

结晶矿物学

Kyanite 蓝晶石
Soarin's Lithoseries

胡海燕

联系方式: 18792934952

办公室: 4J106 (东)



Chem. Fml.: Al_2SiO_5

Mohs Hardness: 4.5 and 6.5

Merelani Hills, Arusha Region, Tanzania

第二章 晶体生长模型与面角守恒定律

一、晶体生长的途径

二、晶核的形成

三、晶体的生长模型

四、布拉维法则

五、面角守恒定律

六、人工合成晶体

一、晶体生长的途径

晶体是在**物相转变**的情况下形成的，主要是由液相、气相和固相之间的相互转变形成晶体。

1. 由气相转变为固相

某些气体处于过饱和蒸汽压或过冷却温度时，可直接转变成晶体。如火山口喷气凝华形成自然硫、碘或氯化钠晶体。雪花、雾凇。（**凝华**：物质跳过液态直接从气态变为固态的现象）



2. 由液相转变为固相

液相有熔体和液体两种形式。

- (1) 从熔体中结晶：温度降低到熔点。
(岩浆的结晶分异)
- (2) 从溶液中结晶：条件是溶液达到过饱和
 - ① 温度改变
 - ② 水分蒸发：盐湖
 - ③ 通过化学反应 ($\text{CaCO}_3 \downarrow$)



3. 由固相在结晶为固相

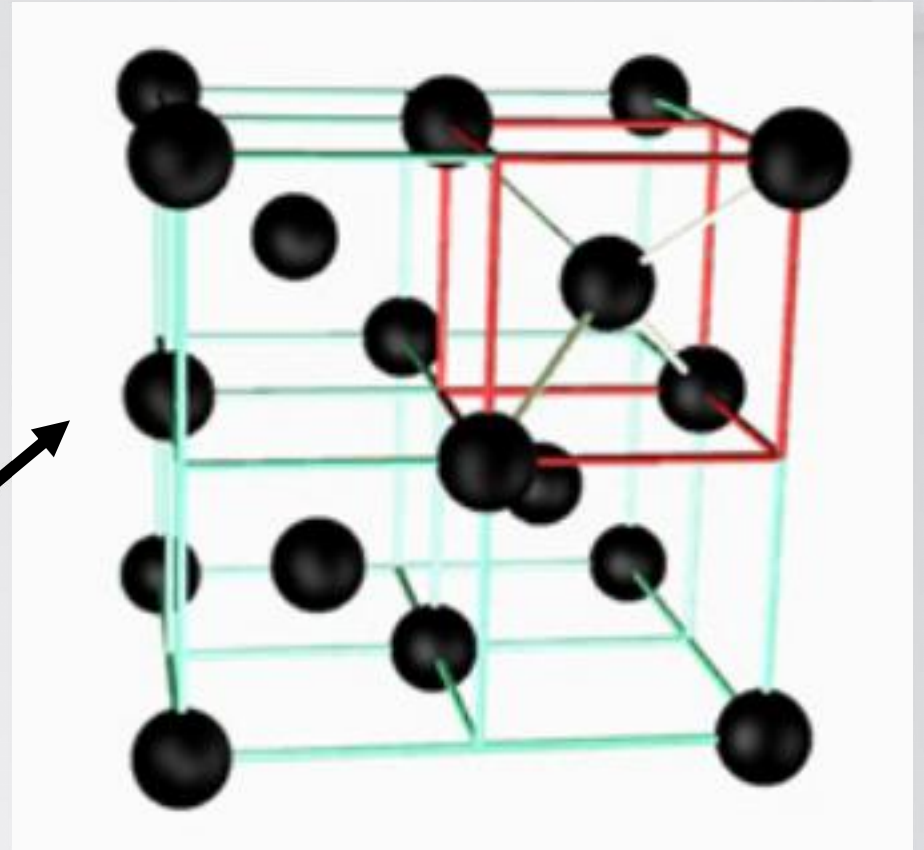
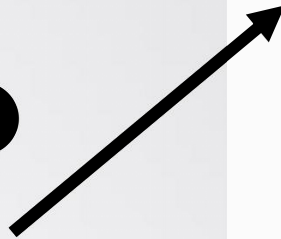
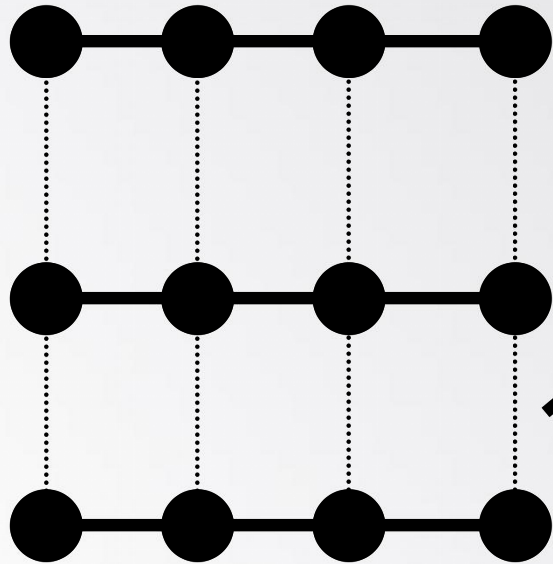
固相物质有晶态、非晶态两种。

(1) 同质多相转变：某种晶体，在热力学条件改变时转变成另一种在新条件下稳定的晶体。**(相同物质成分、晶体结构不同)**

α -石英(SiO_2 , 低于 573°C) \rightarrow β -石英(SiO_2 , 高于 573°C)

石墨 (C) $\xrightarrow{\text{高温高压}}$ 金刚石 (C)

石墨 (C) 层状结构



金刚石 (C) 结构

(3) 由非晶质固相转变为结晶固相

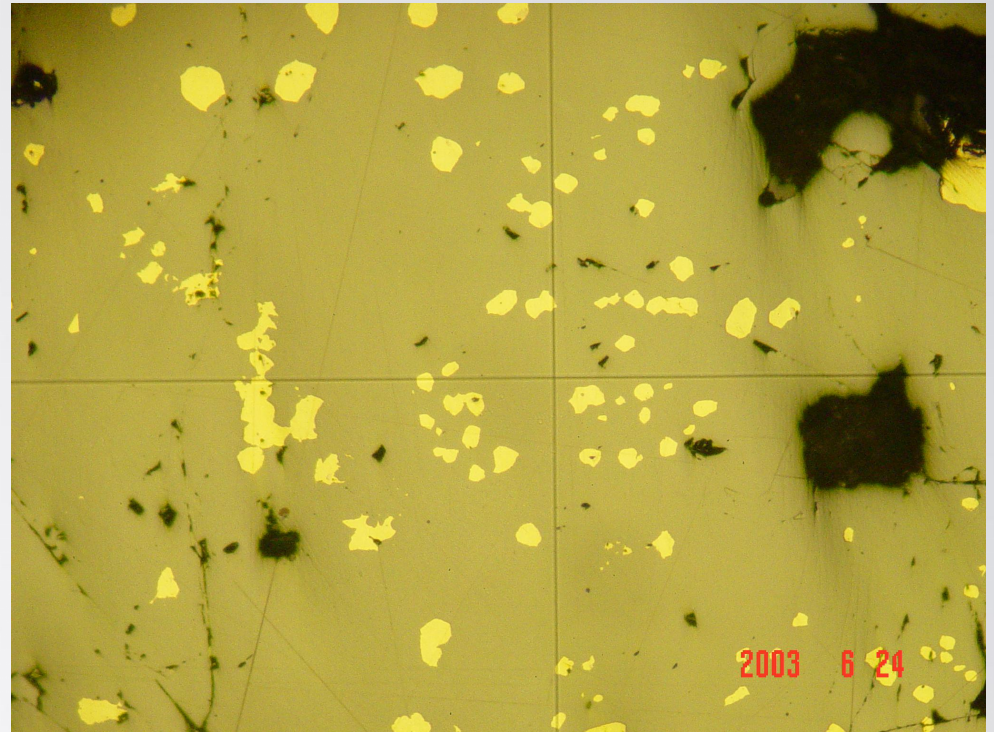
火山喷发出的熔岩流快速冷却，固结为非晶质的火山玻璃，这种火山玻璃经漫长地质作用后重结晶，转变为结晶质。

