

在热液条件下石英晶体的溶解及生长*

章元龍 張惠芬
(中国科学院)

提 要

本文实验部分主要研究了用温差法热液生长石英的溶液在冷却以后和重新建立的热液条件下所呈现的一些胶体化学性质。对冷却后的溶液做了超显微镜和电泳相结合的观察；对在重新建立起来的热液条件下的溶液仅做了电泳实验。在这两种情况下，对电泳混合物都做了物相分析及加热过程中的物相转变的研究。

理论部分根据实验结果及对石英晶体结构的考虑，推测了热液中真溶液部分，在晶体溶解及生长过程中分子的分散和重合的几个可能和主要阶段的结构，着重考虑到溶液中六联环状分子 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$ 的形成、活动、配联和结晶等问题。从较大的水合分子在结晶过程中的脱水作用，结合表面张力等因素对石英表面上巨大的生长螺旋和一些其他模样的成因做了一些推论，并从生长着的小晶体落在生长着的大晶体柱面上的取向附生的事实说明较大分子的取向性地生长于晶体上是完全可能的。

引 言

晶体生长理论的发展过程指出，通过对晶体的原子结构和缺陷的进一步了解，促进了对晶体生长机制的认识。为了便于提出一般性的晶体生长理论，开初对于某些因素加以简化是完全必要的。现在看来，这些被简化了的因素中，对于配位型的而不是分子型的晶体来说，首先需要加以研究和注意的应该是“分子”的结构，特别是存在于溶液中或热液中的分子的结构。为了解释晶体生长的实际现象，还应该考虑到形将结晶之际分子怎样相互迭合的问题。

本文研究了石英晶体在热液条件下若干生长和溶解的特征。所做观察，如对晶体表面模样和蚀象的观察，对溶液中胶体粒子的超显微镜观察，室温下及热液条件下电泳产物的物相分析等，为本文所做关于热液中分子的结构及其迭合的可能性的推论提供了一定的实验依据。

本文把比较有直接实验依据的一些推论，在描述实验和观察的同时提出来。其中也有一些指明是做为一种可能性的探讨而提出来的。把还在臆测阶段的推论主要放在讨论中提出来。

一、实 验

1. 晶体生长的一般描述

在石英晶体生长的实验中，我们用的是温差法。在比较适当的条件下，透明无疵的晶

* 1963 年 12 月 1 日收到。

体能以每天 2—4 毫米的速度生长, 这相当于 $230\text{--}460 \text{ \AA}/\text{秒}$ 或 $40\text{--}80$ 单位晶胞/秒 (沿 C 轴)。

有利的实验条件并不是很局限的。

还应该注意以下几点情况:

(1) 经过保持正常生长的恒温阶段之后, 降温的过程中往往出现生长区的晶体和原溶解区上层的营养料晶体同时生长的现象, 致使后者出现了具有生长模样的晶面 (图 1)¹⁾。它是由总体降温所引起的过饱和度的暂时增加而致的。

(2) 在高压釜缓慢漏气的情况下, 在隙缝处可能出现成簇的小晶体^[1], 这主要是由于压强的解除所致。

(3) 在少数的情况下, 在实验后由高压釜倾出来的溶液放置了较长时间以后, 其中细小的晶体得以继续生长 (图 2)。

因此石英晶体生长可以在多种多样的条件下进行。但保持石英生长的主要的因素是溶液的过饱和度的维持或者增加。本文主要研究过饱和度较大的热液条件下的晶体生长机制。

2. 关于晶体的观察

(1) 配向丛生和配向附生

已经观察到的石英晶体的取向性生长现象可分为两种。一是微晶羣的集結在共同的基底上的平行生长, 即配向丛生; 一是生长着的个别小晶体平行附生于生长着的大晶体上, 即配向附生。

在不正常的情况下, 当所用溶液和过饱和度相配合使硅氧的自我成核现象非常旺盛时 (主要决定于溶剂), 往往生成透明度较低, 甚至乳白色的石英晶体。虽仍然保留着应有的晶形, 但 X 射线背射照相指出, 这种晶体具镶嵌结构, 是由近似平行排列的小晶体所组成。其方向的变化不是连续的, 而是成组的 (图 3)。

