

# 差异扩散速度与晶体形态标型\*

施光海 王长秋

(北京大学地质学系, 北京 100871)

主题词 形态标型 差异扩散速度 占位选择 优势面网

提 要 本文依据矿物晶体结晶时不同结晶离子对晶体结晶的作用不同,提出了差异扩散速度控制晶体形态的观点。文中论述了差异扩散速度的产生及影响因素,指出外部因素(温度、压力、粘度、酸碱度等)是通过离子的扩散速度变化来主导占位选择和形成优势面网,最终形成反映差异扩散速度的晶体形态。用差异扩散速度来解释矿物的晶体形态标型,比较全面地考虑各种外部因素的共同作用,从而避免了文中列举的片面性。此外,文中还探讨了晶体的生长方式、优势面网的产生和产生的必要条件以及相对衍射强度与优势面网的关系。

## 1 引 言

同种矿物可以出现多种晶体形态,且多数矿物的晶体形态在不同地质环境中呈规律分布。如晶体形态可以为八面体、立方体和五角十二面体的黄铁矿,在高温热液石英脉中呈立方体,而在中低温热液含金石英脉中则以五角十二面体和八面体为主<sup>[1]</sup>。A. E. 费尔斯曼指出,矿物具有复成因性,自然界大多数矿物为贯通矿物,可在多种成因条件下形成<sup>[2]</sup>。多数同种矿物的形态差异取决于生成条件的不同,因而,可作为形态标型特征。

已有一些中外学者对矿物的形态标型进行了研究,并取得了一些成果。如 Pupin 用铅石的群型特征来探讨花岗岩的物质来源和演化<sup>[3]</sup>;小秦岭含金石英脉中黄铁矿的晶体形态可作为重要的标型特征寻找金矿<sup>[1]</sup>。可见,研究晶体的形态标型特征是十分重要的,有助于确定形成时的温压条件、介质浓度、酸碱度等。但是,过去的工作多注重于标型形态的研究,对形态标型的形成机理则研究较少。

笔者在研究矿物晶体形态标型时,发现矿物的不同晶体形态与形成晶体时离子的扩散速度有关,认为离子的扩散速度差异是产生不同形态的根源。在实际结晶过程中,形成矿物的离子的浓度可以有很大差异,在结晶时,一种离子可以十分充足,而另一种离子十分短缺,离子扩散速度差异可以使同样的离子有不同的就位。这种占位的改变促使形成特定结晶环境下的优势面网,最终形成反映环境的形态标型晶体。在结晶过程中,温度、压力、酸碱度等因素以一定的方式改变离子扩散速度,从而间接影响晶体形态,这些因素的变化可通过晶体标型形态反映出来。

本文重点论述差异扩散速度如何主导占位选择、优势面网的形成和确定,并探讨了晶体

\* 第一作者简介 施光海,男,1968年生,博士研究生,岩石学和矿物学专业。  
收稿日期 1998-05-11,改回日期 1998-06-22

形态标型机制。

## 2 差异扩散速度的产生及影响因素

差异扩散速度是由于介质中不同离子的不同扩散速度产生的。矿物在结晶时,晶体表面一定区域内存在一个相应离子的低浓度区,相应离子就从介质中转运到晶体表面,使结晶作用进行下去。相应离子运移的动力是由于晶体表面一定区域内的离子与介质中的相应离子存在浓度差,从而在这个结晶区域内产生了相应离子向晶体结晶方向的扩散作用。由于晶体的多成因性和地质条件的复杂性等,结晶介质中不同离子的浓度比可以相近,也可以相差十分悬殊,因此,形成了不同离子的扩散速度比可在很大区间内变化,这样就产生了差异扩散速度。

影响扩散速度的因素主要有:浓度差、温度、酸碱度、粘度、压力等,并存在如下关系(以热液中黄铁矿的结晶为例, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{S}_2^{2-}$ 的来源可以有多种形式,其中 $\text{S}_2^{2-}$ 是通过 $\text{S}^{2-}$ 经共价叠加而成):

