

# 温度和过饱和度对黄铁矿形态的影响

James B. Murowchick H. L. Barnes

## 摘 要

在250—500℃的温度范围内研究了温度与过饱和度(受温度梯度控制)对热液生长黄铁矿晶体形态的影响,在平均250℃与低过饱和度时(温度梯度为0.35℃/cm,传输距离8cm以上),由螺位错生长机制生成针状晶体。随着温度和/或过饱和度的增加(平均温度达450℃和温度梯度4.6℃/cm并传输8cm以上),形成立方体—八面体—五角十二面体这样的单形序列。在淬火过程中产生极高的过饱和度时,生长机制由表面控制变为扩散控制,导致树枝状生长。黄铁矿晶习可用来圈定富含晶体成分的流体流的相对富集带。

## 引 言

关于黄铁矿形态学的实验工作不多。Bouchard (1968) 进行过黄铁矿大晶体(5mm)生长实验,条件是,温度梯度为705到665℃,传输路程未规定,以Cl<sub>2</sub>气作传输媒介。但他没有做过关于生长机制、晶习产生或缺陷影响的研究。Yamada等人(1979)用Bouchard的方法在700到630℃和700到400℃的温度梯度下进行了实验,传输路程也未规定。温度梯度低时,是按层生长机制在a{100}上生长的。小晶体(小于0.5mm)仅出现a{100}晶面,而较大的晶体,除此之外还出现o{111}和e{210}晶面。在o{111}面上偶尔可见生长小丘。而较大的温度梯度,则产生较多的波状生长前缘,直线状生长前缘较少,并出现一些双晶。这一结果很有意思,与Sunagawa(1957)和Endo(1978)的观察结果类似。但Yamada等人的晶体是以蒸汽作传输媒介培养的,因而不能准确地反映热液中晶体生长。

本文中我们设计了测定温度与过饱和度对热液生长黄铁矿晶习影响的实验,以研究生长过程及其所形成的形态学特点。矿化区黄铁矿晶习有可能指示其矿化条件以及最强矿化区的方向。

## 材料和方法

黄铁矿晶体用5mNH<sub>4</sub>Cl溶液作传输媒介热液传输法生长。实验所用原料物质是采自美国北卡罗来纳州、Glendon的Ward矿田的天然黄铁矿碎粒(表1)。

实验用晶体生长设备包括三部分:容纳晶体生长环境的直立玻璃密封舱,提供压力的高压釜以及产生适当温度梯度的二元加热炉。该高压釜和加热炉由Barne(1971)设计,此后Murowchick(1984)只作了少量改进。

密封玻璃管外径7mm,长约9—10cm,用来圈闭化学体系。该管不与内装物(NH<sub>4</sub>Cl, FeS<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)发生反应,并允许在不破坏密封的前提下检查炉料。因耐火玻璃(96%SiO<sub>2</sub>)的热膨胀系数小而软化温度高,所以常用来制作密封玻璃管。局部狭窄并一端封闭的管子装少量(约0.1g)压碎的黄铁矿(0.1—1mm)和充足的(约3ml)5mNH<sub>4</sub>Cl,在工作温度

表 1 美国北卡罗来纳州Glendon的Ward矿田黄铁矿的成分

粒 度 (mm)	> 20	20—15	15—10	< 10
Fe ( $w_B\%$ )	46.21	44.43	46.46	46.35
S ( $w_B\%$ )	51.38	51.45	51.20	51.09
不 溶 物 ( $w_B\%$ )	0.85	1.13	0.98	1.39
Ni (ppm)	170	100	74	52
Co (ppm)	150	72	91	130
Zn (ppm)	24	26	26	24
Cu (ppm)	18	24	12	16
Mn (ppm)	10	10	20	17
Cd (ppm)	< 1	< 1	< 1	< 1
H <sub>2</sub> O ( $w_B\%$ )	0.11	0.00	0.00	0.00
S/Fe (原子比率)	1.94	2.02	1.92	1.92
合 ( $w_B\%$ )	98.58	97.01	98.64	98.83

注: Fe用EDTA滴定法; S以BaSO<sub>4</sub>形式用称重法分析; 不溶物和水用称重法; 其它金属元素用原子吸收光谱法。

分析人: B. Takano

下使弯液面到达与密封舱顶部距离约 1 cm 处。密封舱顶部留有一蒸汽空间, 以防完全充满和压力升高过快造成密封舱故障。实验开始时, 工作温度调节过快就可能造成压力升高过快现象。管真空度与NH<sub>4</sub>Cl 溶液的蒸汽压一致, 并(在真空下)将狭窄处用气焊密封, 再以湿纸包住管子保冷。

