

# 离子晶体晶形与介质环境关系讨论

王铁军

(中钢集团天津地质研究院, 天津 300061)

**摘要:** 为了探讨离子晶体晶形与介质环境的关系, 文章引入两个重要概念——离子生长机制与分子生长机制, 并以黄铁矿和萤石为例, 探讨了在不同介质条件下, 两种生长机制对晶体形态的影响。

**关键词:** 离子晶体; 离子生长机制; 分子生长机制; 极性表面; 中性表面

**中图分类号:** P571 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2010)04-0282-04

## 0 引言

自布拉维(1899)发表晶体层生长理论<sup>[1]</sup>以来, 关于晶体生长的理论不断完善。晶体层生长理论经历了晶体平衡形态理论、界面生长理论、PBC理论和负离子配位多面体生长基元模型4个阶段<sup>[2]</sup>。布拉维的晶体层生长理论指出: 晶体在层生长过程中, 质点首先落入晶面一般位置, 然后通过扩散作用进入两面凹角和三面凹角。晶体习性是晶体内部结构因素与晶体生长过程中的外部环境相互作用的结果。自然界中许多矿物属于离子化合物。矿物晶体形态的变化指示其生长环境的不同。这些环境因素包括介质内正负离子的比率、介质的酸碱度、溶液组分的浓度、杂质、温度、压力、过饱和度等。本文重点探讨低-中等过饱和条件下离子晶体的生长过程。

## 1 基本概念

布拉维的晶体层生长理论讨论质点在晶体生长过程中的运移, 对离子晶体把质点只理解为离子显然是不充分的。本文引入现代有机分子晶体生长理论中普遍应用的分子生长理论, 并将离子生长理论与分子生长理论相结合, 以探讨离子晶体的生长过程。

离子晶体层生长过程中存在界面相<sup>[3]</sup>, 生长基元可以是原子、离子、分子, 也可以是离子团<sup>[4-5]</sup>。

在离子晶体层生长过程中, 落入晶面并向凹角扩散的质点既可以是离子或离子团, 也可以是中性的分子。进一步分析发现, 离子与分子在极性表面和中性表面扩散的规律不同。由于静电作用, 极性表面上只能吸引带异性电荷的离子向表面扩散。在极性表面的凹角位置上, 由于同性离子间的静电排斥作用使凹角成为不稳定的高能位置。因此, 极性表面扩散过程中离子难以进入凹角位置, 晶面层生长过程不能发生。由此推论, 极性表面层生长过程中质点是以中性分子形式进行堆垛的。中性表面上层的生长过程中, 堆积粒子既可以是分子, 也可以是离子。离子晶体普遍存在极性表面与中性表面。层的生长过程中, 两类表面存在完全不同的生长机制。为探讨离子晶体晶形与介质环境的关系, 特引入两个重要概念——离子生长机制与分子生长机制。

(1) 离子生长机制(概念 1)。晶体层生长过程中, 离子首先由流体相进入晶体表面, 然后通过表面扩散作用进入两面凹角和三面凹角。正负离子通过这种堆积过程使晶面逐层向外生长。

(2) 分子生长机制(概念 2)。晶体层生长过程中, 流体相内存在组成晶体的中性分子。分子由流体相进入晶体表面, 然后通过表面扩散作用进入两面凹角和三面凹角。晶面逐层向外生长是由分子堆积来完成的。

离子生长机制和分子生长机制是晶体生长的两个重要生长过程。区分这两种生长机制是研究晶型变化与介质环境关系的理论基础。

收稿日期: 2010-08-06

作者简介: 王铁军(1963-), 男, 辽宁黑山人, 教授级高级工程师, 硕士, 从事金属矿床成矿预测研究和成因矿物学研究。通信地址: 天津市河东区友爱东道平房 4 号, 中钢集团天津地质研究院; 邮政编码: 300181; E-mail: wangtj63@163.com