例如：火山玻璃 \longrightarrow 石英、长石微晶（晶化或脱玻化）

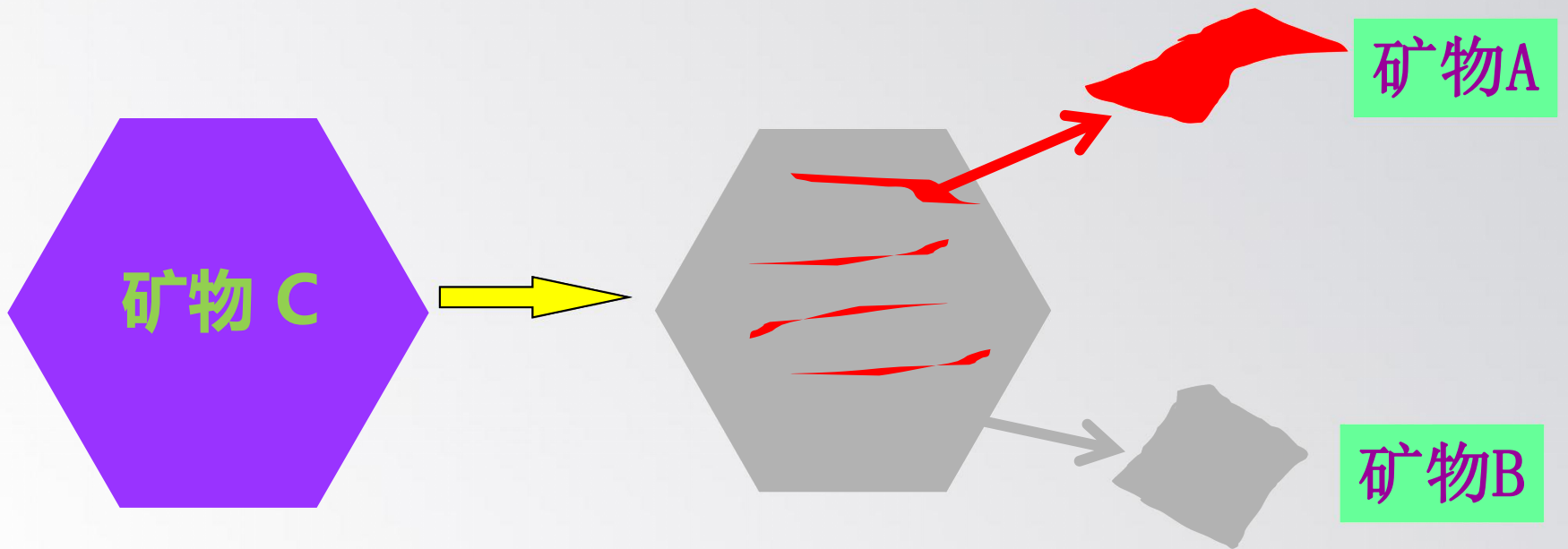
沉积作用形成的非晶质胶体矿物蛋白石 \longrightarrow 隐晶质玉髓 \longrightarrow 石英晶体

(4) 固熔体分离

在一定温度下固熔体可以分离成几种矿物，例如闪锌矿 ZnS 和黄铜矿 CuFeS 在高温条件下组成均一的固熔体，而在低温条件下分离成两种矿物。



固溶体分离

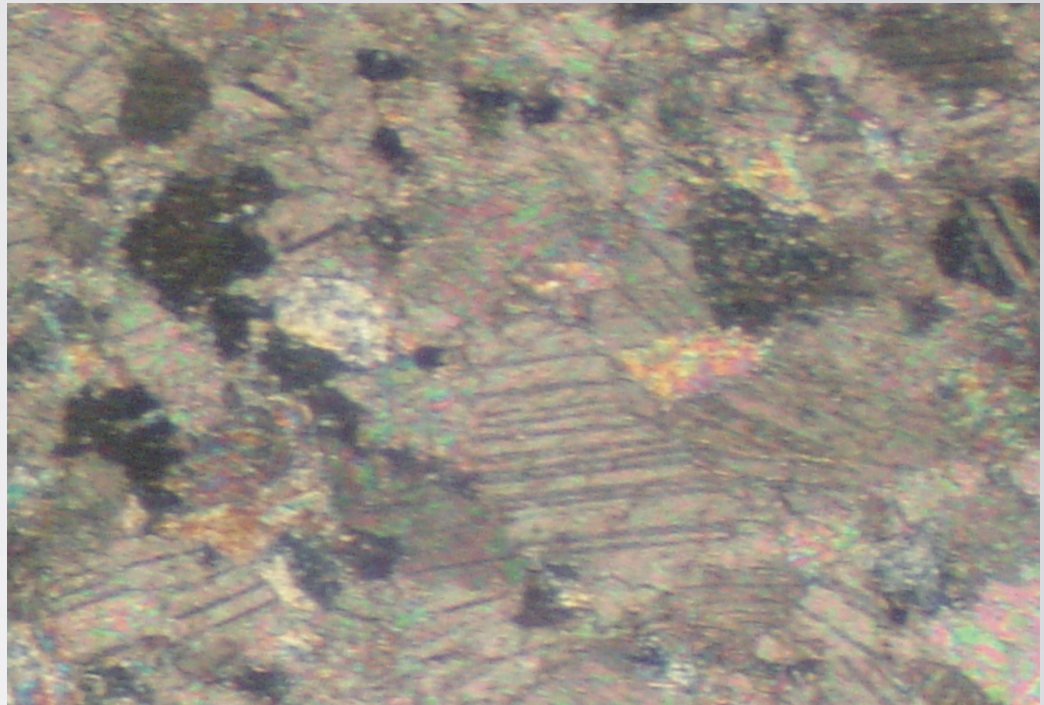


(2) 再结晶作用

①已形成的晶体，由于物理化学条件的变化，部分地熔融或溶解而转入母液，然后又重新成长。

②已形成的晶体，由于温度和压力的影响，在固体状态下再次成长，使结晶颗粒由细变粗。

例如：石灰岩变质成大理岩时，方解石晶粒的变粗。



灰岩重结晶变为大理岩

二、晶核的形成

- ▶ 晶体的生长一般是先生成晶核，尔后再逐渐长大。晶核的形成是一个复杂的过程。对于从液相中生成晶体而言，通常，当**溶液达到过饱和或熔体达到过冷却**时，体系内相应组分的质点将按照**格子构造形式**聚合成一些具有一定大小、但实际上是极其**微小的结晶粒子(晶牙或晶核)**，这种形成微细结晶粒子的作用称为**成核作用**。
- ▶ 成核作用是一个相变过程，即在母液相中形成固相小晶芽。
- ▶ 晶核是晶体生长的中心。

成核 过程

- ▶ 体系同时进入不稳定状态形成新相，在体系内任何部位成核率是相等的——均匀成核作用
- ▶ 局部先形成新相（温度的局部变化、外部撞击，或者杂质粒子的影响）。在体系的某些部位（杂质、容器壁）的成核率高于另一些部位——不均匀成核作用