1) 扩散速度与介质中浓度差成正比<sup>[4]</sup>

$$V_{\#1} \propto [\text{S}^{2-}] \quad V_{\#2} \propto [\text{Fe}^{2+}]$$

2) 扩散速度与温度的自然级数成正比<sup>[4]</sup>

$$V_{\#} \propto e^{\lambda T}$$

3) 介质中的pH值通过平衡反应来影响 $\text{S}^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度。对 $\text{S}_2^{2-}$ 而言, $(\text{HS})^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ,平衡常数 $K = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[(\text{HS})^-]$ ,即 $[\text{S}^{2-}] = K[(\text{HS})^-]/[\text{H}^+]$ ;对 $\text{Fe}^{2+}$ 而言, $\text{Fe}(\text{OH})^+ = \text{Fe}^{2+} + (\text{OH})^-$ ,平衡常数 $K = [\text{Fe}^{2+}][(\text{OH})^-]/[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ ,即 $[\text{Fe}^{2+}] = K[\text{Fe}(\text{OH})^+]/[(\text{OH})^-]$ 。

一定浓度介质中的粘度在一定温度下是一常数,而压力是一个复杂的因素,既可以影响离子运移,也可影响到晶体结晶时离子的配位。由于本文考虑的是同种晶体的形态标型机制,对于压力的作用局限于通过影响粘度,从而反映到扩散速度上,压力增大与扩散速度呈负消长。

$$V_{\#1} = K_1[\text{S}^{2-}]e^{\lambda T} = K_1[(\text{HS})^-]e^{\lambda T}/[\text{H}^+] \quad \dots\dots(1)$$

$$V_{\#2} = K_2[\text{Fe}^{2+}]e^{\lambda T} = K_2[\text{Fe}(\text{OH})^+]e^{\lambda T}/[(\text{OH})^-] \quad \dots\dots(2)$$

式中 $K_1$ 、 $K_2$ 为一定粘度和一定压力下的扩散常数, $T$ 为绝对温度, $[\text{S}^{2-}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为浓度差。(1)、(2)式表明,温度对于扩散速度的影响是非常明显的,温度高,扩散速度增大。对于晶体结晶而言,温度高,热振动大,结晶速度慢;反之,温度低,热振动小,结晶速度快。可见,温度对于整个结晶过程影响是非常显著的。但如果就此而单方面强调温度在结晶过程中对形态的控制作用,那是片面的,得出的结论也是站不住脚的。在研究晶体形态标型机制时,要综合考虑各种因素。对于一些矿物,温度之外的因素也可占主导地位,例如参考文献[5]中所述的热液矿物萤石:在强碱性介质中结晶, $\text{F}^-$ 的扩散速度要大得多,因而发育 $\text{F}^-$ 离子面网密度大的优势面网(100),以立方体晶形为主;而在强酸性介质中结晶, $\text{Ca}^{2+}$ 的扩散速度要大得多, $\text{Ca}^{2+}$ 起主导作用而发育成以 $\text{Ca}^{2+}$ 面网密度最大的优势面网(111),以八面体为主<sup>[5]</sup>。

