

晶体缺陷与气-液包裹体形成机理

刘 国 彬

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

晶体缺陷(如空洞)是如何产生的?生长中的矿物又是怎样将母液俘获进来的?这是研究气-液包裹体的人们首先要回答的问题。唯有洞悉包裹体的形成机理,才可能正确地分其成因类型,从而获得可靠的地质温度-压力计的数据。对于人工生长晶体来说,任一种类的包裹体都是使人厌烦的。因为透明晶体内若含有大量气体或气-液包裹体,光透过时会呈现瑞利散射,以致整个晶体可由透明变成乳白色;气-液包裹体可使晶体的折光率降低,紫外和红外吸收增加;由于有包裹体,晶体中杂质含量增加、纯度降低。在人造石英晶体中,往往因含有母液或胶状包裹体使之无法制造高稳定高精度的谐振器。可见,了解包裹体产生过程并设法防止与消除它,是晶体生长中的一项重要课题。

研究矿物结构缺陷和气-液包裹体形成机理是从两个方面进行的。其一,较早期的是属于天然矿物的显微镜下研究,包括对包裹体形态、大小、组成及其在矿物内各个部位分布特点的细致观察^[1-4]。其二,近年来通过在可控制条件下人工晶体中包裹体的特点的比较研究,探寻包裹体形成过程^[5-7]。同时,对已知温度、压力、组成条件下生长的人工晶体中包裹体的温度测量,可以有效地验证目前流行的均一法、爆破法测温的可靠性与精度,作出不同组成系统的校正曲线。显然,人工晶体中包裹体的研究是当前很引人注意的一个发展动向。

还应指出,随着检测晶体缺陷的手段与方法越来越完善,如透射电子显微镜和扫描电子显微镜、顺磁共振、红外光谱及X射线形貌照相等仪器的发展,我们对包裹体的认识也益加深。例如,现在在电子显微镜下可以观察到大小仅0.02微米的包裹体;借助扫描电子显微镜我们可见到微细包裹体内腔壁上析出的微晶。这些也都为探讨包裹体形成机理提供了新的依据。

一、晶体结构缺陷分类及其相互关系

不论是天然矿物或人工培养的晶体,完美无缺地与理想结构等同的几乎是不存在的。在矿物生成时或生成后,由于种种原因,总会程度不同地形成这种或那种缺陷。晶体中缺陷的浓度和特性取决于生长时体系偏离平衡的具体条件,而任一种类的缺陷必然是成矿时或成矿后物理化学状态以及所处环境特征的反映。这样,检测矿物结构缺陷,我们就有可能恢复矿物形成及发生后发生的事件的全貌。以包裹体为例,它不只可测量成矿温度、压力、介质浓度,还记录下成矿时的动力状态。比如天然冰洲石晶体中常夹带有粘土质的固体包裹体,这说明它们是在成矿溶液流动速度较快情况下形成的。

晶体的结构缺陷按其在空间上延伸的线度划分为:(1)点缺陷(零维缺陷),包括空位、色

本文1978年2月25日收到。

心、间隙原子、杂质原子等；(2) 线缺陷(一维缺陷),如位错；(3) 面缺陷(二维缺陷),如双晶间界、堆垛层错、生长层、镶嵌结构等；(4) 体缺陷(三维缺陷),包括空洞、包裹体、裂隙等。可见,包裹体属于三维缺陷的一种。然而,包裹体的产生与上述多种缺陷又有着密切的关系,往往其它结构缺陷的出现与扩展为包裹体的形成创造了赖以赋存的空间。反过来,包裹体的存在又常常衍生出其它缺陷。例如,双晶间界、镶嵌结构、几组螺生长位错的交会处以及裂隙等缺陷往往为包裹体提供空腔,在这些部位常可见到包裹体；同样地,晶体中由于包裹体周围应力场的作用,常常形成位错。如研究天然和人工石英发现,因位错而揭露出来的蚀管就往往终止于包裹体上^[6]。又如通过电子显微镜观察,在乳白色石英中发现有许多直径 200—1000 Å 的多面体气泡,其密度达 10^{14} /厘米³,与气泡毗连有许多位错,它们显然是由环绕气泡的应力引起。

