,其面网密度最小;{311}、{211}和{111}面网方向由于受两个方向键链的影响而使它们的面网密度较大,同时,三面网随着与X轴的截距由小至大,由受两个方向键链的影响逐渐减弱为主要受一个方向键链的影响而使三面网的密度依次降低。

5 标型生长机制探讨

通过对锆石晶体结构不同方向面网的详细分析和对比,笔者将锆石形态标型特征的生长机制作如下分析和概括:

碱性介质以含钾、钠较高为特征,同时铝的含量较低。由于强碱金属阳离子与铝的比值大

于1, 则不可能形成刚玉和任何铝的硅酸盐矿物; 由于碱金属的化学活动性强, 因而束缚氧原子的能力弱。此外, 结晶介质中锆原子的含量可随碱性的增强而增加^[7]。

相反, 在低碱高铝的条件下, 由于有可能形成刚玉和铝的硅酸盐矿物, 可使介质中的锆、氧原子数量相对显著减少, 同时硅原子的作用相对显示出来, 但仍以前者因素为主导。

以往人们常把钾和钠对锆石晶形的影响等同起来, 而实际上是有差别的。这是因为 K^+ 半径大于 Na^+ 半径, 两者相差 35% 以上, 钾的碱性比钠强, 钾的配位数也大于钠, 显然, 钾的化学活动性比钠强, 因而钠的化合物比钾的化合物稳定。尽管碱性元素并不进入锆石晶格, 但它们可以影响 Zr、Si、O 离子的扩散速度, 从而造成相邻晶面生长速度的差异, 形成在一定介质条件下的特定晶形, 即形态标型。在碱质很高的硅酸盐熔体中, 当钾的含量大于钠的含量时, 由于钾束缚氧的能力较钠弱, 因而富钾和富钠的介质对锆石晶形发育的影响是有差别的。分以下两个方面讨论:

(1) 柱面原子层与锥面原子层比较, 由于前者的特征原子层均与氧原子层相间排列, 而后的特征原子层均与硅氧四面体原子层相间排列, 因此, 在碱性特别是富钾的介质中, 质点将优先选择粘附柱面面网, 加之柱面原子层间起直接连结作用的化学键比锥面原子层间都多, 所以柱面的法向生长速度较锥面快得多, 甚至锥面可能最终淹没柱面而形成双锥状; 如果碱性介质中以富钠为特征, 氧原子浓度相对降低, 则可能使柱面的法向生长速度降低, 而柱面中又以 {100} 特征原子层中不含氧原子但含硅的比例较高使该柱面具一定程度的发育。所以, Na_2O 含量与 {100} 柱的特优发育呈正相关, 与 {110} 柱的特优发育呈负相关^[3]。

(2) 在锥面中, {111} 原子层与 {311} 原子层比较, 前者特征原子层不含氧原子, 后者含氧原子; 前者层间起直接连结作用的化学键多于后者。因此, 在富钾的碱性介质中, {111} 原子层表现为法向生长速度快, {311} 则表现为切向生长速度快; 但在富钠的碱性介质中, 由于氧原子浓度减小, 可使含氧的 {311} 原子层转为法向生长为主, 但 {111} 特征原子层间所需氧很难满足, 不易形成新的台阶而主要表现为切向生长。所以, K_2O 含量与 {111} 锥的特优发育呈负相关, 与 {311} 锥的特优发育呈正相关; 而 Na_2O 含量与 {111} 锥的特优发育呈正相关, 与 {311} 锥的特优发育呈负相关^[3]。

在酸性熔浆介质条件下, 以 SiO_2 含量较高为特征, 这时硅氧之间的结合形成硅氧络阴离子成为主要趋势。由于硅是直接参加锆石晶格的, 柱面和锥面的发育都与硅氧化学键的作用直接有关, 因而它对晶体的整体影响作用是比较均衡的, 但具体到各面网的发育仍有差异, 分以下三个方面:

(1) {110} 与 {100} 比较, 两者特征原子层均与氧原子层相间排列, 但前者特征层中含氧, 后者不含氧, 且前者含硅比例(0.25) 低于后者(0.50), 由于在酸性介质条件下硅氧易结合, 则使 {110} 原子层表现法向生长为主, 而 {100} 表现切向生长为主, 故 {100} 柱较 {110} 柱发育^[4]。

(2) {111} 与 {311} 比较, 两者特征原子层均不含硅, 且层间均为不规则的硅原子层, 但前者特征层不含氧, 后者含氧, 这就决定了 {311} 原子层表现法向生长为主, {111} 原子层表现切向生长为主, 故酸性介质中 {111} 锥较 {311} 锥发育^[1]。

(3) 柱面 {100} 与锥面 {111} 比较, 与对应前述同理, 两者均具有一定的切向生长力, 则 {111} 不可能淹没 {100} 形成双锥状, 所以, 生长于酸性介质中的锆石一般呈柱状。

由此可见, 在酸性花岗岩中, 尽管钾、钠的含量可能较高, 但硅的影响是直接的, 钾、钠远不能与之抗衡, 所以 SiO_2 含量与 {111} 锥和 {100} 柱的特优发育呈正相关, 与 {311} 锥的特优发育