三、晶体生长模型

晶体形成的三个阶段

- ①介质达到过饱和、过冷却阶段；
- ②成核阶段；
- ③晶体生长阶段。

一旦晶核形成后，就形成了晶-液界面，溶液或熔体中的其他质点，按照格子构造规律不断地堆积在晶核上，使晶核逐渐生长成晶体的过程。

那么质点是如何堆积到晶核上长成晶体的呢？



✓ 层生长理论---科赛尔-施特兰斯基二维成核理论

这一模型要讨论的关键问题是：质点在光滑的晶核表面生长时，怎样寻找出最佳生长位置。

晶核表面有平坦面、

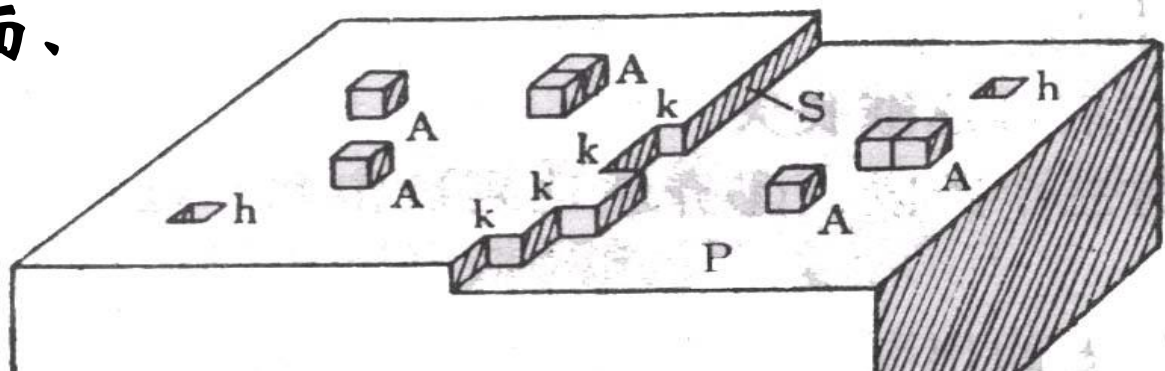
两面凹角位、三面凹角位，每种位置周围

分布数量不等质点，

这些质点对即将进入

该位置质点具有吸引

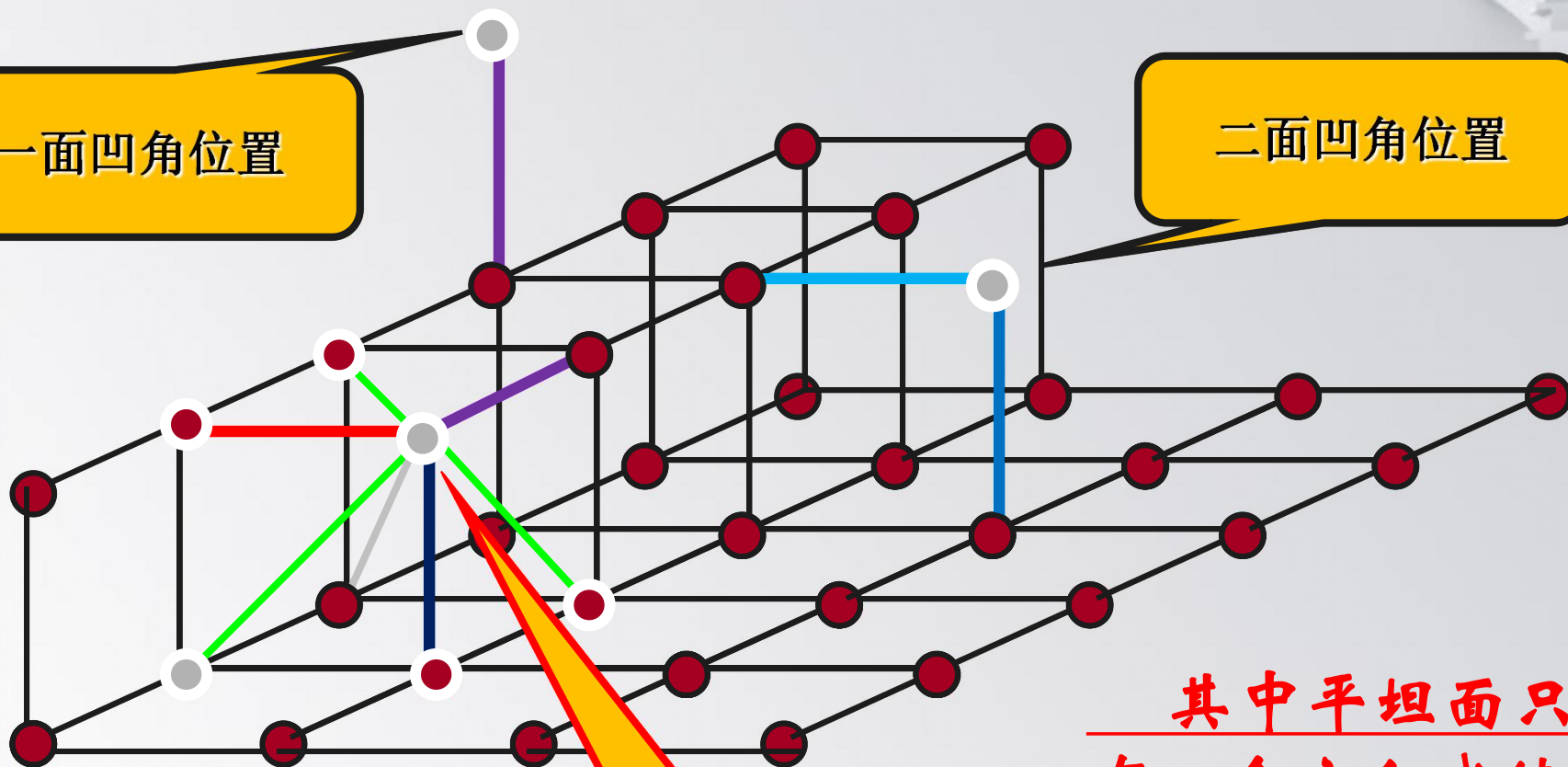
作用。



- (a) 具三面凹角，曲折面位置，称K位置；质点就位易。三个方向作用。
- (b) 具二面凹角，台阶位置，称S位置；质点就位较易。两个方向作用。
- (c) 无凹角，平面位置，称A位置。质点就位难。一个方向作用。