在少数情况下, 如果高压釜内或籽晶架上結成了一些小晶体, 并有机会落下来时, 在生长出来的透明石英晶体的柱面上, 有时出现平行附生的细长小晶体。这一现象亦由劳厄背射照相所表明 (图 4)。据不完全统计, 在 607 个细小晶体中平行附生的细小晶体为 312 个 (双目镜下观察, 部分为劳厄背射照相所证明), 占细晶总数的 51.4%, 与其余各种不同方向的小晶体相比, 占有显著的优势。这些小晶体落到大晶体表面上去之前和以后, 双方肯定都正在生长着, 而且在它们长在一起以前, 小晶体的方位从机率上看大部分应该是经过调整才和大晶体互相平行的。小晶体落在大晶体的表面上促进了触处的生长, 于是形成了六角锥状的包围 (图 5)。六角坦锥的生长层的密度、厚度和坡度基本上和有时柱面上在看不到有什么外来颗粒或晶体参加的情况下所形成的模样相同。

小晶体依附到大的石英晶体上面形成其一部分这一事实曾为 Н. Н. Шефталъ^[2] 所报导。

小晶体或者大小晶体之间的程度不同的平行附生一事说明, 在石英晶体生长过程中, 如果以大分子或由其聚合而成的具短程有序度的胶体粒子为活动单位, 则它们平行附生

1) 本文的图 1—13 集中附于文后。——编者注

在石英表面上的可能性就更大了。

(2) 晶体表面的生长模样

石英晶体各面上的表面模样具有不同形式,呈螺旋状,同心圆状($r\{1\bar{1}01\}$ 面上),流纹状(层边),三方坦锥状($R\{10\bar{1}0\}$ 面上),三方小丘状,水面羣泡状($\{0001\}$ 面上),玻面水滴状($X\{51\bar{6}1\}$ 、 $\{0001\}$ 面上)及六角坦锥状($m\{10\bar{1}0\}$ 面上)等等,但有一共同特点,即这些表面模样特别巨大。这一特征曾经引起不少研究者的注意和描述^[3,4]。本文仅对若干表面的模样试加初步解释。

非常巨大的生长螺旋出现在石英晶体的小菱面($10\bar{1}1$)上(见图 6, 7)。

更值得注意的是(图 6): (1)粗大的生长螺旋之间有着比较细微的生长螺旋(很象 Amelinckx^[5] 等提出的层阶合并示意图所示),显示着这些可见的螺旋可能是由高度上更微观的阶层合并而形成的; (2)螺旋的中心隆起较高,全部表面呈缓凸的曲面,螺旋边缘有较大的倾角; (3)还可以看出有许多流线型的小突起。它们的转折点突起得更高,并且一致地指向螺旋的中心。这种花样看来好象是在生长着的层向外推展时,在它们的表面落上了一些小晶芽或者大的胶体粒子而引起的。从花样上看,好象在流水中放上了一些小石子所激起的波纹。

图 7 示两个相邻的螺旋,它们的层间距离彼此相差较大,层高则都较小,以致有些边际的某段已不明显。

对于这些螺旋的形成可作如下解释:当过饱和度相当大时,生长层的扩张速度应该是灵敏地追随着过饱和度的改变而改变的。溶液中的分子不论其结构如何,肯定是水合分子。当结晶成为石英时都将失水。在晶出和脱水的双重作用下,就减低了生长着的层的边缘附近溶液的过饱和度。有越多的层相互接近,则该处 SiO_2 组分就越显得供不应求,因此过饱和度降低越多。过饱和度的不足将要通过扩散和对流重新补足起来。这是需要时间的。因此,晶体生长速度的改变是具较显著的周期性的。