### 3 晶体生长方式和优势面网的产生

矿物的结晶是自发的自然过程, 不仅受介质的地质条件和物理化学条件的控制, 而且受到晶体内部结构和晶体习性的制约, 并遵循一定的结晶动力学规律。

晶体从晶核的形成到晶体生长直到长成完整的晶体的过程十分复杂。晶体成核后, 就进一步生长, 由科塞尔(Kossel, 1927)提出, 后经斯特兰斯基(Stranski)加以发展而成的晶体层生长理论, 从结合时释放能量大小着手, 认为质点在界面上进入晶格“座位”的最佳位置是具有三面凹入角的位置, 质点在此位置上与晶核结合释放的能量最大<sup>[5]</sup>。基于此, 晶体在理想状态下生长是长满一层面网后再开始第二层面网。科塞尔-斯特兰斯基的层生长理论着眼于能量, 虽然有理论基础, 但没有考虑到晶体结构和离子性质以及就位时键性等方面的因素。事实上, 晶格界面的平坦是相对的, 因此, 当晶体一层面网生长完成之后, 考虑到离子性质、晶体结构、晶体键性, 其面网上就位点可以先被阳离子占据, 也可以先被阴离子占据。这样就克服了“其上开始生长第二层面网时有很大困难”<sup>[5]</sup>。费朗克等人(1949)根据晶体结构中常见的位错现象等各种缺陷, 提出了螺旋生长理论, 其理论基础为晶体生长界面上螺旋位错露头点所出现的凹入及其延伸所形成的凹入角是晶体生长的台阶源, 促进光滑面上的生长<sup>[5]</sup>。这种理论的优点是成功地解决了晶体在非过饱和度下能够生长的实际现象, 但它也没有考虑到晶体在结晶生长过程中就位离子的性质(如电价、半径、配位)和晶体结构的特殊性, 属于几何结晶学理论范畴。本文在探讨晶体形态标型机制的基础上, 提出并加以采用的晶体生长方式是: 考虑到晶体结构、就位离子性质和键性等因素的层生长理论, 这种方式既克服了原理论中“生长第二层面网时的很大困难”, 又能有占位选择和产生优势面网, 能够更好地反映晶体结晶时的实际情况。

优势面网是晶体在结晶过程中优先发育生长的面网。矿物晶体在一定介质中结晶, 由于物理化学条件的不同, 可以优先发育某一个面网, 也可以优先发育另一个面网。因而, 在特定条件下就只优先发育某一个面网而抑制其它面网生长, 就会形成优势面网。矿物晶体的优势面网形成于一定温度压力条件、一定浓度的结晶介质中, 从而又反过来反映结晶时的物理化学条件。

优势面网的产生是差异扩散速度作用的必然结果。以黄铁矿为例, 在黄铁矿结晶时, 当 $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 的扩散速度相同或相近时,  $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 将优先在(100)面网(此面网为 $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 相间排布)上排列,  $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 依次排列, 当一个面网排满之后, 在上述条件下, 会在其上继续平行于(100)排下一层, 从而(100)就成为这一条件下的优势面网, 表现在晶体形态上, 形成以立方体为主的黄铁矿晶体。当黄铁矿结晶时,  $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 的扩散速度相差十分悬殊, 先假设 $V_{S^{2-}} \gg V_{Fe^{2+}}$ , 此时, 介质中黄铁矿晶核周围,  $S^{2-}$ 丰富而 $Fe^{2+}$ 缺乏, 这样结晶时 $S^{2-}$ 就会优先占据它能占据的位置,  $S^{2-}$ 占满位置的理想状态是均匀分布在(111)面网(此面网为一层 $S^{2-}$ 和一层 $Fe^{2+}$ 相间排布成而)上。当 $S^{2-}$ 所占的面网形成之后, 下一层面网选点仍存在两种情况: 一是 $Fe^{2+}$ 依次就位排满, 占其上一层(111)面网; 另一种是 $S^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 交互形成各种台阶。不论以何种方式,  $S^{2-}$ 是在等待 $Fe^{2+}$ 就位, 一旦 $S^{2-}$ 可以就位, 丰富的 $S^{2-}$ 就产生了优势面网(111)。同上, 当 $V_{Fe^{2+}} \gg V_{S^{2-}}$ 时, 也产生优势面网(111)。而当

$V_{S^{2-}}$  与  $V_{Fe^{2+}}$  之间存在差异但又不十分悬殊时,其优势面网可以是(210)[此面网  $S_2^{2-}$  与  $Fe^{2+}$  排布介于(100)与(111)之间],同时也可以向两边而形成优势面网(100)或优势面网(111)。