尽管多种结构缺陷可以为包裹体之存在提供空洞,而这些缺陷的产生又无不和晶体生长过程中热力学参数的变更有关。因此,我们集中探讨影响完整晶体生长的因素,也就是从生长过程本身来了解空洞和气-液包裹体形成机理。

按照气-液包裹体和基质矿物成因关系,一般分为原生、假次生、次生三类。其中,假次生实质上也是原生的,故一并讨论。至于次生气-液包裹体,因对其俘获机理了解较清楚,此处从略。固体包裹体的陷获除与气-液包裹体有类似之点外(如结晶速率和俘获机率的关系),还有很重要的一种途径是杂质的偏析。限于篇幅,本文只讨论气-液包裹体。

二、原生和假次生气-液包裹体俘获机理

既然原生气-液包裹体是在和基质矿物结晶作用同时陷获的,那么其产生必然与基质矿物生长过程中出现的事件息息相关。通过对含包裹体的矿物和人工晶体实验研究结果的分析,不难看出,原生和假次生包裹体形成的关键因素是生长过程的稳定性(平衡条件)局部受扰乱所致,主要表现为以下几个方面。

1. 晶体生长的实验研究表明,晶体的生长速率是和生长溶液的过饱和度成线性关系的,对于任一晶体,生长速率超过某一数值,新生长层就含有许多母液的包裹体和裂隙,最后使整个晶体变成乳白状。这是由于溶液的过饱和度愈高,活泼的结晶中心愈多,晶体易呈树枝状生长。这时形成的生长层就带有许多的凹陷,母液常填充在这些凹入的孔隙内。继后,当溶液过饱和度降低,生长速度减慢,正常的生长层可覆盖于树枝状生长之上,从而俘获了众多的母液包裹体。随着温度下降,包裹体分离成气、液二相。

研究天然水晶晶体发现,原生母液包裹体和原生裂隙通常见于晶体下部。可以想见在一封闭系统(晶洞)中,结晶开始过饱和度高,晶体生长迅速,俘获包体也就多。继后,晶体透明生长。天然矿物不乏见含包裹体不多的透明生长带和含大量包裹体的浑浊带交替出现的情况(照片 1)。在广西某地水晶晶体中,就见有 3—5 毫米厚的气泡层和 1—2 毫米厚的透明层相间分布。这些都恰好反映了矿物结晶时快速生长和正常生长的往复变迁。

如要得到气-液包裹体少的人工晶体,其重要途径之一是掌握最佳生长速率。

2. 生长过程的中断或溶液过饱和度急剧改变和晶体快速生长一样,也是诱发气-液包裹体的主要因素。我们知道,天然矿物间断性生长是屡见不鲜的。由于地质构造环境变动引起成矿热液的多阶段性,早结晶出来的矿物遭受后期热液浸蚀。此种浸蚀通常不是均匀地进行的,

它总是在早结晶矿物的缺陷处——位错露头、双晶间界、镶嵌结构块体之间等处优先溶解；相对于面中心来说，晶棱和角隅先溶解。而且，沿缺陷的溶解可随缺陷延伸到晶体内部，切过已形成的各生长带。这些蚀坑或蚀管被后来的生长层掩埋，其中陷落的母液即构成包裹体。