中性表面层生长过程中两种生长机制同时存在,一般以离子生长机制为主。极性表面层生长过程中只发生分子生长机制。

特举黄铁矿和萤石为实例说明离子生长机制和分子生长机制对晶体形态的影响。

## 2 黄铁矿晶形与介质环境的关系

黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )属等轴晶系,空间群  $T^6Pa3$ 。NaCl 型结构。 $[\text{S}_2]^{2-}$  在晶格中占 NaCl 晶格的  $\text{Cl}^-$  离子位置; $\text{Fe}^{2+}$  占 NaCl 晶格中  $\text{Na}^+$  位置,形成  $d^2sp^3$  杂化键。黄铁矿主要晶形为立方体{100}、五角十二面体{210}、八面体{111}的单形及聚形。

### 2.1 (100)面和(210)面

黄铁矿的(100)面和(210)面为中性表面,(100)面的表面能最低,其次为(210)面。层生长过程中以离子生长机制为主,即流体相内  $\text{Fe}^{2+}$  和  $[\text{S}_2]^{2-}$  分别落入晶体表面,然后通过热扩散作用进入两面凹角。晶面侧向生长速度主要受介质中浓度低的离子所制约。一般情况下介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度远大于  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度,因此黄铁矿中性表面侧向生长速度主要取决于  $[\text{S}_2]^{2-}$  落入表面的速度。过饱和状态下流体中还可能存在  $\text{FeS}_2$  分子,当  $\text{FeS}_2$  分子落入中性表面后,分子内的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $[\text{S}_2]^{2-}$  分别与晶面上的不饱和离子结合成键。中性表面上  $\text{FeS}_2$  分子与表面结合能是  $\text{Fe}^{2+}$  或  $[\text{S}_2]^{2-}$  离子结合能的 2 倍。因此  $\text{FeS}_2$  分子扩散速度远小于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $[\text{S}_2]^{2-}$ 。由此推论,中性表面层生长过程中侧向生长以离子生长机制为主。

黄铁矿的(100)面为光滑表面。低过饱和度条件

下(100)面上生长层薄且分离得较远。过饱和度增高(100)面上发育密集条纹和矩形孤岛,这些孤岛及矩形条纹是由较厚的生长层堆积而成,其侧面发展成(210)面(图 1)。黄铁矿的(210)面为台阶面或光滑面。黄铁矿(100)面与(210)面相对发育强度与介质过饱和度和介质内  $\text{Fe}^{2+}/[\text{S}_2]^{2-}$  比值有关。过饱和度较高则(100)面法向生长速度较快,发育{100}+{210}聚形。过饱和度较低则发育{100}单型。介质中  $\text{Fe}^{2+}/[\text{S}_2]^{2-}$  比值增大则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度减小,(100)面侧向生长速度降低,有利于形成(210)面;介质中  $\text{Fe}^{2+}/[\text{S}_2]^{2-}$  比值减小则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度增大,{100}面侧向生长速度增大,有利于形成(100)单型。

### 2.2 (111)面

黄铁矿的(111)面为极性表面。层生长过程为分子生长机制。极性表面层生长过程中不能发生离子生长机制。例如黄铁矿的(111)面,由于一般情况下介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度远大于  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度,因此假设  $\text{Fe}^{2+}$  在(111)表面呈紧密排列,正电荷表面只能吸引阴离子  $[\text{S}_2]^{2-}$ ,由于晶面的两面凹角和三面凹角位置由阴离子  $[\text{S}_2]^{2-}$  组成,落入正电荷面的  $[\text{S}_2]^{2-}$  由于静电排斥作用难以进入两面凹角和三面凹角,层生长过程不能发生。