不锈钢高压釜仅仅给玻璃密封舱提供围压。高压釜的容积为 50 ml, 内装蒸馏水供围压用。因为加热过程中, 高压釜内压力的变化遵循蒸馏水的汽—液曲线, 所以高压釜内的压力总高于密封舱的压力, 密封舱的压力是遵循 5 m NH<sub>4</sub>Cl 的汽化曲线的。

二元加热炉产生热梯度。该加热炉设计成这样, 必要时能保持陡的线性温度梯度(在平均温度小于 550 °C 时为 0.1 到 10 °C/cm)。插在高压釜顶部和底部的热电偶可以计算温度梯度和晶体生长点的温度。第三个热电偶放在高压釜中部外表面与调温器相联接, 保持工作温度稳定, 不超过 ± 1 °C。

典型实验的热过程为: 从室温快速加热到工作温度(约 2 小时), 然后保持恒温使容器顶部的温度比底部稍高一点, 以防传递。容器的温度稳定在工作温度后, 倒转热梯度并调节开始对流传递。实验一般在工作温度下持续 6 小时到一个月。实验结束时用压缩空气来加快容器的冷却, 在 30 分钟内使实验从 450 °C 降到 100 °C 以下。长成的晶体先用反光显微镜隔着密封舱壁检查, 密封舱打开后再用微分—干涉—相差显微镜和扫描电子显微镜研究。观测和比较晶体图和晶体模型上已知指数的晶面进行晶面鉴定。

## 实 验 结 果

成功的实验结果(表 2)表明, 黄铁矿晶体形态受其生长过程中的温度与过饱和度的影响。过饱和度受温度梯度和离晶体成分源的距离控制。因为在所有实验中, 从热的晶体成分源到较冷液面的距离都是大约 8 cm, 所以析出点的过饱和度由温度梯度决定。

表2 黄铁矿晶体生长实验

试 验	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	$t$ (天)	晶 体 形 态		
				原 始 晶	悬 挂 物	淬 冷
3	400	0.96	5		0.5-mm $a_s(o)$	
4	450	0.2	14		1—3-mm $a_s(o)$	
10	448	0.4	7	180- $\mu\text{m}$ 平滑的 $ao$		50- $\mu\text{m}$ $da_s$
14	250	0.35	30	60- $\mu\text{m}$ 针状晶体		
15	250	6.2	17	34- $\mu\text{m}$ $a_s(o)$		7- $\mu\text{m}$ $aom$
21	450	4.6	5			150- $\mu\text{m}$ $osk$ , dend
23	450	4.6	5	50- $\mu\text{m}$ $a_{so}$	1.2-mm $a_{ro}$	200- $\mu\text{m}$ $osk(e,d)$ , dend
24	450	2.0	5		150- $\mu\text{m}$ $oa$	150- $\mu\text{m}$ dend, $osk$
25	450	2.0	5		200- $\mu\text{m}$ $o$	100- $\mu\text{m}$ dend on $a$
26	450	2.0	5			100- $\mu\text{m}$ dend, $osk$
28	350	1.9	10	80- $\mu\text{m}$ $a_{so}$		
29	350	1.9	10	42- $\mu\text{m}$ $a_s(o)$		
30	350	1.9	10	75- $\mu\text{m}$ $a_s(o)$		
32	350	2.0	10			280- $\mu\text{m}$ $oa_s$
34	350	4.0	10	18- $\mu\text{m}$ $a_{(s)}(o)$		
35	350	4.0	10	650- $\mu\text{m}$ $ao$		30- $\mu\text{m}$ $a_s$
48	400	4.0	10			30- $\mu\text{m}$ $osk$ , dend
52	385	2.8	0.25	300- $\mu\text{m}$ $a_s/o$	300- $\mu\text{m}$ $a_{ro}$	250- $\mu\text{m}$ dend, $osk$
53	385	2.8	0.25			250- $\mu\text{m}$ dend, $osk$
54	385	2.8	0.25	180- $\mu\text{m}$ $a_s/o$	300- $\mu\text{m}$ $a_{so}$	250- $\mu\text{m}$ dend, $osk$
59	416	4.7	9			$osk$ , dend
60	416	4.7	9			$osk$ , dend
61	416	4.7	9		2-mm $a_{so}$	$o$ , dend