从上述例子可以看出,同一种矿物在结晶时可以有二个或二个以上的优势面网,而优势面网的产生来源于各种离子的扩散速度的差异。

介质中结晶离子的扩散速度的多变性决定了矿物晶体形态的多样性。在自然界中,矿物的结晶环境千差万别,其结晶时的温度、压力、浓度、粘度、pH 值等参数可在相当大的范围内变化,这样必然使结晶矿物结晶时各种离子的扩散速度产生很大的差异。在一定的结晶环境下,某矿物的结晶形态是一定的,说明一定的环境具有一定的结晶离子扩散速度,产生一定的优势面网;有时,在不同的结晶环境下,同种矿物也可以有同样的晶体形态,说明尽管结晶环境有所差异,但是综合作用下的结晶离子的扩散速度差异可以一样。结晶环境的诸多参数是通过结晶离子的差异扩散速度来最终确定晶体结晶形态的。

## 4 差异扩散速度对部分形态标型矿物的形态标型的解释和推断

### 4.1 黄铁矿——以小秦岭地区含金石英脉为例

在小秦岭地区,含金石英脉中的金主要赋存于黄铁矿内,黄铁矿按其形成先后可分为四个世代<sup>[5]</sup>。第一世代黄铁矿的形成温度高,含金量在 15g/t 以下,第二、三代黄铁矿的形成温度低,晶体形态以五角十二面体和八面体为主,含金量都在 40g/t 以上,第四世代黄铁矿的形成温度最低,形态主要为立方体,含金量低(表 1)。

表 1 小秦岭地区含金石英脉中黄铁矿的含金性与世代的关系

Table 1 The relationship between gold content and generations of pyrites from auriferous quartz veins of Xiaoqinling area

地 区	黄铁矿世代	含金量(g/t)	样品数
驾鹿金矿	一	0.50	2
驾鹿金矿	二	45.0	2
驾鹿金矿	三	112.0	1
驾鹿金矿	四	13.5	1
文峪金矿	一	13.17	4
文峪金矿	二	75.68	9
文峪金矿	三	65.34	8
文峪金矿	四	3.63	1

驾鹿金矿样品数据由西安地质学院中心实验室测定;文峪金矿样品数据引自参考文献[1]

对上述结论的解释是:第一世代的黄铁矿为立方体晶形,反映结晶时优势面网为(100), (100)为优势面网时,  $V_{Fe^{2+}}$  和  $V_{S^{2-}}$  相近,而此世代黄铁矿的结晶温度高,扩散速度  $V_{Fe^{2+}}$  和  $V_{S^{2-}}$  都大,但结晶速度小,这时  $S_2^{2-}$  和  $Fe^{2+}$  的供应都很充足,高温时温度对黄铁矿结晶时  $S_2^{2-}$  和  $Fe^{2+}$  的扩散速度的主导作用十分显著;第二、三世的黄铁矿以五角十二面体和八面体为主,反映结晶时的优势面网为(111)和(210),当优势面网为(111)和(210)时,反映  $V_{S^{2-}}$  和  $V_{Fe^{2+}}$  存在

差异,该世代黄铁矿的温度中等,含金量高。而在酸性、还原兼低温条件下,金易于从热液中沉淀<sup>[6]</sup>。在酸性、还原条件下,  $S_2^{2-}$  的产生受到抑制,相反却促使  $Fe^{2+}$  的产生,这样,  $V_{S^{2-}}$  和  $V_{Fe^{2+}}$  存在差异,  $V_{Fe^{2+}}$  大于  $V_{S^{2-}}$ , 结晶时,优势面网为(111)和(210)。关于第四世代,由于

资料少,其形成时的物理化学条件欠详,有待于进一步研究。

#### 4.2 萤石

关于萤石的晶体形态标型特征,过去认识存在一些分歧,如参考文献[7]中指出:实验研究表明,在高温下,萤石立方体晶面由于生长迅速而消失,最终形成八面体;在低温下,由于八面体具最大生长速度而迅速消失并最终呈立方体晶形出现。而参考文献[5]中指出:萤石晶体形态具有标型特征,它随介质的 pH 值和离子浓度的变化而变化,在碱性溶液中结晶时,  $F^-$  起主导作用,发育  $F^-$  离子面网密度大的晶面(100)而形成立方体;在中性溶液中结晶时,  $Ca^{2+}$  和  $F^-$  作用相当,发育  $Ca^{2+}$  和  $F^-$  组成的面网密度最大的晶面(110)而形成菱形十二面体;在酸性介质中,  $Ca^{2+}$  起主导作用,发育  $Ca^{2+}$  面网密度最大的晶面(111)而成为八面体。