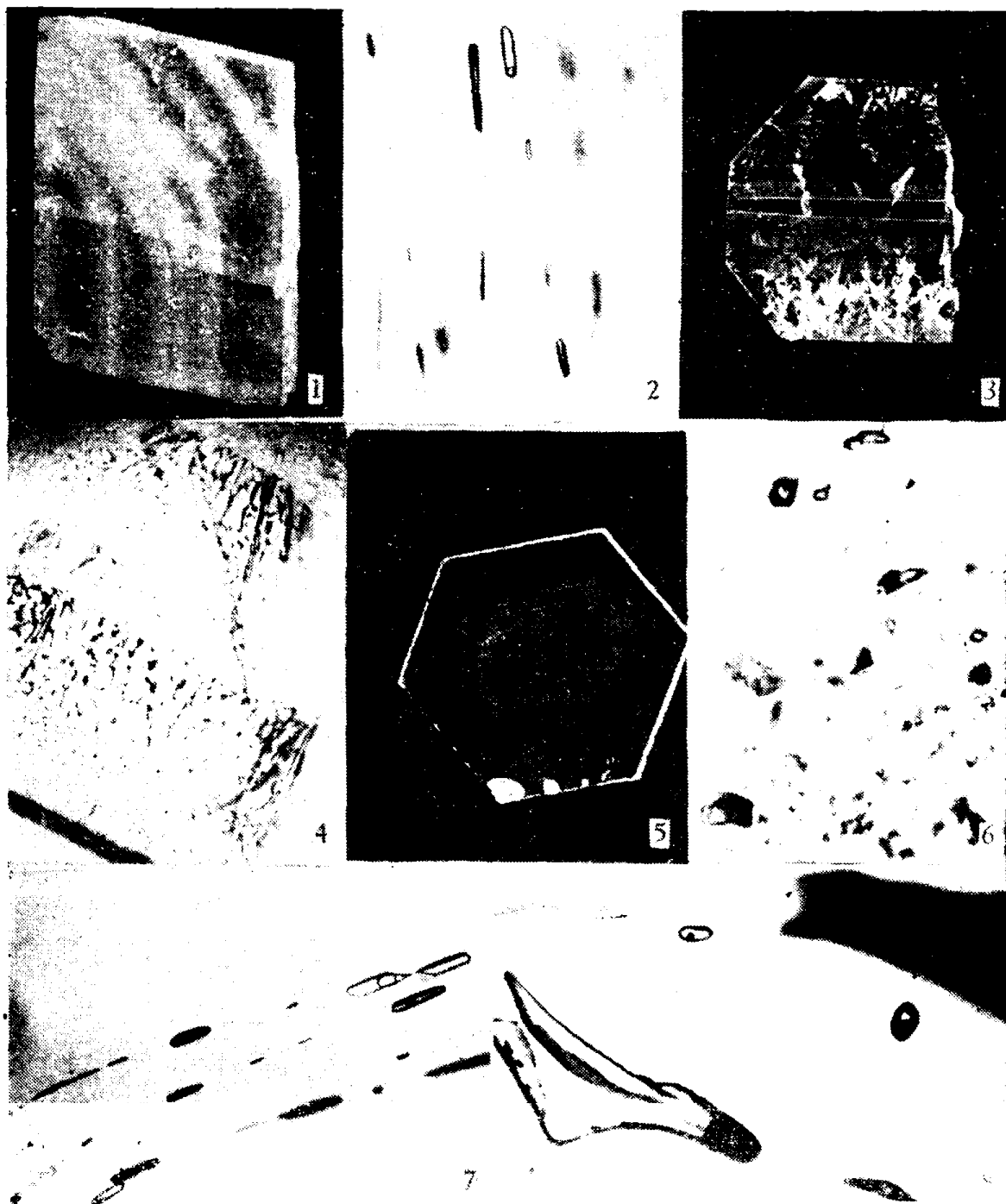
人工石英中常见的贯穿晶种的包裹体和因停电生长中断形成的成层排布的包裹体均属此类。(照片 2—3) 显然，在人工石英生长的升温阶段，高压釜内结晶区溶液要经历由不饱和到过饱和的过程。当溶液处于未饱和状态时，晶种易受到溶蚀，往往形成大致平行晶体光轴方向的“穿孔”现象。一旦溶液转变为过饱和状态时，新生长层即将母液封存在受浸蚀的孔道内形成细长管状气-液包裹体。间或地在晶种和新生长层间也有这种包裹体。照片 4 可见的是，晶种未见包裹体，而新生长层则显分层现象，每一层是由大量与生长方向近似平行的包裹体组成。这些相互平行的生长层是生长时温度急剧改变的结果。研究 ADP 晶体生长证实^[5]，即使微小的温度波动也能引起不规则生长，快速生长面尤其如此。例如，每天二次阶梯式温度下降 0.03°C ，相应地就出现成排的含母液的包裹体。