黄铁矿(111)晶面层生长过程:由于流体内  $\text{Fe}^{2+}$  浓度远大于  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度,(111)表面  $\text{Fe}^{2+}$  紧密排列形成正电荷层。层生长过程中介质内  $\text{FeS}_2$  分子落入(111)表面,或在(111)面上形成  $\text{FeS}_2$  分子,然后通过表面扩散作用进入两面凹角和三面凹角。分子生长机制要求(111)表面的凹角或台阶由  $\text{FeS}_2$  双电荷层组成。(111)面内在  $\perp[110]$  晶棱方向上,

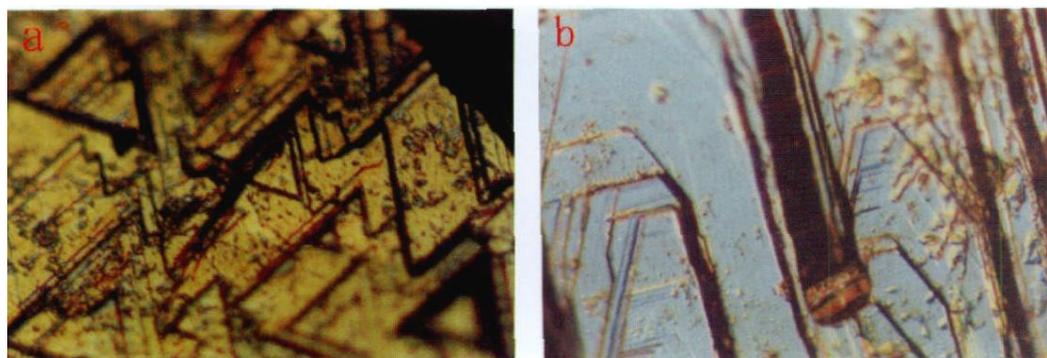


图 1 黄铁矿晶体电镜照片

Fig. 1 Electronic microphoto of Pyrite crystal

a. 黄铁矿(111)面上三角形生长纹 b. 黄铁矿(100)表面矩形条纹生长层侧面发展为(210)面

台阶边缘由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $[\text{S}_2]^{2-}$  相间排列, 台阶边缘静电荷为零。该方向的两面凹角在晶面侧向生长过程中,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $[\text{S}_2]^{2-}$  呈交错排列, 并且相邻的  $[\text{S}_2]^{2-}$  取向不同, 最大限度地避免了生长过程中相邻同性离子间的静电排斥作用。在平行  $[110]$  晶棱方向上, 台阶边缘由单一的  $\text{Fe}^{2+}$  或  $[\text{S}_2]^{2-}$  粒子组成, 由于静电作用, 界面能较大。

黄铁矿(111)晶面生长花纹呈倒三角形, 即生长层的台阶线与边棱垂直(图1)。这表明分子生长机制符合(111)晶面实际生长过程。

一般情况下, 由于介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度  $\gg [\text{S}_2]^{2-}$  浓度, 因此决定黄铁矿(111)面发育程度的关键是介质内  $\text{FeS}_2$  分子浓度与  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度比值。

当  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-} \gg 1$  时, 发育八面体黄铁矿。

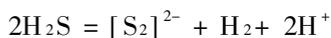
当  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-} \approx 1$  时, 发育黄铁矿的  $\{111\} + \{210\}$  聚形或  $\{111\} + \{100\}$  聚形。

当  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-} \ll 1$  时, 发育立方体黄铁矿或黄铁矿的  $\{100\} + \{210\}$  聚形。

过饱和度较高时,  $\text{FeS}_2$  分子浓度较高,  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-} > 1$ , 发育八面体黄铁矿。过饱和度较低时,  $\text{FeS}_2$  分子浓度较低,  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-} < 1$ , 一般发育立方体黄铁矿。

低过饱和状态下,  $\text{FeS}_2$  分子/ $[\text{S}_2]^{2-}$  比值还与介质中的  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度有关。因为饱和状态下, 介质中  $\text{FeS}_2$  分子浓度是与温度有关的常数。所以介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度高则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度低, 有利于黄铁矿(111)晶面的发育; 介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度低则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度升高, 黄铁矿(111)晶面消失。