一面凹角位置

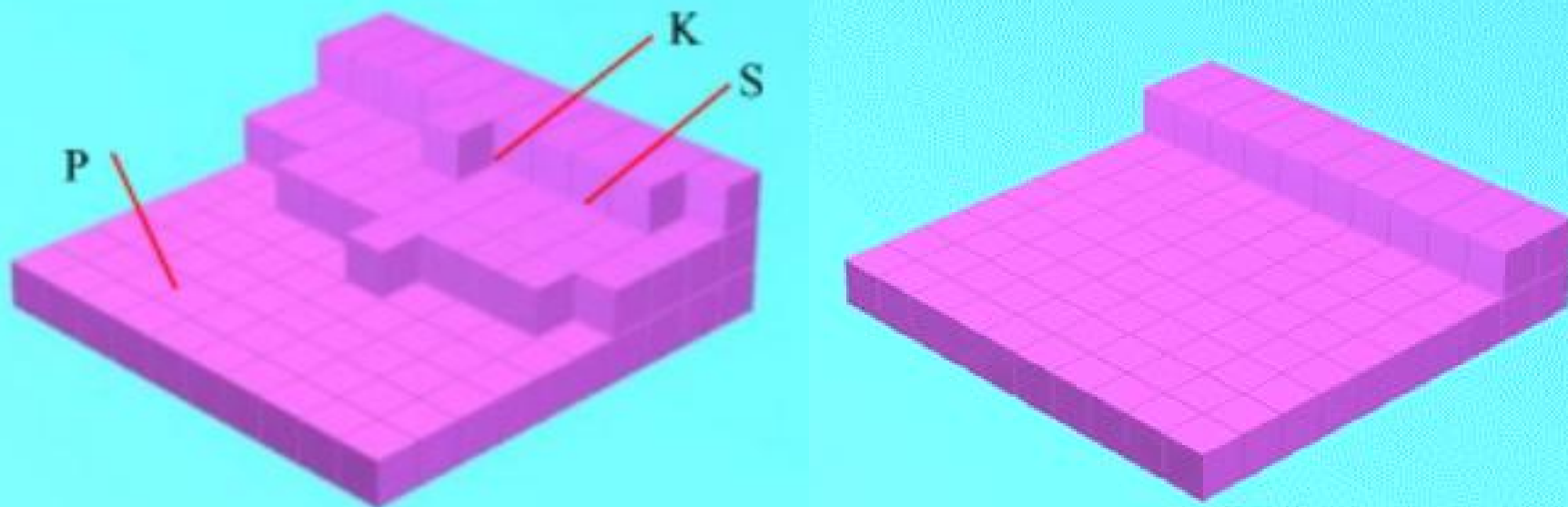
二面凹角位置



三面凹角位置

其中平坦面只有一个方向成键，两面凹角有两个方向成键，三面凹角有三个方向成键。

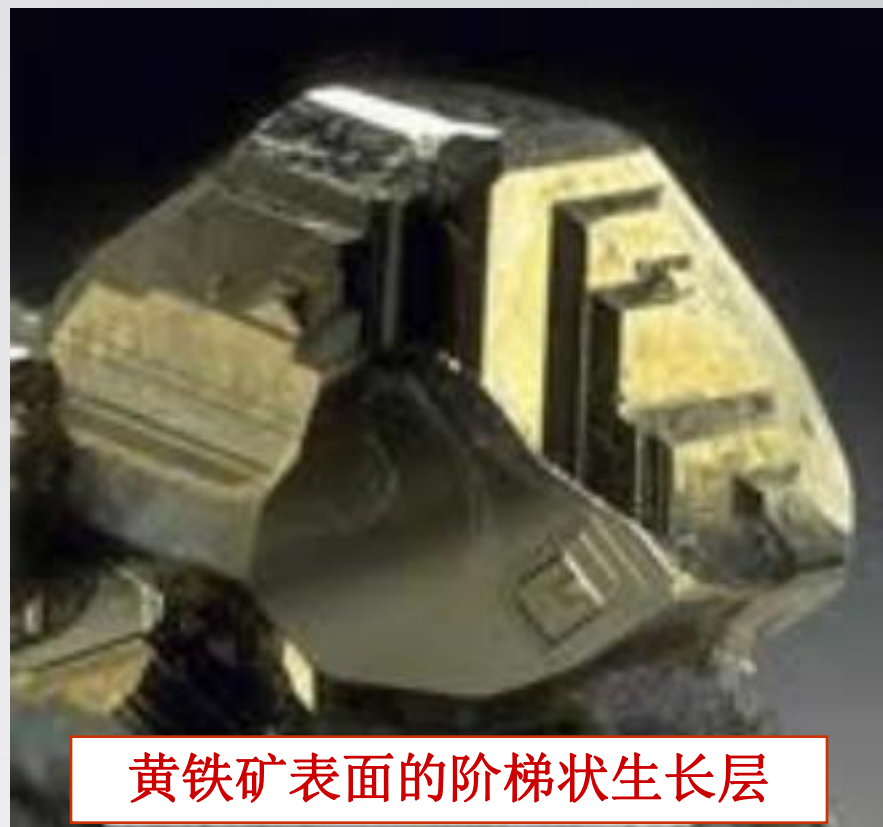
层生长理论示意图



在理想情况下，晶体在晶核基础上生长时，首先形成行列，然后生长相邻的行列，相邻行列形成面网，长满一层面网后，再长第二层面网。即晶体生长是面网层层外推形成的，**最外层的面网便发育成晶体的晶面**。这就是层生长理论。