当密集的层生长速度降低时,界边相距较远的层生长所需的原料供求关系并不如此紧张,生长速度变化不大,于是相对地较快地追赶上了比较密集的层因而加入了股。这样就导致了阶层的合并。阶层的合并不仅可以得到由微观阶层累积成为宏观阶层的效应,也可以使螺旋型生长呈同心圆的外观出现。当然这不是形成同心圆的唯一原因。图 8 示同心圆结构。

上述层阶合并的过程在基本原理上和 Elbaum 和 Chalmers^[6] 从潜在热的散逸速度因阶层的相互接近而减低的观点提出的金属晶体从熔体中生长时层阶合并的机制相同。

合并的倾向还决定于扩散场的不均匀性,如对流和涡流、晶体及容器的阻流作用等。层边的方向和坡度在不同程度上受到生长速度、边界表面能和晶体生长过程中相邻晶面的方向的影响。

Gyulai^[7,8] 曾经提出过晶体生长时周围有过渡的介层存在。Zimonyi^[9] 引用其说指出,因介层结晶所引起的生长速度的周期性导致了介层的重合,认为同样的位错强度可以产生效果上比较高得多的同心圆层梯。Cabrerá 和 Vermilyea^[10], Frank^[11] 等 (1958 年)也都主张用层阶的合并来解释晶体表面上的宏观生长螺旋。他们还指出过(当过饱和度不太小时),除位错穿出外,如有外来颗粒落在晶面上,也可以促进晶体的生长。

看来,形成生长螺型的原因,特别是如图 6 所示的螺型不一定是由于原来存在于晶体中的位错,它很可能是由于一个小晶芽或者大的胶体粒子的落入而引起的。不过落入的颗粒也许后来被埋没了。除此之外,这一现象的本质可能正如前述的石英柱面上落上了细长的小晶体而促进触处的生长一样。至于外来颗粒或晶体的落入之所以引起了生长是不是由于先产生了位错,则目前尚不知道。外来晶体和大晶体长在一起发生了宏观的不整合则是肯定的。

柱面上层高和层距都比较小的原因是由较小的生长速度可以看到的较小的表面能。

依照居里的定律,表面能小的晶面趋向于生长得比较慢。

另一方面, $X\{51\bar{1}1\}$ 面上和底面 $\{0001\}$ 上出现液滴似的生长丘是与很高的生长速度相应的巨大的表面能的一种具体表现。

这些所谓液滴状的模样,在X面上者一般都是很小的。并与在 $\{0001\}$ 面上的小滴一样,都很逼真的象液滴(在图 6 可以看到一些)。在 $\{0001\}$ 面上较大的滴如图 9、图 10 所示。从其中孤立者可以看出,它们的基础是椭圆形的。其最高峰都有凸出的尖端,并都倾向长轴的一端。表面上有平行的纹理,其中一部分是交叉的。这些纹如按一般看法都可用生长层线来解释。但它们很象滑移线,好像是经受了塑性流的结果。流的方向似乎就是尖端的倾倒方向。事实上则并不一定如此。模样的轴向有平行于相邻的 $R\{10\bar{1}1\}$ 面的方向而转移的倾向。前后两相对的 $\{0001\}$ 面上模样倾斜的方向恰恰是相反的。

石英晶体各面的表面模样有一共同征象是在二维晶面上表演三维的晶体生长时晶面发育和消失的历史。因此,生长着的多边层虽然可以因表面张力及其他影响多少改成圆弧,但总是与其所在的面和周围的晶面的交界留有局部的平行关系的。有些晶面尽管在大晶体趋向于消失,但如果该晶体某个生长着的晶面上生长层正处在方兴未艾的发育阶段,那么从它的边缘的方向可以意识到较大晶体在历史上曾经占优势晶面的方向。这种晶体的整体发育过程在表面上的重现不仅表现于石英的晶体生长,对 NaCl 晶体也是一样。如 NaCl 的 (100) 面上出现的八边形小台就是以在大晶体已经消失的 (210) 面为界的。这种现象文献[12]中已经描述过了。当石英晶体生长总速度愈大时,各晶面生长速度的差别愈小,其表面模样所表现的边际线也就愈近于圆弧。