在  $\text{H}_2\text{S}$  场, 介质中存在下列化学平衡:



介质中  $\text{H}_2\text{S}$  浓度高则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度升高, 有利于(100)晶面形成;  $\text{H}_2\text{S}$  浓度低则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度降低, 有利于(111)晶面形成。

酸性条件下,  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度低, 有利于(111)晶面形成; 碱性条件下,  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度高, 有利于(100)晶面形成。

$f(\text{H}_2)$  较高(还原环境)则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度较低, 有利于(111)晶面形成;  $f(\text{H}_2)$  较低(氧化环境)则  $[\text{S}_2]^{2-}$  浓度较高, 有利于(100)晶面形成。

黄铁矿在不同条件下, 晶形与介质环境的关系大致为: ①高过饱和条件下易形成八面体及聚形黄铁矿, 低过饱和条件下易形成立方体及五角十二面

体聚形黄铁矿; ②酸性、 $f(\text{H}_2)$  较高、 $\text{H}_2\text{S}$  浓度较低条件下, 易发育八面体黄铁矿; 碱性、 $f(\text{H}_2)$  较低、 $\text{H}_2\text{S}$  浓度较高条件下, 易发育立方体或立方+五角十二面体聚形黄铁矿; ③介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度低有利于形成立方体黄铁矿, 介质中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度高有利于形成八面体黄铁矿。

### 3 萤石晶形与介质环境的关系

萤石( $\text{CaF}_2$ )属等轴晶系, 空间群  $Fm\bar{3}m$ 。晶体结构相当于钙离子呈立方紧密堆积, 而氟离子位于所有的四面体空隙位置上。阴阳离子的配位数分别为4和8, 晶体结构以离子键为主。萤石常呈立方体 $\{100\}$ 、八面体 $\{111\}$ 、菱形十二面体 $\{110\}$ 的单形及其聚形。

#### 3.1 (110)面

萤石(110)面为中性表面。当介质中  $\text{F}^-/\text{Ca}^{2+} \approx 2$  时, 不算高的过饱和条件下, 介质中  $\text{CaF}_2$  分子浓度远小于  $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度, 层生长过程中以离子生长机制为主, 即流体相内  $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  分别落入生长层, 然后通过表面扩散作用进入两面凹角和三面凹角, 形成(110)晶面。

#### 3.2 (100)面和(111)面

萤石(100)面和(111)面均为极性表面, 层生长过程中两种晶面均发生分子生长机制。

萤石(111)面存在相邻的  $\text{F}^-$  离子层, (111)面分子生长过程中  $\text{F}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$  3层离子构成表面层。由于静电作用, 介质中(111)面附近存在浓度梯度。靠近(111)面  $\text{Ca}^{2+}$  浓度升高, 而  $\text{F}^-$  浓度降低。

萤石平行于(100)面  $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子层相间排列。分子生长过程中表面层为  $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$  或  $\text{F}^- - \text{Ca}^{2+}$  双电荷层。由于静电场作用, 介质内(100)表面附近存在浓度梯度。  $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$  型(100)表面  $\text{F}^-$  离子浓度升高而  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度下降。  $\text{F}^- - \text{Ca}^{2+}$  型(100)表面  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度升高而  $\text{F}^-$  离子浓度下降。

表面自由能变化与表面占位率有关<sup>[6]</sup>:

$$\Delta G_s = RTm\{\alpha X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln(1-X)\}$$

$\alpha$  为晶体生长因子, 与表面不对称程度、结晶潜热及结晶温度有关。介质中浓度高的离子在晶面附近浓度大大增加时, 表面变得不稳定。介质中浓度较高的离子在晶面附近浓度大大降低时, 表面占位率  $X$  很小, 其表面自由能较低, 晶面稳定存在。