但是，实际晶体生长不可能达到这么理想的情况，也可能一层还没有完全长满，另一层又开始生长了，这叫阶梯状生长，最后可在晶面上留下生长层纹或生长阶梯。

阶梯状生长是属于层生长理论范畴的。



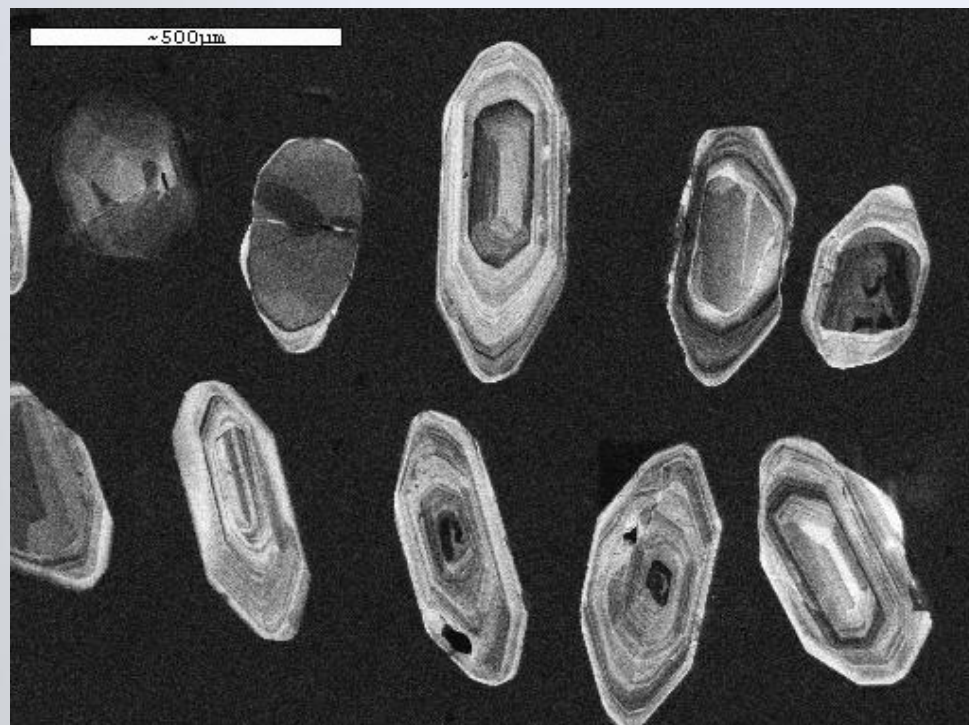
黄铁矿表面的阶梯状生长层

总之，层生长理论的中心思想是：晶体生长过程是晶面层层外推的过程。

可以较好解释以下生长现象：

① 晶体常生长成为面平棱直的多面体形态

② 因环境等因素变化、不同时刻生长成的晶体的细微变化（生长环带）



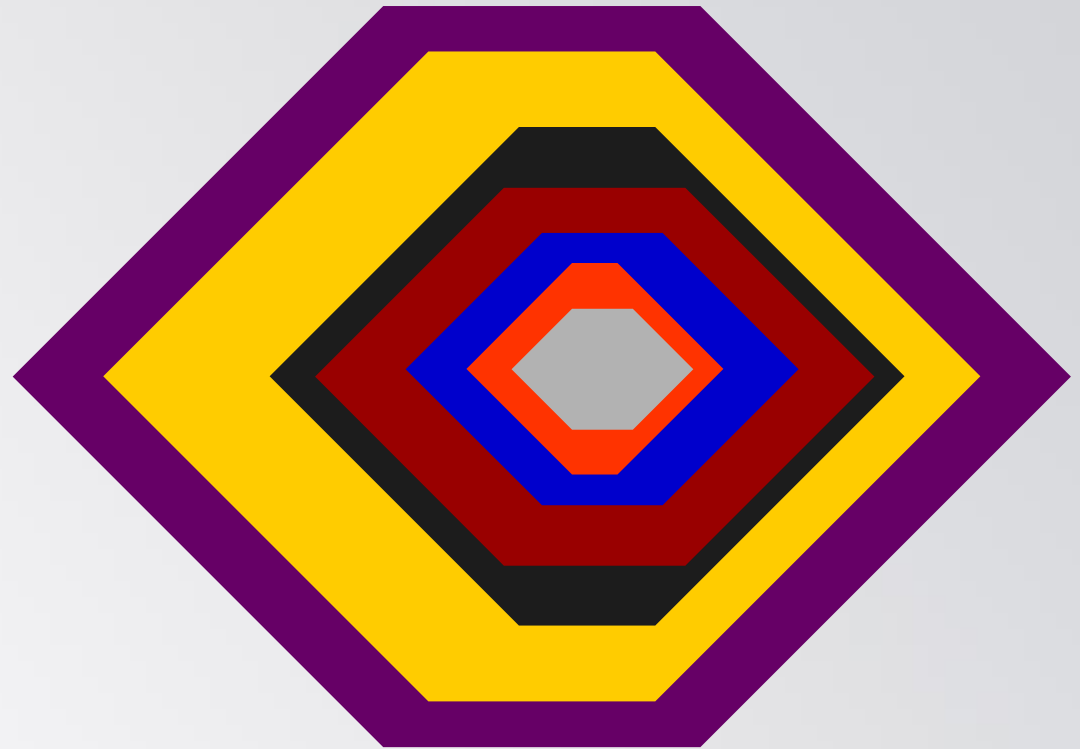
③晶体由小长大，许多晶面向外平行移动的轨迹形成以晶体中心为顶点的锥状体称为生长锥或砂钟状构造。



石英的环带生长结构



普通辉石的砂钟状结构



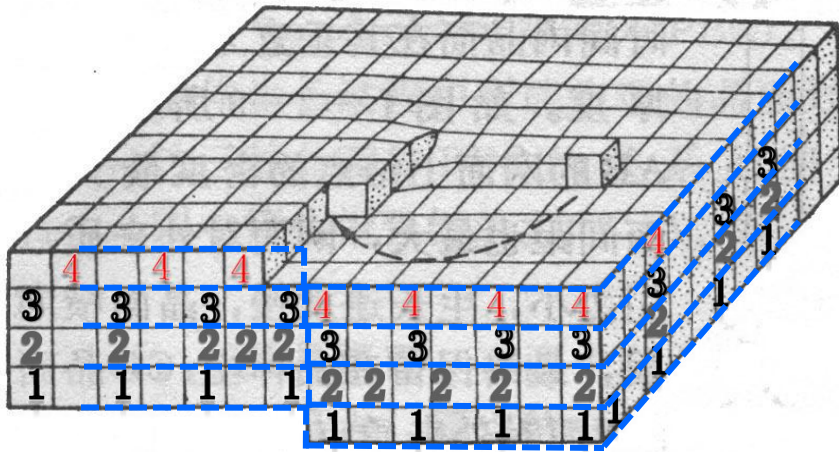
矿物环带



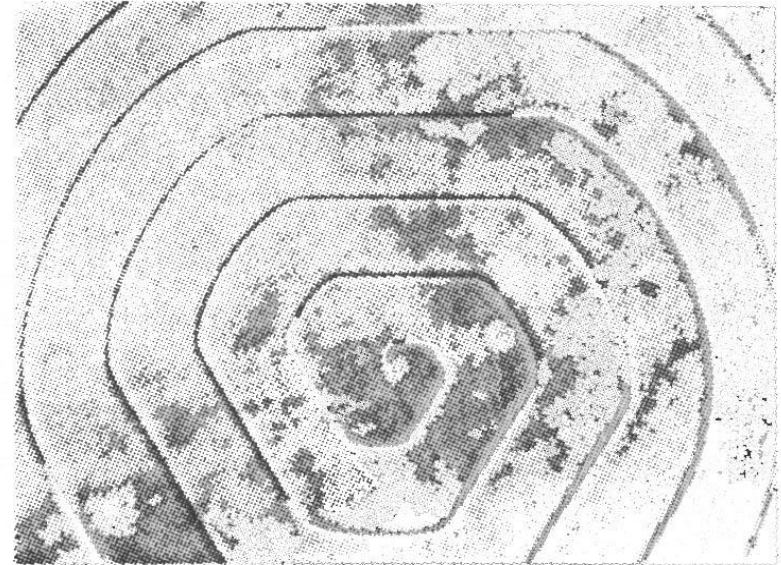
但是，层生长理论有一个缺陷：当将这一界面上的所有最佳生长位置都生长完后，如果晶体还要继续生长，就必须在这一平坦面上先生长一个质点，由此来提供最佳生长位置。这个先生长在平坦面上的质点就相当于一个二维核，形成这个二维核需要较大的过饱和度，但许多晶体在过饱和度很低的条件下也能生长（如气相结晶时，1%的过饱和度即可。）。为了解决这一理论模型与实验的差异，弗兰克(Frank)于1949年提出了螺旋位错生长机制（基于实际晶体结构中常见的位错现象）。

✓ 螺旋生长理论 (BCF模型)

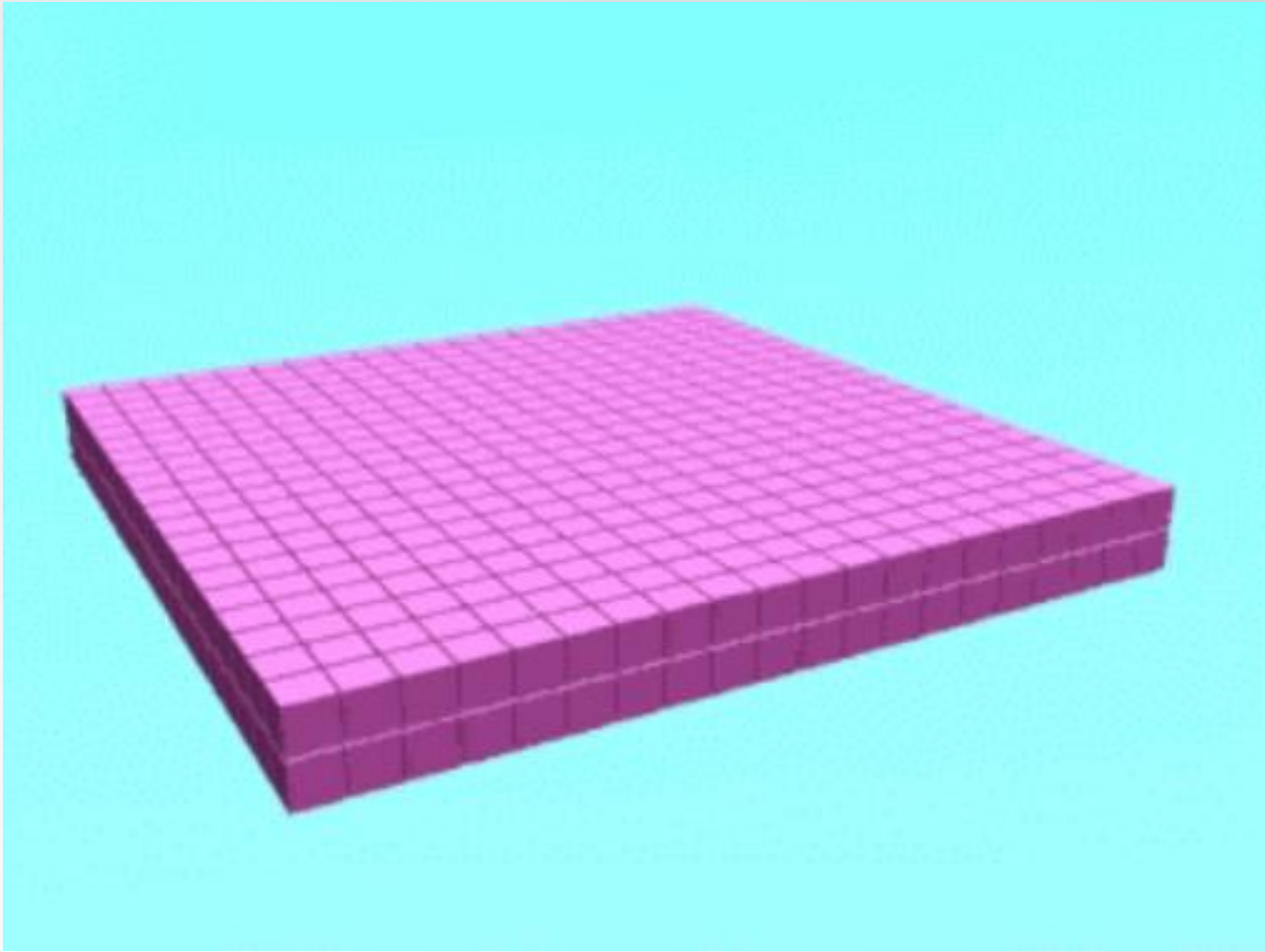
螺旋位错的形成： 弗兰克等人提出来晶体的螺旋生长模型：杂质在晶格中的不均匀分布可使晶格内部产生应力，当应力积累超过一定限度时，晶格便沿某一面网发生相对剪切位移。