(3) 晶体溶解时的蚀象

当石英晶体在热液中溶解时,在各晶面上形成层次分明程度不同、形状不同的溶蚀象。柱面上的蚀象为带弧形边缘的六边形,层次最为明显(图 11)。锥面上蚀象多呈圆弧形台状、层次也相当清晰(图 12)。各晶面上的蚀象多数似凸出的浮雕,但柱面上有时也形成凹陷式的。本文不准备讨论这些蚀象的形式及其形成的机制。但可以指出,蚀象的层次分明程度意味着,石英的从晶面开始的溶解为其生长过程的倒易。溶解度的各向异性和不均匀性等为石英晶体结构和不完整性所决定。因此,特别是当较快速地溶解时,首先突破薄弱环节成畴地,逐步剥落下来的可能性应该较大。

Fredrickson^[13]认为,石英晶体溶解时,似当成畴分散到溶液中去。后来他在电子显微镜下研究在温度为 360°C 、压强小于 300 大气压条件下为水浸所饱和的石英晶体,发现有镶嵌结构。每集合体的宽度达 0.9μ ,长 $9-50\mu$ ^[14]。

3. 关于溶液的观察和实验

(1) 硅酸的胶状结块和加酸沉降

实验停止后从高压釜倾出的胶体溶液,如果浓度相当大,在放置较长时间以后有时候可能固结起来,成为状似水玻璃的均匀体。这种胶结作用(gelation 或 gelatinization)高度地表现着亲水胶体的特征,但是这种现象也很可能是由于硅酸钠等形成后所起的作用。

大量的迭合沉降于加入强盐酸之后才出现。这也指出,此种胶体溶液的稳定性不决定于其质点所带着的电荷。这正是亲水胶体溶液的特征。

(2) 超显微镜和电泳的观察

对实验后倾出的溶液加以超显微镜的观察便可以看到许多胶体粒子悬浮于溶液中,活生生地进行着布朗运动。颗粒的形状大多数是呈球形的(究竟是圆盘状,还是球状很难区分);倾向于沉降到容器底部的颗粒,则有些是柱状的。

把超显微镜观察和电泳实验结合在一起,立即看到,质点的电泳方向是朝着正极的,可以看出,在正极上迭合并沉淀的速度,因堆沉厚度的增长而逐渐减少。

在U形管中,两端插入电极,加以85伏电压时,则两端液面都向正极移位,乃至液面相差达1厘米之高。可见在这种条件下,电泳进行的趋势已经相当强烈。

由电泳收集起来的物质是很疏松易碎的。无色透明或呈乳白色,含有大量的气泡(图13)。

迭合物所含成分为 SiO_2 及 H_2O , 但二者相对含量之比在不同实验中不很一致;六次实验的结果变化范围是1:0.8—1:1.2, 平均起来近似于1:1, 相当于 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 电泳迭合物的加热重结晶

电泳迭合物的X射线绕射谱都具有一个极为弥散的绕射环,位于 $4.07 \text{ \AA}$ — $4.09 \text{ \AA}$ 。环外经常出现的较为清晰的线为 $2.50 \text{ \AA}$, 此外尚有不属于硅石相的若干环。有些样品除上述各环外,还出现 $3.35 \text{ \AA}$ 及 $1.53 \text{ \AA}$ 等线。上述各绕射环中, $4.07 \text{ \AA}$ 及 $2.50 \text{ \AA}$ 两环大致与 α -方石英(低温)最强的(101)及(200)面的绕射环 $4.054 \text{ \AA}$ 及 $2.49 \text{ \AA}$ 相当。而 $3.35 \text{ \AA}$ 及 $1.53 \text{ \AA}$ 则大致与石英的(10 $\bar{1}$ 1)面的 $3.34 \text{ \AA}$ 及 (21 $\bar{3}$ 1)面的 $1.53 \text{ \AA}$ 绕射环相当。这证明电泳迭合物基本上是具似 α -方石英(低温)无序结构的非晶质,但有时含有极少量的微细的石英。