显然,这两种观点均不能指出在上述碱性高温和酸性低温两种条件下,萤石最终以何种晶体形态出现,但是,用差异扩散速度却可以解答。从  $V_{F^-}$  与  $V_{Ca^{2+}}$  的公式可以看出:

$$V_{F^-} = K_1[HF]e^{\lambda T}/[H^+] \quad \dots\dots(3)$$

$$V_{Ca^{2+}} = K_2[Ca(OH)^+]e^{\lambda T}/[(OH)^-] \quad \dots\dots(4)$$

二者的扩散速度受到温度、pH 值、 $F^-$  和  $Ca^{2+}$  的浓度等因素的影响,而不是只受温度或 pH 值的影响。在酸性条件下,  $F^-$  的作用受到抑制,而  $Ca^{2+}$  的作用却优势化,在碱性条件下则刚好相反,但如果忽略温度和原始浓度,而就此下结论,未免片面。

用差异扩散速度做如下解释和推断:当  $V_{F^-} = V_{Ca^{2+}}$  时,  $F^-$  与  $Ca^{2+}$  的就位机会均等,故  $Ca^{2+}$  与  $F^-$  形成(110)的优势面网( $F^-$  与  $Ca^{2+}$  同在此面网上)而成为菱形十二面体;当  $V_{F^-} \gg V_{Ca^{2+}}$  时,  $F^-$  等  $Ca^{2+}$  就位,故形成(100)的优势面网(一层  $F^-$  与一层  $Ca^{2+}$  相间排布)而成为立方体;当  $V_{F^-} \ll V_{Ca^{2+}}$  时,  $Ca^{2+}$  等  $F^-$  就位,  $Ca^{2+}$  的优势面网有两个,即(100)和(111),此时由于是  $Ca^{2+}$  等  $F^-$  就位,而  $F^-$  充填所有四面体中心,这使得(111)面网比(100)面网更有优势,故形成(111)的优势面网而成为八面体;当  $V_{F^-}$  与  $V_{Ca^{2+}}$  存在差异但又不十分明显时,此时的优势面网以(110)为主,可形成菱形十二面体,同时也可以出现其它晶体形态,如立方体和八面体。

在中低温条件下,温度的作用较酸碱度的作用小,介质的 pH 值与  $F^-$  和  $Ca^{2+}$  的浓度起主导作用。当二者的原始浓度相近时,在强酸性条件下,萤石为八面体晶形,  $Ca^{2+}$  起主导作用,而形成  $Ca^{2+}$  的优势面网(111);而在强碱性条件下,萤石为立方体晶形,  $F^-$  起主导作用,而形成  $F^-$  的优势面网(100)。当  $F^-$  与  $Ca^{2+}$  的主导作用具有差异但又不十分明显时,则可形成(110)的优势面网而成为菱形十二面体,也可同时有立方体或八面体的晶体形态。当萤石形成于高温热液条件时,萤石为八面体晶形,温度高,结晶速度小而扩散速度大,  $Ca^{2+}$  与  $F^-$  的作用都很强,但此时其优势面网不是(110)而是(111),其原因在于萤石的晶体结构和高温时强烈的热振动,(111)面网比(110)面网更稳定。

## 5 相对衍射强度与优势面网

笔者在研究黄铁矿的晶体形态标型特征时,对比了不同晶形的黄铁矿的粉晶衍射相对强度  $I_{(210)}/I_{(200)}$ 、 $I_{(111)}/I_{(200)}$ ,如表 2 所示。

表2 不同形态黄铁矿粉晶衍射的相对强度比  
Table 2 The relative intensity ratios of powder diffractions of pyrites with different shapes