呈弱的正相关,与{110}柱的特优发育呈负相关^[1,4]。

由于锆元素与基性组份具不相容性,决定了其在基性介质中浓度相对降低^[7]。在柱面的相对发育中,由于{110}特征原子层中硅、锆之和占总原子数比例(0.25)明显低于{100}特征层(0.50),且{100}特征层间起直接连结作用的化学键多于{110},所以,在基性介质中,{110}表现切向生长为主,{100}表现法向生长为主,故{110}柱较{100}柱发育;在锥面的相对发育中,由于{111}特征原子层含锆比例高于{311}特征原子层,且前者层间起直接连结作用的化学键多于后者,决定了在锆原子不足的基性介质中,{111}表现法向生长为主,而{311}表现切向生长为主,故{311}锥较{111}锥发育;在柱面与锥面的相对发育中,由于{110}特征原子层含硅,且{110}原子层密度显著大于{311},同时层内也含较多化学键,这就决定了在硅原子不足的基性介质中,{110}原子层的切向生长力必定强于{311}原子层,所以其锆石一般呈长柱状。

由此表明,{110}柱较{100}柱发育或{110}柱的特优发育与基性组份呈正相关,而{111}锥的特优发育与基性组份呈负相关。^[3]

在高温条件下,环境中介质的能量高,介质中各种质点的化学活动性和振动增强,表现为原子层内和层间化学键的键合能增加,尽管{110}面网平行结构中的两个键链,但键链是由不同方向的化学键构成的,因而在键合能增强的条件下,一方面原子层间起直接连结作用的化学键可能加快该原子层的法向生长速度,但另一方面,由于质点的振动加强,在相当原子层或等效原子层间的同号离子之间的排斥作用加强,而且这种因素的作用随环境温度的升高而增强,并超过有限的化学键的键合作用,从而降低该面网的法向生长速度。显然,{110}方向的等效原子层间距(3.31 Å)大于{100}方向的间距(2.34 Å),所以,在高温介质条件下,{100}原子层的法向生长速度比{110}慢,故{100}柱较{110}柱发育;然而,随着介质温度的降低,化学键的键合能降低,质点的化学活动性和振动减弱,因而面网密度因素将逐渐取代能量因素,所以在低温条件下,{110}柱较{100}柱发育^[4]。

通过对花岗岩中锆石形态标型特征规律性从晶体生长、晶体化学和地球化学理论上的分析讨论,揭示了标型之间的内在联系和本质,展示了花岗岩研究中锆石形态标型特征应用推广的前景;同时,将锆石形态标型特征与单颗粒锆石定年测试方法结合,必定有效地提高单颗粒锆石定年研究成果的应用价值。

本文研究过程中,得到戈定夷教授、刘集银副教授和田慧新副教授的悉心指导和帮助,在此深表感谢!

参 考 文 献

- 1 刘显凡, 锆石形态标型特征. 结晶学及矿物学教学参考文集(二), 北京: 地质出版社, 1991.
- 2 汪相, Pupin, J. P. 法国阿根特拉花岗岩中锆石的微量元素地球化学特征及地质意义. 地质论评, 1992, 12 (3): 260.
- 3 陈 鸣. 锆石晶形的数字化特征研究. 成都地质学院学报, 1988, (6)
- 4 Pupin, J. P. Magmatic Zoning of Hercynian Granitoids in France Based on Zircon Typology. Switzerland Mineral Petrographer, mitt., 1985, 65: 29—56.
- 5 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科技出版社, 1982.
- 6 王 濮, 潘兆桢等. 系统矿物学(中册). 北京: 地质出版社, 1984.
- 7 刘英俊等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984.

Crystal Form Typomorphic Characteristics of Zircon and Mechanism of Crystal Growth

Liu Xianfan

(Institute of Geochemistry, Academy Sciences, Guiyang 550002)

Lu Qiuxia

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Key words: zircon; typomorphic peculiarities; mechanism of peculiarity growth

Abstract

Based on a systematic summary of research results available on typomorphic characteristics of zircon crystal form, this paper makes an approach to crystal growth mechanism of typomorphic characteristics of zircon with the help of theories of crystal growth, crystal chemistry and geochemistry. The results show that there exist differences in composition and proportions of atoms, links, power of chemical bonds, intervals and densities of crystal lattice faces in different directions of its crystal structure.

These differences affect growth velocity of crystal lattice faces in different directions and control corresponding crystal forms under different conditions of crystalline media. For example, alkaline elements can affect diffusion velocity of Zr, Si and O ions although these alkaline elements cannot exist in crystal structure of zircon. However, K-rich media and Na-rich media exert different effects on the growth of crystal form: in the K-rich media, growth speed of prism faces in the vertical direction is much higher than that of pyramid faces, and {111} growth speed in the vertical direction is higher than {311}, which decides the formation of bipyramids dominated by {311} pyramids; in the Na-rich media, both prism and pyramid grow to a certain extent, but the former is smaller than the latter. {100} growth speed in the vertical direction is lower than {110}, while {111} growth velocity in the vertical direction is lower than that of {311}, resulting in the growth of the crystal form characterized by {100} short prism and {111} pyramid. With similar research method, this paper has proved the objective nature of the typomorphic characteristics of zircon, brought to light the internal and innate relations among typomorphic characteristics of zircon, and opened up the prospects of applying these characteristics to granite study, thus providing more analytical and applying value to single zircon grain geochronometry.