为防止大粒度的悬浮物掺入电泳迭合物,所用的溶液一般都是经白砂玻璃漏斗($1.5-3\mu$)过滤后才进行电泳实验的。

迭合物的差热分析指出,在大约 $140-150^\circ\text{C}$ 处有一表示失去轻度结合水的吸热反应,在 900°C 时(有些样品达 1050°C)有一放热反应。图14示差热分析曲线的一部分。

在吸热反应之后,该物质脱了水,但原有绕射环位置未变。在继续加热过程中,该非常弥散的绕射环之 d 值逐渐增大。其过程为:室温下为 $4.09 \text{ \AA}$, 250°C 时为

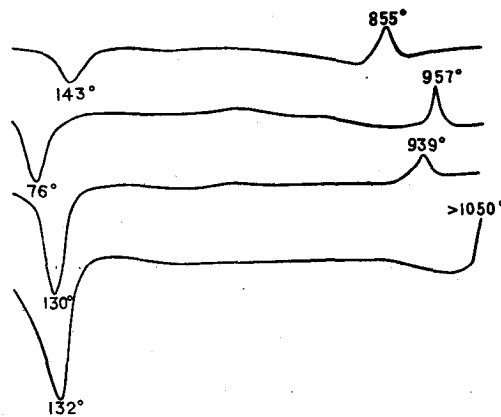
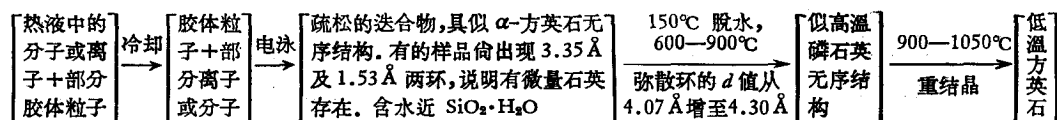


图14 电泳迭合物差热曲线

4.19 Å, 750°C 时为 4.27 Å。同时环的弥散程度逐渐减低。至放热反应之前, 此环更为清晰, d 值增至 4.30 Å, 此环与用熔过的石英所摄得的环同位, 同时也和 Ramdal^[15] 等用石英玻璃所摄得的环 4.33 Å 一致。并相当于高温磷石英的最强 (10 $\bar{1}$ 0) 绕射环 (4.30 Å)。

在放热反应之后, 选合物重结晶为 α -方英石 (低温) (cacholong), 其粉晶绕射谱非常清晰。

由此并结合以下实验的结果而得加热重结晶的过程大致如下:



上述过程基本上是一个从似 α -方英石无序结构经过似高温磷石英无序结构阶段重结晶为低温方英石的过程。

(4) 热液中的电泳选合物

为了更直接地探索在热液中的分子和胶体粒子的可能组分, 把曾经在工作条件下使用过, 后来冷却了的溶液倒入特制的、两端带有电极的小高压釜中, 重新加热, 并且进行电泳实验。电泳的条件为: 温度 200—300°C, 填充度 80—85%。就温度和压强来说都较晶体生长时低。电泳时, 小高压釜取水平位置。

可能由于热液的冲击, 使本来为量不多的电泳选合物有时只有一部分保存在电极上, X 射线粉晶鉴定表明, 这样的热液条件下, 电泳选合物的绕射环为 4.05 Å (弥散), 2.515 Å 和 3.35 Å 及 2.26 Å。除前三环与室温下电泳选合物某些绕射环相同外, 绕射环 2.26 Å 大致与石英 (10 $\bar{1}$ 2) 的绕射环相当。