此外，在天然石英、冰洲石、绿柱石、萤石等透明晶体内可见到与各生长面平行排列的包裹体层，好似套在大晶体内的“小晶体”，即俗称“幻影”晶体。照片 5 是一个“幻影”水晶的横切面，大六边形是晶体的六个柱面，小六边形则是无数固态包裹体(照片 6)和一些气-液包裹体组成的。我们可以认为，这种“幻影”层就是因生长中断或溶液过饱和度有陡然改变再生长形成的。

3. 外来固体质点陷落于生长中晶体的晶面上，或者生长着的晶面对溶液中杂质的吸附作用，也是导致气-液包裹体形成的主要途径。特别是在天然矿物形成过程中，溶液中携带的其它早结晶的矿物颗粒，溶液中处于悬浮态的凝胶物质以至有机物质，常常会被生长中的矿物捕获。人工晶体生长中容器壁的碎片，同相的显微晶芽及胶体颗粒也会被生长的晶体所俘获。晶面上一旦落有外来质点，该处溶质的扩散作用便受到阻碍，局部的稳定生长态遂遭破坏。与此同时，晶面的其余部分继续长大。陷落的外来质点或被推向生长前缘，或被新的生长层超复而掩埋起来。不论属何种情况，沿外来质点移动的轨迹或掩埋不完全的地方都会留下间隙，充填母液形成包裹体。这里，晶面对外来杂质的排斥与吸附主要取决于生长速率。通常，生长速率快，杂质易被吸附；反之则易被排斥。而且，由于各个晶面的活化能不同，同一晶体的各个晶面对杂质的吸附(排斥)能力也有不同。如人工石英中杂质铝和铁的含量依次为 S 面 $>$ -X 面 $>$ +X 面 $>$ Z 面。可以设想，与杂质吸附有关的包裹体在各个晶面分布也是不均匀的。

4. 通过光干涉技术实验证实^[5]，在未搅动的溶液中，溶质浓度沿生长着的晶面是变化的。若考虑扩散作用，则在角隅处高，而在面心处低。所以，晶棱和角隅比晶面中心更便于得到溶质补充，晶体生长时面中心相对地处于“饥饿状态”。由于角隅和晶棱得以比面中心生长迅速，致使面中心处易出现凹陷。当面生长超越凹陷正常地推进时，母液即被俘获。如果考虑到包裹体形成前后生长层的溶液浓度梯度可以是相同的，上述设想需进一步完善。由 KDP、蔗糖等晶体生长可见，其晶面的生长前缘通常呈锯齿状。可以认为，齿状台阶基部的物质供应比直线状台阶更为不良，其附近的过饱和度更低。要是齿状台阶顶部和底部的过饱和度差值超过某一临界值，那么齿状台阶之基部就会保留下来构成俘获母液的孔隙。可见，对于与溶质浓度梯度有关的包裹体，起决定意义的是台阶的高度，晶面越不平坦，台阶越高，俘获包裹体的可能性就越大。

对于各向异性晶体，各个晶面生长速度有明显差异。如在 NaOH 溶液中生长的人工石英晶体，各晶面的生长速率顺序是： $(0001) > (10\bar{1}1) > (01\bar{1}1) \gg (10\bar{1}0)$ 由于沿 (0001) 面和