晶体的位错



SiC晶体表面的生长螺旋



螺旋生长过程

晶体生长界面存在螺旋状位错露头，露头呈台阶状三面凹角，这个台阶凹角有利于质点就位。永不消失的台阶源促进界面呈螺旋状不断生长。导致生长界面以螺旋层向外推移，并在晶面上留下成长过程中形成的螺旋纹。这便是晶体的螺旋生长。

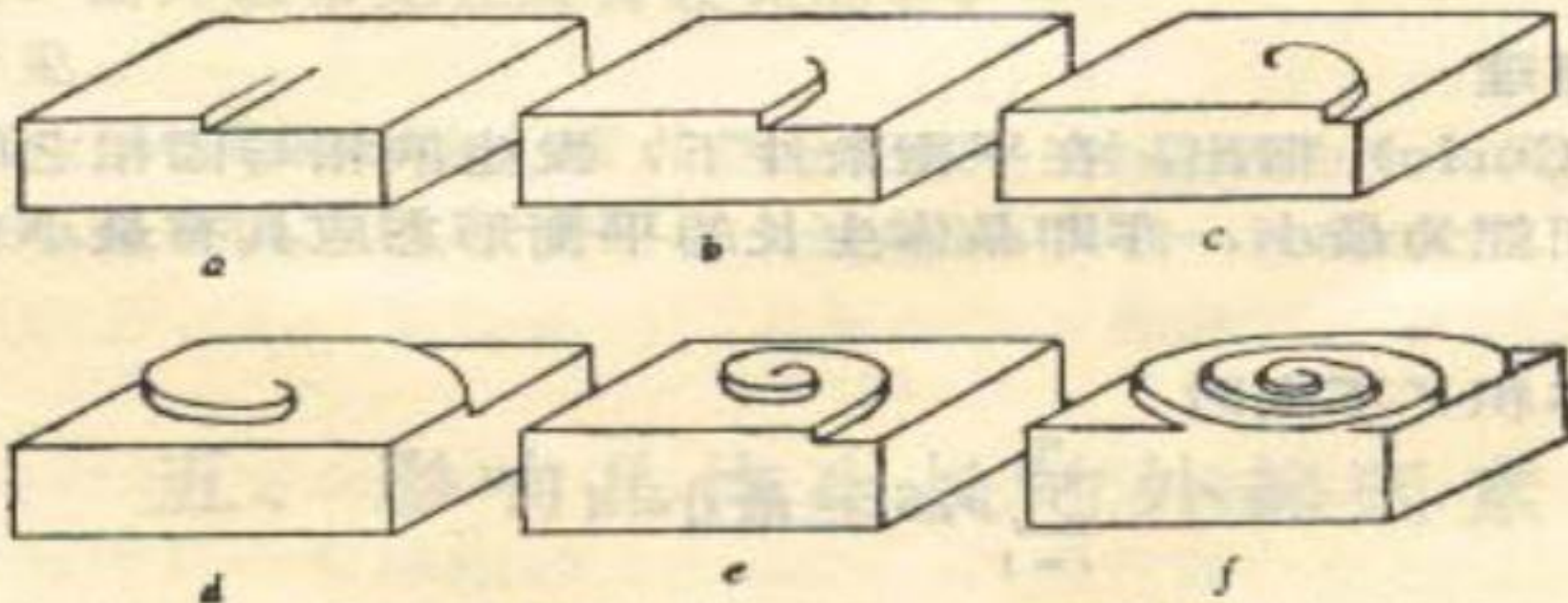
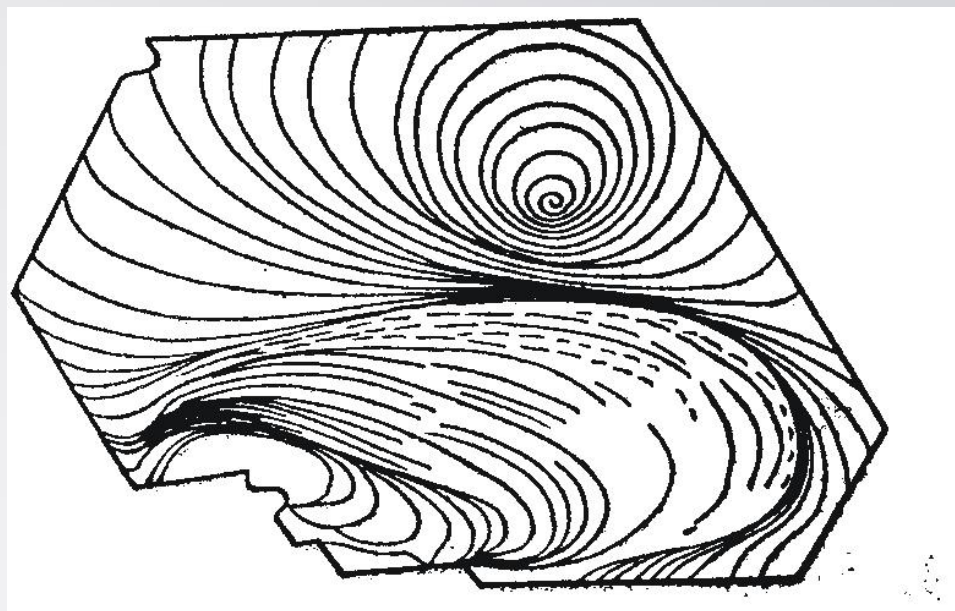
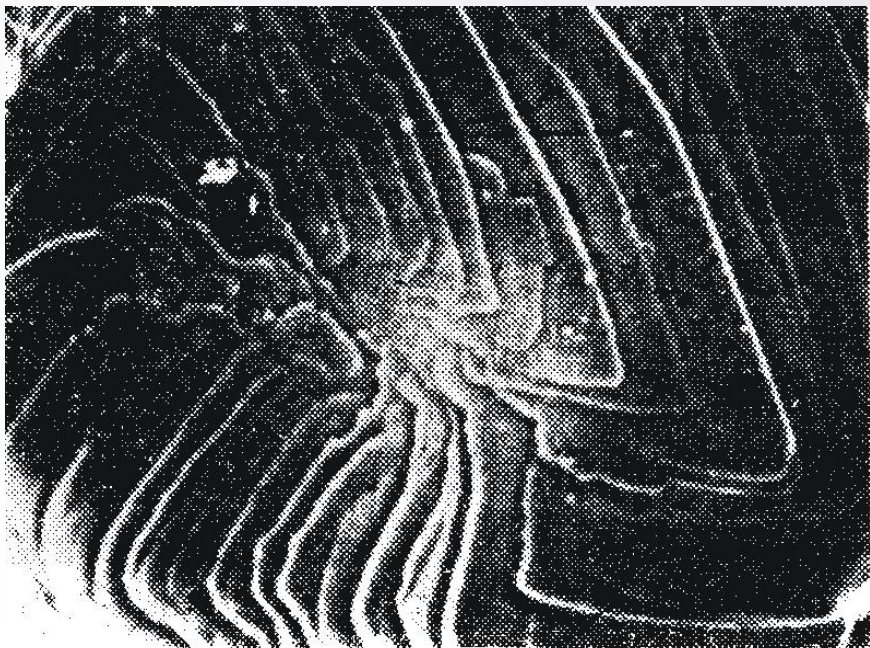