注:  $T_m$ 为平均温度,  $\Delta T$ 为温度梯度。全部试验的传输距离约为8cm(原始晶体)和9cm(悬挂晶体)。时间 $t$ 为高温试验期限。原始晶体于工作温度下在液面形成。悬挂晶体是在密封舱顶部由溶液沸腾期间上下运移供给养分而生成。淬冷晶体是实验末的冷却期间在高温液面以下长成的。 $a = 100$ ,  $a_s$  = 有条纹的 $\{100\}$ ,  $a_r$  = 粗糙的 $\{100\}$ ,  $O = 111$ ,  $Os_k$  = 骸晶 $111$ ,  $m = \{311\}$ ,  $d = 210$ ,  $e = 210$ ,  $a/o = \{100\}$ 和 $\{111\}$ 单形等大发育, ( ) 为单形或特点很少发育; dend为树枝状晶体

在非常小的温度梯度下(0.2—0.35 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ), 250 $^{\circ}\text{C}$ 时产生针状晶体, 而450 $^{\circ}\text{C}$ 时却形成大的条纹立方体与小八面体的聚形。较大的温度梯度(5—6 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ), 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 形成由极光滑的 $a\{100\}$ 晶面与小 $o\{111\}$ 晶面聚合而成的立方体。高温和大温度梯度相结合, 则形成条纹极端发育的立方体(可带有小八面体面)。在高温下(450 $^{\circ}\text{C}$ )形成的晶体中较常见缺陷和晶畴构造。

每个实验快速冷却期间生长的晶体出现各种各样的晶习, 与它们在密封舱内的位置有关。从较冷的顶部到较热的底部, 淬火晶体的一般序列如下: 在液面下0.5—1.0cm处至液面下约2cm处, 发育块状晶体(常为立方体)。从稍低于块状晶体带开始, 八面体和骸晶八面晶扩展1cm或向密封舱深部生长约1cm。在八面体晶体带顶部下方, 树枝状黄铁矿开始覆盖在早先的晶体表面上往下方伸展。最下面晶带由极细小的粒状硫化铁组成。尽管每次实

验均未做可靠鉴定,但它无外乎包括磁黄铁矿、黄铁矿、胶黄铁矿或非晶质相等该系统化学成分允许的物相。

用细铂丝悬吊细小黄铁矿“种子”所做的实验获得了一些成功。试验过不同方法将晶体安装到铂丝上,结果晶体要么被熔掉,要么从丝上脱落。而铂丝有时有利于成核。

大多数实验的失败是由于密封舱故障、缺晶核或密封舱内出现沸腾(头20个实验的失败,是由于密封舱中的溶解和重结晶引起了密封舱故障)。后来的改进使失败率减少,后面的50个实验的总失败率仍达75%。在一个实验期间,密封舱的沸腾导致密封舱顶部长出少数特大晶体,在高温液面上方沿着边缘长出或未长出些板状晶体。

后面的很多实验比以前的那些降温快得多(约在30分钟内,而以前的为几个小时),因而产生上部为黄色、下部为无色的两种液体,快速将二者混合,便可在密封舱底上得到一种粘稠的黑色沉淀。因沉淀物量太少未鉴定,但极可能是一种非晶质铁的碲化物相。为确定这一现象是否为液态不混溶性的结果,或只简单代表液相顶部的凝聚汽相,设计了一种双层密封舱。内层开放舱之容量在实验温度下差不多被液体充满,这样在淬火过程中将可能收集在内舱里的汽相量减至最少。当冷却时,汽相凝聚成一种黄色液体聚集在外舱中。最初的液体(无色)与少量冷却物(黄色)一起留在内舱。这样的试验结果表明,该黄色液体并非是高温下具不混溶性的别的物质,而是一种冷凝物。黄色液体与无色液体的体积比不定,取决于舱内的初始液/汽比值。

## 讨 论

晶体在传输实验中的生长,清楚地表示了晶习和/或晶体表面构造同生长条件,特别是温度与过饱和度的关系(图4)。黄铁矿有两个世代:(1)原始晶体,是在一实验的主要稳态阶段生长的;(2)淬火晶体,是在一实验结束时的过冷阶段生长的。可通过它们在密封舱内的位置和它们的形态学特点来区分这两个世代:原始晶体多形成于靠近高温弯液面处,发育良好,晶面完整。实验结束时过冷阶段形成的晶体,仅在冷却旋回的某特定时间形成,出现于弯液面以下,一般显示不完整晶面和树枝状晶体,并常常长在初级晶体面上。从这两个世代晶体晶习上观察到的变化,与Sunagawa(1957、1981)和Endo(1978)提出的晶体生长机制一致。