- 照片 1 天然冰洲石晶体由大量气-液包裹体组成的乳白生长带和透明生长带相间排列(原大)
- 照片 2 人工石英晶种内的气-液包裹体与包裹体延长方向垂直的上、下二横线是晶种和新生长层界线($\times 44$)
- 照片 3 平行人工石英光轴的切片中间边界清晰的黑条是晶种与晶种平行上、下对称分布的是新生长层(原大)
- 照片 4 照片 3 的局部放大左下角黑线以下空白为晶种, 其余均为含大量气-液包裹体的相互平行的新生长层($\times 44$)
- 照片 5 垂直光轴切片的天然“幻影”石英晶体, 大六边形系晶体的六个柱面, 小六边形是由大量固态及少量气-液包裹体组成的。(原大)
- 照片 6 组成小六边形的固体包裹体。平行小六边形之一柱面切片。这些包裹体系生长过程中断后再长时被俘获的。($\times 44$)
- 照片 7 同照片 6, 系照片 5 纵切面之放大($\times 44$), 这些气-液包裹体斜切过小六方柱, 但远离大六方柱即终止, 属假一次生类型
- 照片 8 人工石英中与后期裂隙愈合有关的气-液包裹体, 右上角及右下角全黑的是不规则长方块为裂隙, 照片可见二个小包裹体和一个大的不规则包裹体($\times 44$)

(10 $\bar{1}$ 0)面生长速率的差异,使溶液的扩散流易于浓集于(0001)面的角隅和边缘,故而可有局部的树枝状生长,进一步扩展则促进中间带内空洞形成。所以,象石英、绿柱石等矿物内气-液包裹体常常是平行于快速生长方向的。

5. 在假次生类型中很常见的一种是与结晶过程中裂隙愈合相关的气-液包裹体。它们沿裂隙穿切过矿物的内带而与外带几乎同时形成。(照片7)这是由于生长中的晶体处于内应力作用下,可产生各种裂隙,快速生长尤多见裂隙。持续的生长溶液可将裂隙充填(愈合),此种愈合过程在整个晶体生长结束前即已完成。所以假次生包裹体的形成温度与晶体外带是相近的。当然,裂隙应不足使晶体各部分发生明显的位移。否则,裂隙会一直延续到晶体生长结束,构成所谓“干裂隙”。我们在人工石英晶体中找到的这种和裂隙愈合有关的包裹体(照片8),其形状不同于晶种内管状包裹体(照片2),也与快速生长形成的网络状包裹体有别(照片4),它们有的为椭圆状、较常见的是呈不规则形状。

气-液包裹体的形成除上述几种情形外,象晶体生长习性的改变也是不可忽略的因素。在人工生长ADP和KDP晶体时,从(001)晶种片开始生长,必然要经历一个含大量母液包裹体的“成帽”阶段,也就是使晶体由非平衡形态(晶种片)向平衡形态(成锥)转变的过程,此后才可透明地生长。人造石英降温时作为原料的不规则碎块石英发育成带晶面的小晶体,里面也包含许多包裹体,亦属于与形态改变有关的产物。此外,对于随机取向的晶簇来说,各个晶体的界面也往往存留有间隙,母液陷获其中即可构成包裹体。然而这时所测温度代表晶体形成温度的下限。

综上所述,矿物中空洞是常见的结构缺陷之一,象微裂隙、镶嵌结构、双晶间界、螺生长位错等缺陷均可导致空洞的发生和扩展。任一偏离稳定生长的不平衡因素,如树枝状生长、生长过程的中断或生长速度的突变、外来固体质点的陷落,横切晶面的溶液浓度梯度以及裂隙的愈合都可形成各种气-液包裹体。

致谢: 本文蒙涂光炽教授审阅和提出宝贵意见,工作中曾得到卢焕章、施继锡同志的帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所包裹体实验室,矿物中的包裹体及其在地质上的应用,地质出版社,1977,5—7.
- [2] Ермаков Н. П., *Исследования минералообразующих растворов*, изд. Харьковск. ун-та, 1950.
- [3] Roedder, E., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (Ed. by H. L. Barnes), Winston, 1967, 515.
- [4] Deicha, G. A., *Fortschr. Miner.*, 52(1975), 399.
- [5] Brooks, R., Horton, A. T. & Torgesen, H. L., *J. Crystal Growth.*, 2(1968), 279.
- [6] Zerkow, S. & Slawson, S. I., *Amer. Mineral.*, 41(1956), 598.
- [7] Белюстин А. В. и Фридман С. С., *Кристаллография*, 13 (1968), 363.