图 I-2-8 螺旋生长模式

螺旋纹



四、晶面发育的布拉维法则

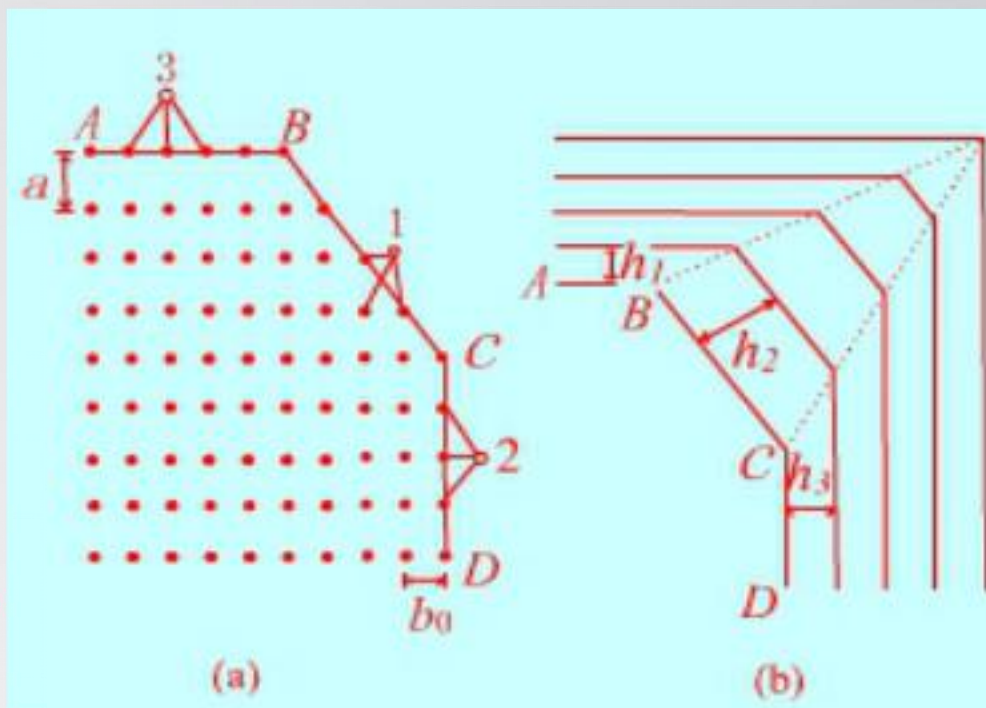
面网密度： $AB > CD > BC$ ；对质

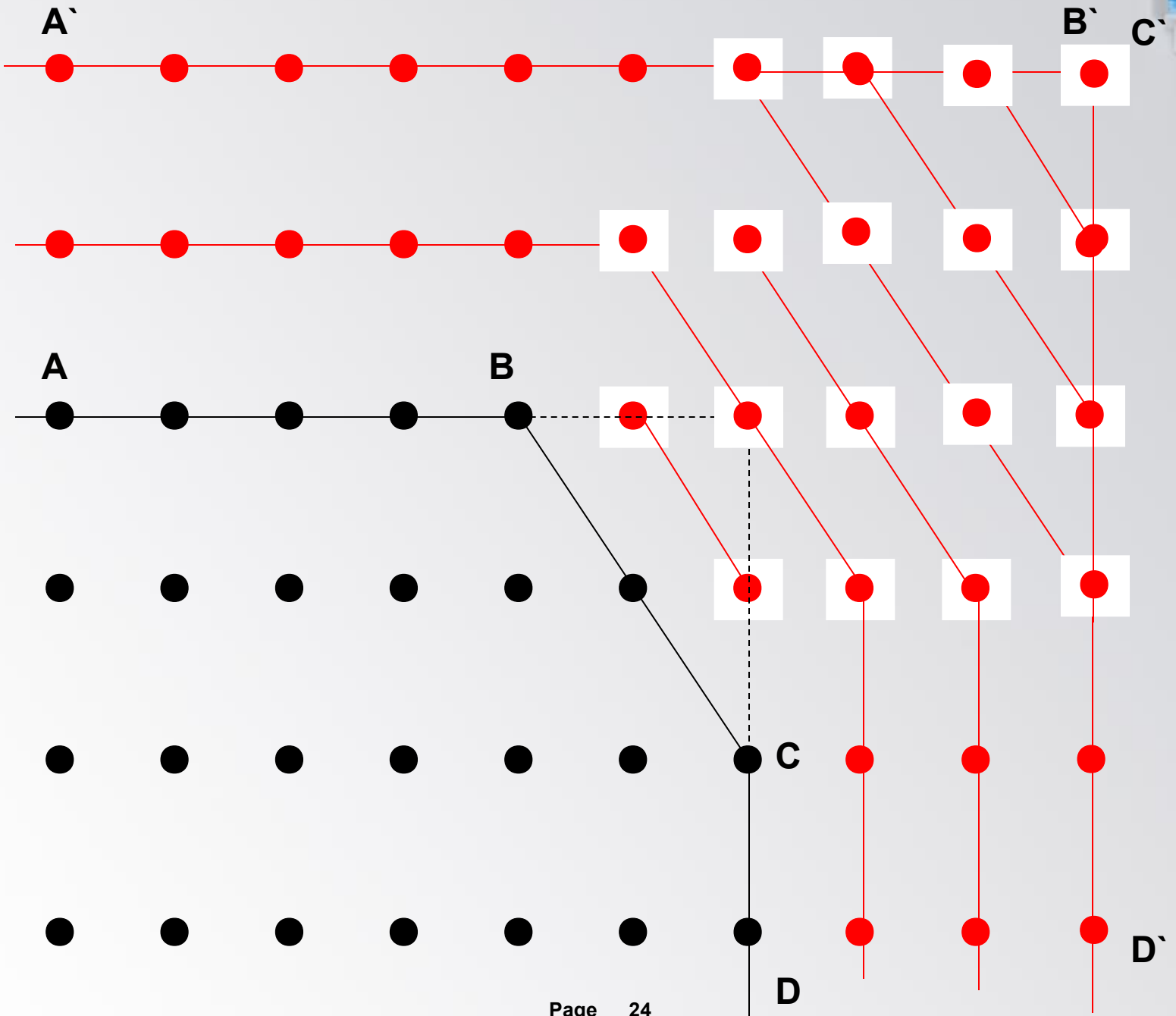
点的吸引力： $BC > CD > AB$


面网密度最小的BC面向外推移最快，DC次之，AB最慢。

另一方面，结点间距 $d_{AB} < d_{CD} < d_{BC}$ ，因此，质点在3个行列上的堆积速度 $V_{AB} > V_{CD} > V_{BC}$ 。由此可见，