在不同的温度和过饱和度范围内,晶体在水溶液中生长的机制有螺位错生长、层生长和连续生长机制,在此仅前面两种重要。Nielson(1964)、Ohara和Reld(1973)及其他一些人对这些生长机制作了详细的描述,这里简要回顾一下。

当过饱和度非常低时,螺位错控制生长可为主要生长机制。晶体表面出现一个螺位错,便在生长面上产生一个台阶。原子沿着在平滑面上(只有一个邻位键)联结着的台阶地方(有两个邻位键)向晶体构造中结合。这样晶体生长时晶棱就向前推进。因台阶的末端系在位错点上,所以生长边缘就绕位错点螺旋式前进。Gilmer(1976)给出了一个这种过程的完美计算机模拟。生长前沿的连续移动,使螺形坡道上升,导致在晶体位错方向生长快,常造成针状晶体习性。

较高的过饱和度时,生长表面上晶核的形成和自晶核向周围扩展变成主要生长机制。这种二维的一层又一层地生长最初是由Kossel(1927)和Stranski(1928)叙述的。低过饱和度时,表面上的成核速度慢。在相对较短时间里,一个层能横向扩展到晶体的边缘,而新

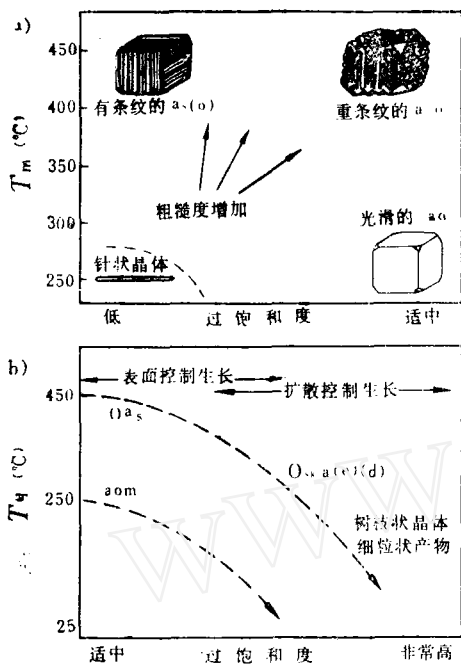


图4 热液生长黄铁矿的形态

(a) 在稳态条件下形成的晶体习性。T<sub>m</sub>是平均温度。此体系的过饱和度只大概知道；(b) 标准温度对过饱和度的变化(虚线)与淬火过程中所产生的晶体习性。T<sub>q</sub>是淬火开始的温度。图中用下列字母a={100}, o={111}, e={210}, m={311}和d={110}表示发育程度降低顺序所形成的晶形。s、sk分别表示共生的单形或性质。括号( )表示发育的单形或性质

图5 表面一和扩散一生长控制过程中的浓度剖面图解

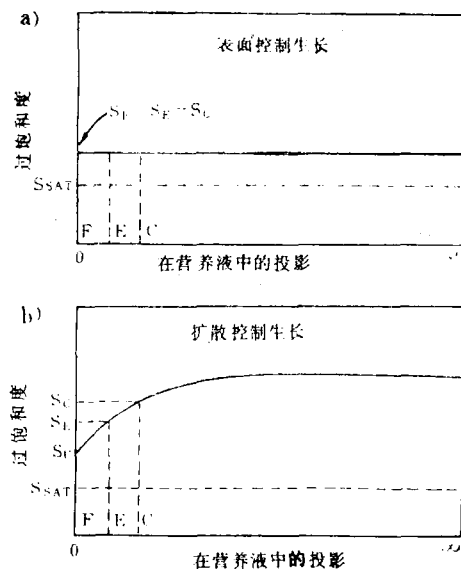
(a) 表面控制生长, 过饱和度(S)从晶体表面向外至溶液中变化并不大。在生长表面(F), 晶棱(E)和角顶(C)的过饱和度相同( $S_F = S_E = S_C$ )。S<sub>sat</sub>表示饱和度；(b) 在扩散控制生长过程中, 接近晶体时过饱和度降低, 结果各角顶是在比晶棱和顶面较大的过饱和度条件下生长( $S_C > S_E > S_F$ )。对营养物质的竞争导致角顶和晶棱在消耗晶面生长的情况下优先生长