黄铁矿主要晶形	$I_{(210)}/I_{(200)}$	$I_{(111)}/I_{(200)}$
立方体	0.372	0.270
	0.362	0.302
	0.320	0.300
五角十二面体和八面体	0.484	0.407
	0.414	0.383
	0.857	0.434

黄铁矿样品采自驾鹿金矿含金石英脉。

测试仪器型号: D/MAX-III A X射线衍射仪;

测试条件: 40kV, 20mA,  $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ , 扫描速度  
1°/min;

测试单位: 陕西省地矿局测试中心 X射线室

据表2,立方体的优势面网(200)的衍射强度比五角十二面体或八面体的(200)的衍射强度大,五角十二面体和八面体的优势面网(210)和(111)比立方体的(210)和(111)的衍射强度大,因而显示了优势面网的相对衍射强度较大。

## 6 主要结论

矿物的晶体形态受内部和外部两类因素的控制。内部因素主要包括结晶离子的性质、键性、晶体结构和晶体习性;外部因素主要包括温度、压力、介质浓度、酸碱度及介质特征。因而,

在研究矿物的标型特征时,要综合考虑各种因素,否则得出的结论是片面的。

离子间的差异扩散速度既是各种外部条件综合作用的具体表现,也是研究矿物的形态标型机制的基础。离子间的差异扩散速度决定了离子的就位先后,从而决定了优势面网的产生和晶体的最终形态。

优势面网是联结晶体形态与差异扩散速度的中间桥梁,根据优势面网的种类、数量以及发育比例,可以反过来研究离子间的差异扩散速度,进而探讨造成这种差异扩散速度的各种外部因素的性质和数量。另一方面,晶体的优势面网总会以某种方式反映出来,这可以利用一些现代高科技分析手段来测定,笔者选择的粉晶相对衍射强度比,较好地显示了优势面网的衍射强度大。

## 参 考 文 献

- 1 方耀奎. 小秦岭含金石英脉中黄铁矿的含金性. 成都地质学院院报, 1985, (2): 1~12.
- 2 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 成因矿物学和找矿矿物学. 重庆: 重庆出版社, 1987.
- 3 Pupin J P. Zircon and Granite Petrology. Contribution to Mineralogy and Petrology, 1980, 73: 207~220.
- 4 浙江大学普化组. 普通化学. 北京: 高等教育出版社, 1981.
- 5 潘兆麟. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1993.
- 6 金矿地球化学专辑. 矿物岩石, 1985, (5).
- 7 陈武, 季寿元. 矿物学导论. 北京: 地质出版社, 1987.

## Differential Diffusion Velocities and Morphological Typomorphic Characteristics of Crystals

Shi Guanghai    Wang Changqiu

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

**Key words:** morphological typomorphic characteristic; differential diffusion velocity; occupancy selection; dominant net

### Abstract

This paper presents a new viewpoint that the differential diffusion velocities control crystal forms in accordance with the different influences of crystallized ions in the course of mineral crystallization, and that the generation of differential diffusion velocities is attributed to the reason that the concerted effects of external factors (consistency, temperature, pressure, pH, viscosity etc. ) cause the differences in diffusion velocities of different ions and that the differential diffusion velocities of different ions lead to produce occupancy selection and dominant net in the course of mineral crystallization. The crystal form results from concerted effects of all external factors and the result, in turn, can reflect physical-chemical conditions for mineral crystallization. It is the differential diffusion velocity of each ion that controls occupancy selection and leads to form dominant net and then form crystal shape that can reflect the differential diffusion velocity of each ion. If we probe into morphological typomorphic characteristics of crystals and study physical-chemical conditions of mineral crystallization by ascertaining dominant net and analysing external factors that affect diffusion velocity, we can comprehensively consider all influences of external factors and avoid partiality enumerated in this paper. Furthermore, morphological typomorphic characteristics of such minerals as pyrite and fluorite are surveyed on the basis of differential diffusion velocity. In addition, the manner of growth of crystal and relationship between relative intensity of powder diffraction and dominant net are discussed in this paper.