虽然BC面网向外推移生长的速度最快，但沿BC面网侧向生长的速度却最慢，在晶体生长过程中，面积将逐渐减小。







综上所述，我们可以得出如下认识：晶面的生长速度与面网密度有关，面网密度越小，晶面生长速度越快；面网密度越大，晶面生长速度越慢。面网密度越小的晶面，在晶体生长过程中，面积逐渐缩小而最终可被面网密度较大的相邻晶面所淹没，因此得以继续扩大的晶面一般都是面网密度较大的晶面。

布拉维法则——晶体上的实际晶面往往平行于格子构造中面网密度大的面网。

五、面角守恒定律

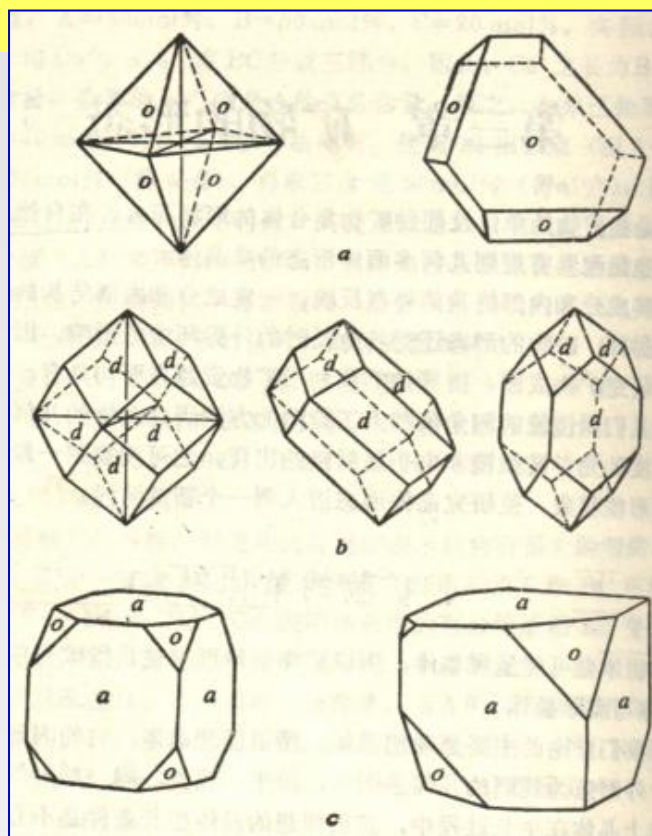
1 歪晶的概念：

歪晶：由于晶体在生长过程中不可避免地要受到外界环境因素的影响，致使在同一晶体的不同个体上，本应该出现的一些晶面却没有出现，有时即便是不同个体的对应晶面数目相同，但这些对应晶面的形状和大小也完全不同。这种在外界环境因素影响下形成的偏离理想形态的晶体称为歪晶。

(P16)

石英的理想晶形

石英的歪晶

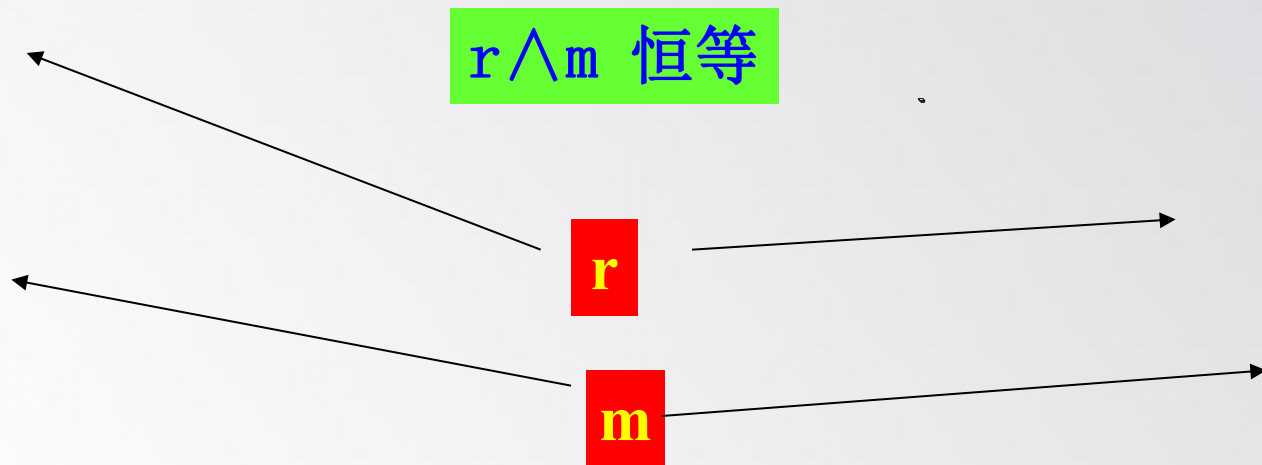


理想晶体与歪晶

2. 面角守恒定律

同种晶体的不同个体虽然大小和形态有很大的差别，但它们对应晶面的夹角是守恒的。即同种物质（成分和结构相同）的晶体，其对应晶面之间的夹角恒等。面角：指晶面法线之间的夹角。

因为同种晶体具有相同的格子构造，晶体中对应晶面就是格子构造中对应的面网，晶体生长是面网各自向外平行生长、推移，所以不论晶体大小，其对应晶面之间的夹角恒等。



六、人工合成晶体简介

- **1.水热法**--高温高压条件下（高压釜）：这是一种在高温高压下从过饱和热水溶液中培养晶体的方法，过饱和析出溶质使籽晶生长。将高温的饱和溶液带至低温的结晶区形成用这种方法可以合成水晶，刚玉（红宝石、蓝宝石），绿柱石（祖母绿、海蓝宝石），石榴石及其他多种硅酸盐和钨酸盐等上百种晶体。
- **2.提拉法**：晶体提拉法是一种直接利用籽晶从熔体中提拉生长出晶体的方法。该方法能在短期内生长出大而无位错的高质量单晶。该方法合成晶体如蓝宝石、钇铝榴石等宝石材料。

▶ **3.焰熔法**-----焰熔法生长宝石晶体是利用氢氧火焰所产生的高温，将随着敲锤振动所抖落的粉料加热熔化，熔融的熔体落于装在支持架上的结晶杆顶端的籽晶上。由于火焰在结晶炉内造成一定的温度分布和籽晶托杆的散热作用，以及结晶杆的缓慢下降，使得逐渐长成的梨状晶体下部稍冷而呈固态，并逐渐结晶成宝石晶体。用这种方法成功合成了如红宝石、蓝宝石、尖晶石、金红石、钛酸锶等多种晶体。

▶ **4.助溶剂法**---又称熔剂法或熔盐法。其原理是将组成宝石的组分原料在高温下熔融于低熔点的助溶剂中，使之形成均匀的饱和熔融液，然后通过缓慢降温或在恒定温度下蒸发熔剂等方式，使熔融液处于过饱和状态，从而使宝石晶体从过饱和熔融液中生长出来的方法，这个过程类似于岩浆中矿物的结晶过程。其最典型的例子是合成祖母绿晶体，还有如红宝石晶体。