层的形成却受新晶核形成速度的限制(在螺位错生长机制为主的生长过程中则不存在这种“界限时间”)。但当温度或过饱和度增加时, 新层的成核速度也提高。相应地, 层生长机制最终变成主要的, 并对晶体生长的作用比螺位错机制更快。

当过饱和度非常高时, 晶体表面在原子尺度上变得很粗糙, 同时成核速度变得极高。这时, 连续生长机制可能占主导地位, 但只有当晶体表面构造与生长介质类似, 并且结晶潜热低时才能见到, 这样的条件最常见于熔体中, 而在水液体系中较少见。

晶体生长速度既可受组分往生长面上结合速度的限制(表面控制生长, 图5a), 也可受那些原料物质向生长表面扩散速度的限制(扩散控制生长, 图5b)。表面控制生长通常发生在含水体系中。水溶液中扩散速度比营养物质的结合速度高。角顶和晶棱并不比平面生长得快些, 因为营养物质是在晶体周围均匀分布的, 而角顶和晶棱并不能伸进较高过饱和区域去。典型的结果是形成等大的自形晶。

扩散控制生长期间, 营养物质浓度从晶体表面向外增加。晶体表面的任何凸出部分



以切割等浓度线而接触到比晶体表面其它部分高的过饱和度。在平坦表面上有利于在伸出部分末端的生长,并形成树枝状晶体。该树枝状晶体会在自身周围产生它自己的浓度梯度,以阻止在第一批晶体周围的一定范围内生长其它树枝状晶体。通常是形成一组在空间上均匀分布的树枝体,每一树枝又带有均匀的分枝。McLachlan和Carlson (1952)给出了这种生长类型的一个定量模型。

晶体生长实验的结果可按上面叙述过的两种控制生长来理解。在实验的稳态部分,过饱和度保持足够低(生长速度足够低)从而使速度为表面控制型的速度。晶体通常出现立方体和八面体。在平均温度 $250^{\circ}\text{C}$ 、温度梯度为 $0.35^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、传输 $8\text{ cm}$ 以上时,过饱和度低得足以使螺旋位错生长机制为主,生长如图2c(略)所示的针状晶。在同一温度下增加过饱和度( $250^{\circ}\text{C}$ 、 $6.2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、 $8\text{ cm}$ 以上),则使层生长机制为主,生成图2d(略)中的光滑立方体。

增加温度与之同效:在平均温度 $450^{\circ}\text{C}$ 、梯度 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、传输 $8\text{ cm}$ 的条件下,形成有轻微条纹的立方体,表示在那些条件下层生长是主要机制。甚至在平均温度 $450^{\circ}\text{C}$ 、梯度 $4.6^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、传输 $8\text{ cm}$ 的条件下,表面控制生长仍是主要生长机制。

大多数天然黄铁矿晶体是从热液中生长的。它们的形态学特点指示它们是通过二维成核并在 $a\{100\}$ 面上扩展而生长的。若成核率变得足够大,则扩展层重叠堆积,产生较大的生长台阶。堆积过程可形成有条纹的(通常平行于 $a\{100\}$ 和 $e\{210\}$ 的交线) $o\{111\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $m\{311\}$ 以及许多其它不太重要的单形。

在图2(略)的合成晶体中,层的堆积被条纹和 $o\{111\}$ 的晶面清楚地表示出来。温度或过饱和度的增加,导致条纹和 $o\{111\}$ 面的更好发育。无论如何, $e\{210\}$ 和其它次要晶面在原始晶体中没有出现,其原因下面讨论。