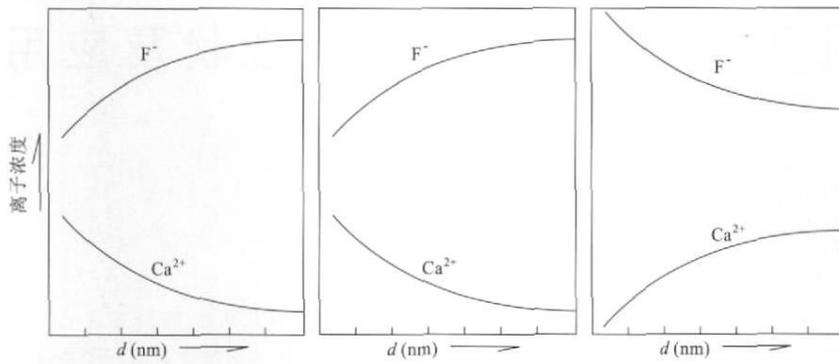


图 2 流体介质中萤石(111)和(100)表面附近离子浓度分布

Fig. 2 Ion concentration distribution at face (111) and (100) of fluorite in fluid

$F^- \gg Ca^{2+}$  条件下,  $d$  为距表面距离

(1) 当  $F^- \gg Ca^{2+}$  时, 介质中  $CaF_2$  分子浓度大于  $Ca^{2+}$  离子浓度, 发生分子生长机制, 形成极性表面。

图 2a 为(111)面附近  $Ca^{2+}$  和  $F^-$  离子浓度分布。当  $F^- \gg Ca^{2+}$  时,  $F^-$  在(111)表面附近浓度降低, 晶面表面能较低, 萤石(111)面发育。图 2b 表示(100)面  $F^- - Ca^{2+}$  型表面附近  $F^-$  和  $Ca^{2+}$  离子浓度分布。图 2c 表示(100)面  $Ca^{2+} - F^-$  型表面附近  $F^-$  和  $Ca^{2+}$  离子浓度分布。

显然, 当介质中  $F^- \gg Ca^{2+}$  时,  $F^- - Ca^{2+}$  型(100)面是稳定表面。

根据晶体结构分析, 萤石(111)表面离子不饱和配位数( $F^-$  不饱和配位数为 1)少于(100)表面( $F^-$  不饱和配位数为 2), 因此(111)面表面能低于(100)面。因而当  $F^- > Ca^{2+}$  时, 发育八面体{111}。

(2) 当  $Ca^{2+} \gg F^-$  时, 介质中  $CaF_2$  分子浓度大于  $F^-$  离子浓度, 发生分子生长机制, 形成极性表面。

由于  $Ca^{2+}$  离子浓度在(111)表面附近迅速升高, 使(111)表面  $Ca^{2+}$  占位率高, 晶面表面能大大增加。因而当  $Ca^{2+} \gg F^-$  时, 萤石(111)晶面不发育。

显然, 当介质中  $Ca^{2+} \gg F^-$  时,  $Ca^{2+} - F^-$  型(100)面是稳定表面。萤石(100)面发育, 形成立方体单形。

综上, 当介质中  $F^- / Ca^{2+} \approx 2$  时, 发育棱形十二面体{110};  $F^- \gg Ca^{2+}$  时, 发育八面体{111}, 介质中  $Ca^{2+}$  浓度升高, 有利于形成{111} + {110}聚形;  $Ca^{2+} \gg F^-$  时, 发育立方体{100}, 介质中  $F^-$  浓度升高, 有利于形成{100} + {110}聚型。

## 4 结论与讨论

离子晶体层生长过程中存在两种生长机制, 中

性表面以离子生长机制为主, 极性表面只发生分子生长机制。影响晶体习性的环境因素中, 除了过饱和度和之外, 最主要的是介质中正负离子及中性分子的比率。而温度、压力、pH 值、杂质等因素对晶体形态的影响都是通过改变介质中阴阳离子与分子浓度的比率来实现的。当介质中正负离子浓度均高于分子浓度时, 则发育面网密度最大的中性表面; 当介质中含量较低的离子浓度低于分子浓度时, 则发育面网密度较大的极性表面。