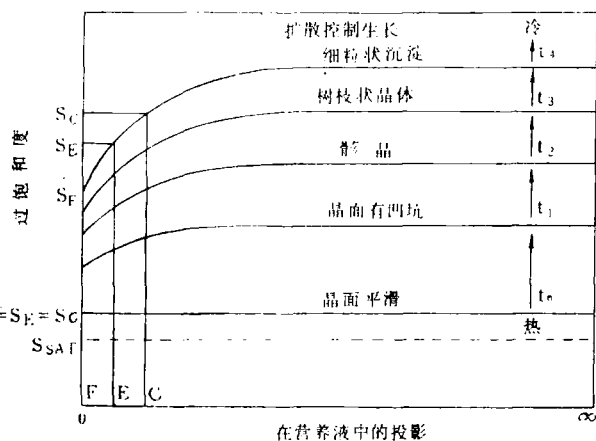


图6 淬火过程中营养物质浓度剖面图解

在一次试验末( $t_0$ )开始冷却时过饱和度剖面是标准的表面控制生长( $S_F=S_E=S_C$ )。继续冷却( $t_1-t_4$ ),剖面上浓度线逐渐向扩散控制生长( $S_C<S_E<S_F$ )转变,这说明从冷却开始时形成复杂的自形晶体继续冷却时向树枝状生长转变。生长引起营养物质缺乏,使面上的生长(或者 $a\{100\}$ 生长层上向 $[110]$ 方向的扩展形成 $o\{111\}$ 面)受阻,结果形成骸晶八面体。

在一次实验末的冷却期间,好几个过程同步出现:溶液收缩、过饱和度迅速增加、晶体生长速度从表面控制为主转变为扩散控制为主。淬火开始时( $t=t_0$ ,图6),溶液约与实验中过饱和情况一样。当冷却时( $t=t_1$ 到 $t_4$ ),过饱和度迅速增加。当新晶体成核时,其生长速度依照过饱和度的幂函数增加。最先形成晶体的晶面标志生长速度仍为表面控制。图3b(略)中六八面体晶体的 $o\{111\}$ 面上的凹坑,标志着正在由表面控制生长向扩散控制生长转变。该转变是逐渐从表面控制过渡到扩散控制。继续冷却则八面体的尖顶获得的营养物质比平坦面多。由于角顶和晶棱的

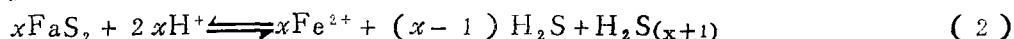
进一步冷却时,生长过程变得极不寻常。在骸晶八面体后继之以树枝状晶体、雏晶。组成树枝状晶体的雏晶也是小骸晶八面体。据发现树枝状晶体只沿 $[100]$ 方向生长,Endo (1975)在日本 Akita 州的 Ani 矿田之天然黄铁矿树枝状晶体中发现过同样现象。尽管生长过程由表面作用变为扩散,但其生长机制仍为在 $a\{100\}$ 面上的层生长(长得最慢的面保留下来)。冷却过程的最终产物是一种无任何特征晶形的细粒硫化物。对该物质未做分析,但它可能是黄铁矿、磁黄铁矿、胶黄铁矿(低温时)或非晶质相。如果它是黄铁矿,则连续生长机制可能变为主要机制。更合适的解释是,相对另一个相(磁黄铁矿,胶黄铁矿等)来说,其饱和度已经过剩,引起该相的析出。

合成晶体中仍然存在着很少看见单形 $e\{210\}$ 的问题。实验中其它晶面( $m\{311\}$ 和 $d\{110\}$ )出现少亦可能由于同样原因。在图3c(略)中, $e\{210\}$ 和 $d\{110\}$ 面在淬火产物中出现,但很不发育。根据它们的位置,在它们出现之处,溶液过饱和度一定比尖顶处的低而比 $o\{111\}$ 面中心处的高。根据实验稳态阶段的温度梯度推测,其过饱和度可能过剩。冷却期间的条件允许 $e\{210\}$ 面形成,但表面控制生长向扩散控制生长的变化,导致树枝状晶体建造失控,并抑制任何其它平坦晶面(包括 $e\{210\}$ )的发展。 $m\{311\}$ 晶面也是在此稳态条件所保持的过饱和度大得多的条件下形成的。图3a(略)和3c中 $e\{210\}$ 和 $d\{311\}$ 晶面的主要区别在于,前者是在由平均温度 $250^{\circ}\text{C}$ 开始的冷却期间形成的,而后者是在由平均温度 $450^{\circ}\text{C}$ 开始的冷却期间形成的。在由 $450^{\circ}\text{C}$ 开始的冷却过程中,所达到的过饱和度比由 $250^{\circ}\text{C}$ 开始的冷却过程温度更高,有利于 $e\{210\}$ 晶面形成。

对于有些实验中见到的两种液体的组成及对实验结果的影响仅弄清了一些。室温时的黄色冷凝物指示复硫化物的出现(主要是 $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^{-}$ 或 $\text{H}_2\text{S}_n$ ,  $n=2-6$ )。该冷凝物和无色液体pH值(分别为8.4和4.0)之差异,可能是由于 $\text{NH}_3$ 部分分馏成汽相,并留下一一种HCl溶液。该溶液在冷却时电离变成酸性:



溶解的营养物质黄铁矿产生 $\text{H}_2\text{S}$ 和复硫化物:



复硫化物可能分馏成为比 $\text{H}_2\text{S}$ 在更大程度上更碱性且富 $\text{NH}_3$ 的汽相,导致剩余溶液中 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}_n$ 比值增加。有些实验中剩下的富 $\text{Fe}^{2+}$ 液体很贫 $\text{S}^0$ (在复硫化物中),以致析出磁黄铁矿(由晶形和光性鉴定出的)而不析出黄铁矿,符合上述的可能性。凝聚物与液相的体积比根据最初充满程度、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液浓度和实验温度而变化。该比值随着浓度的降低、实验温度的升高或最初充满程度的降低而增大。各种各样的流体比,对生长晶体的传输和形态的影响不甚明显。无论从溶液中减去 $\text{S}^0$ 还是降低pH,都将使过饱和度相对黄铁矿降低。

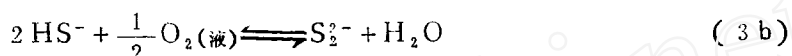
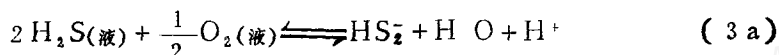
## 和天然晶体对比

针状黄铁矿在自然界少见,只知在墨西哥的 Chihuahua、Naica 和美国新泽西州的 Haledon 和肯塔奇州的 Hall's Gap 的晶洞内产出。结合本文实验结果,黄铁矿针状晶体表示在低过饱和度、低中温( $\leq 250^{\circ}\text{C}$ )时形成的晶体习性。

从围岩到热液矿脉中都出现立方体—八面体—五角十二面体序列的一部分或全部。这一序列与我们的研究结果——过饱和度增加时晶习由立方体—八面体再到五角十二面体变化一致。黄铁矿晶体在开放性矿脉的流动性流体中生长与扩散控制生长不同,因而在热液矿脉中

真正的树枝状生长不常见。在滞流的东太平洋隆起北纬 13° 处海底热液矿筒中见到过黄铁矿的树枝状晶体。

本文研究中所用的那样陡的温度梯度,在自然界中不常见(除非在海底地热系统),但一系列自然化学作用可以产生生长除各种立方体(包括 {111}, {210}, {110} 和 {310}) 外等轴状自形晶所需的高过饱和度。如果一热液在深处与磁黄铁矿平衡等温上升到与氧化地下水混合时,则部分在溶液 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ) 中的硫化物矿物,可在本工作探讨的 pH 值下氧化而形成  $\text{S}_2^{2-}$  或  $\text{S}_2^-$ :



只有溶液中非常小的一部分硫化物需要氧化以使溶液相对于黄铁矿饱和。进一步氧化可产生对黄铁矿非常高的过饱和度。这些条件都可能有利于五角十二面体的形成。有几种别的化学过程也可使热液系统产生高过饱和度(pH 值变化、稀释及去除或添加反应剂等),这些结合起来可解释许多矿床中五角十二面体和其它非立方体单形的出现频率。

黄铁矿晶体习性带的分布,及各种习性的地球化学指示意义,除少数几例外,尚未充分了解其作为一般找矿勘探手段的意义。多数是对特定矿床经验性观察所建立起来的黄铁矿晶体习性与矿床矿化之间的关系,并可能不适用于别的矿床。人们仍需进一步研究控制黄铁矿形态的因素。作者提出以后这类实验的一些改进。当温度梯度足够大时,传输溶液沸腾,在密封舱最顶部出现特大晶体。生长速度过快,在五天之内生成 4 mm 晶体,但由于变化多端的沸腾,生长条件没很好确定。欲防止沸腾,温度梯度需要倒转,以使舱顶比舱底热。这样的设置也可防止舱内形成叠置对流圈,利于形成线性更好的温度梯度。营养物质应从舱顶吊下来(如用一根铂线),以便在溶液膨胀期间直至达到实验温度时,不会出现营养物的沉没。如果舱顶保持稍热于舱底,直至温度梯度反转到实验开始的梯度,则加热期间将不发生传输。