探讨了黄铁矿和萤石离子晶体生长环境与晶形的关系, 以离子生长和分子生长理论为基础, 通过分析矿物晶体表面结构及表面能与环境的变化关系, 我们还将继续探讨其他矿物晶形的变化的环境因素。

## 参考文献:

- [1] 武汉地质学院矿物教研室. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1978: 116-168.
- [2] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展[J]. 无机材料学报, 1998, 14(3): 321-333.
- [3] 李国华, 王大伟, 黄志良. 晶体生长界面相研究[J]. 人工晶体学报, 2001, 5(2): 171-177.
- [4] 胡学铮, 刘俊康, 虞学俊, 等. 界面不稳定现象与相间迁移[J]. 物理化学学报, 1998, 14(11): 1503-1506.
- [5] 仲维卓, 于锡铃, 罗豪更生, 等. KDP 晶体生长基元与形成机理[J]. 中国科学, 1998, 28(4): 320-324.
- [6] Pamplin B R. Crystal Growth 2nd[M]. Pergamon Press Ltd, 1980.

(下转第 295 页)

## 参考文献:

- [1] 白万成, 臧忠淑. 基于 ArcView GIS 的矿床定位预测系统简介[J]. 地质与勘探, 2004, 40(3): 52-54.
- [2] 赵鹏大, 胡望亮, 李紫金. 矿床统计预测[M]. 北京: 地质出版社, 1983.
- [3] 白万成, 董建乐. 全国金矿找矿远景统计预测[J]. 地质找矿论丛, 2010, 25(1): 1-4.
- [4] 肖克炎, 张晓华, 李景朝, 等. 全国重要矿产总量预测方法[J]. 地学前缘, 2007, 14(5): 20-25.

## STATISTIC PREDICTION OF POTENTIAL GOLD RESOURCE IN CHINA

BAI Wan-cheng DONG Jian-le

(Gold Headquarters of the Chinese Armed police force, Beijing, 100055, China)

**Abstract:** Based on the national basic geological database, such as China Regional Geochemical Survey Data Base etc., Statistic prediction of potential gold resource of China was carried out in term of gold met-allogenic provinces. According to distribution of the information content anomaly, geotectonic background and the main ore-control factors, sixty four gold prospects were identified in China. Then information content transference method is adopted to estimate total gold resource of 43500 t and potential gold resource of 36 500 t respectively to depth of 1 000 m beneath the surface.

**Key Words:** China; Gold ore; gold ore prospect; total resource

(上接第 285 页)

## DISCUSSION ON RELATION OF ION CRYSTAL FORM TO MEDIA

WANG Tie-jun

(Sinosteel Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061, China)

**Abstract:** Conception of ion growth and molecule growth is introduced and pyrite and fluorite are taken as examples to discuss influence of different media on crystal form under the ion growth and molecule growth mechanisms.

**Key Words:** ion crystal; ion growth mechanism; molecule growth mechanism; polar surface; intermediate surface

(上接第 291 页)

## CURRENT RESEARCH SITUATION AND APPLIED POTENTIAL OF THE HELICOPTER TEM SYSTEMS

WANG Wei-ping CHEN Bin

(China Aero Geophysical Survey and Remote-sensing Center for Land Resources, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Firstly, this paper reviews the developing history of helicopter TEM systems, and discusses the necessity for developing the helicopter TEM systems and describes its characteristics. Then based on the current development and applied situation in the world, this paper points out the helicopter TEM system types which should be developed at present and the applicable potential for geological survey in our country.

**Key Words:** helicopter TEM systems; the current research situation; the applicable potential