成核作用的发生要求过饱和度小。在本研究的许多实验中,初级黄铁矿不成核,大概因为未达到所需要的临界过饱和度。使用种子晶体能促进晶体形成,因为晶体生长要求过饱和度比成核作用所需的过饱和度低得多。在密封舱焊封之前就可将种子放入,但与初级晶体相比(尤其是低温时),大个的种子往往可以形成向某种习性不需要的诱因。铂线在有些实验中似乎有助于晶核形成,它可作为一种很有作用的垫托物。另一种方法应该是使舱加热约 25—50℃,然后使其淬火至实验温度。淬火晶体的形成可提供足够的、粒级小而均匀的种子晶体。

## 结 论

生长温度和过饱和度对热液生长黄铁矿晶体的形状有深刻影响。在温度低于约 250℃ 的低饱和度时,生成针状晶体,估计可能系螺位错生长机制产生。温度在 250℃ 的高过饱和度时生成完全光滑的立方体。在 450℃ 时,低过饱和度生成有轻微条纹并带有八面体的立方体,而较高过饱和度导致粗糙立方体的形成,并扩大了八面体的发育,并在淬火晶体中发育五角十二面体和偏方面体。表面控制生长过程形成复杂的自形晶;扩散控制生长形成骸晶和树枝状晶体习性。因此指示过饱和度顺序增加的单形序列为:立方体—八面体—五角十二面体。象

(下转第32页)



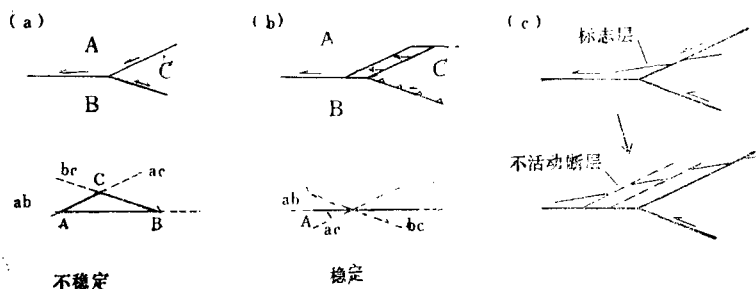


图5 (a) 在块体B边界走滑断层的弯曲处, 必须有第三条交错断层才能平衡其速度三角形, 但这种构型是不稳定的; (b) 如果横穿AC和BC时允许有倾向滑移(体积耗失或增长)就可产生一稳定的三联点, 虽然随着AC附近拉分断口的产生, 其外观形态将有所变化; (c) 在复杂的走滑断层带不稳定的交接点上, 可以导生出一系列活动性调整性断层

种精确的方法。对于给定断层组合, 在围岩无总体应变的情形下, 要确定某一交接点及断层弯曲处的稳定性十分简单。较大的总体应变——诸如断块中的纯剪切变形(如推覆体中劈理的发展)——可根据推断的位移速率及断块之间的相对方位, 用更定性的方式加以确定。

通常可以观察到断层交接点, 断层弯曲处附近的围岩应变及显微断层组合, 进而根据断层交接矢量模型对观察结果进行检验。由于使三联点稳定性增加的围岩应变大小仅分布在有限范围之内, 因此应该能将断层交接有关的应变从早期或晚期叠加的应变中区别出来。由于交接断层位移速率的变化能够导致与之相伴生的应变发生变化, 因此也有可能确定不同断层段的相对运动速率。矢量分析方法曾用于比利牛斯交错的剪切带构造中, 也将在其它地区得到应用。

本文中所进行的都是二维分析, 没有理由不能将这种分析推广到三维。某一交接型式在此剖面中可能是稳定的, 而在彼剖面中则可能不稳定。板块构造中包含两条不平行海沟的三联点就是一个明显的例子, 尽管从平面图中看来这种三联点是稳定的, 但在地表之下俯冲板块可以相互干扰而不稳定。

矢量分析并非试图取代现有其它研究断层组合的技术方法。但是, 对于任何交错断层系统, 无论是提出的或观察到的, 要得知断层运动的结果, 矢量分析均不失为一种快捷的方法。

译自《Journal of Structural Geology》

Vol. 10, No. 1, p. 121—124, 1988

刘亚军 译 洪岩 朱志澄 校

(上接第15页)

{110} 和 {311} 这类单形, 不如上述三种常见, 但似乎可以放在该单形序列中八面体与五角十二面体之间。对黄铁矿晶体习性作图, 可圈出热液流的高过饱和度带, 因此能够圈出可能的矿化带。尽管这些已被经验性地应用, 但是我们的研究仍为矿化的划分提供了一个明确的动力学依据。

节译自《American Mineralogist》Vol. 72, p. 1241—1250, 1987

牛新喜 译 王文魁 校

本栏编辑: 朱德玉