此说明选合物中存在的仍然主要为似 α -方英石无序结构和微量石英。

由此可见, 热液条件下电泳选合物和常温常压下电泳选合物的物相基本上是相同的。但在常温常压下, 选合物大量迅速地堆积到电极上, 而热液条件下堆积速度慢得多。在同一时间和电压条件下收集的量少得多。这虽然与温度、压强和对流等条件不同有些关系, 但主要说明颗粒较大的胶体粒子在常温常压下比在热液条件下为多。常温常压下电泳时也发现, 容器底部溶液电泳时较容器上部溶液的选合物堆积速度大得多。这说明堆积速度是与颗粒度的大小有关的。较大的胶体粒子基本上属于不适于结晶为石英的组分。它不仅在热液的温度和压强降至常温常压后大量存在, 成为溶液的主要成分, 而且在温度和压强逐渐恢复到对晶体生长很有利的原热液条件以前或者达到那种条件时仍然存在, 不过为量渐少, 而适合于结晶为石英的组分相对地增加起来。这本质上是一个分子在溶液中的选合或分散程度和有序度的问题。

(5) 溶液中硅氧组分与热液条件下压强的关系

从以上的实验可以看出, 在热液冷却的过程中, 溶液的主要变化是胶体粒子组分渐增, 真溶液组分渐少。原热液中的硅氧组分, 除从营养料溶解下来并大部分结晶到籽晶上以外, 保留在溶液中的原来处于平衡状态。冷却时一方面供籽晶继续生长, 同时也局部结晶到营养料上去。其余的保留在溶液中, 并没有沉淀出来。因此冷却后的溶液中硅氧组分较之原热液中的硅氧组分应有一个差额。可以推测, 原来处在平衡状态时硅氧组分愈

多,則这个差額一般也比较大,但不能断言两者有綫性关系。

对在同一温度不同的工作压强下生长石英的溶液冷却后进行硅氧組分分析的结果証明,溶液中硅氧組分的含量是和热液条件下的压强成正比的。在实验范围内,两者保持着良好的綫性关系。因此可以推测,在热液条件下的硅氧組分与压强也可能大致呈綫性关系,但坡度将更陡一些。

二、討 論

1. 石英晶体及其溶液中的大分子

(1) 鏈状分子和六联环状分子

有不少研究者早已指出,石英溶解在热液中应该出現的分子有四面体 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、双联分子 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ ^[16-18] 和鏈状分子 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ ^[14] 及其他形式的分子^[19,20]。为了解释石英的高速生长,我們需要推测的是溶液中大分子的结构的可能形式。

应该首先考虑的是石英晶体中分子的合理划分。

应该指出,石英是配位型的晶体,而不是分子型的晶体,关于石英的分子的划分不可避免要出現相邻分子共用氧原子的情况。当这些分子游离到水溶液中去时,原来每一共用的氧原子将分別由两个(OH)所替代。

如所周知,石英晶体的结构特征是沿着六方軸[对 α -石英(低温)來說实系三方]的硅氧四面体螺旋状鏈。这些螺旋是按共軛关系成双排列的,并且是由属于其他螺旋的四面体連接起来的。以致结构中每一个四面体都是通过其各頂点与相邻四面体連接的,每一个四面体同属于两个螺旋。这說明石英结构中的螺旋鏈是在石英分子集合以后显示出来的,而不是石英分子的本相。这里可以指出,由石英的晶貌所規定的左、右型和结构中螺旋鏈,做为螺旋来看的左右型是相反的。也就是說左旋石英的螺旋鏈却是右型的螺旋。

如果說晶体的分子可以有两种不同的方向,那么可以設想石英的结构是由一行行的、波折式的长鏈分子所組成,相邻的硅氧四面体間成 150° , 邻层各行分子方向之間成 60° 的交角,并皆垂直于 C 軸(图 15)¹⁾。沿 C 軸每两层交叉鏈的中心距离为 $2/3$ 单位晶胞的高度。这种划分虽然不很理想,但不能断定它沒有现实的意义。

与石英晶体中任何型式的 (SiO_4) 鏈(包括波折式的和螺旋形的)相应的,在溶液中的分子应为 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$, 其中最短的是双联分子 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 。它們应该是自由伸展的鏈。并且体现硅氧鏈間的角度小于 180° 的自然傾向(图 16A)。

在石英晶体结构中,除长鏈分子的設想之外,如果我們注意一个螺旋鏈的第一个和第

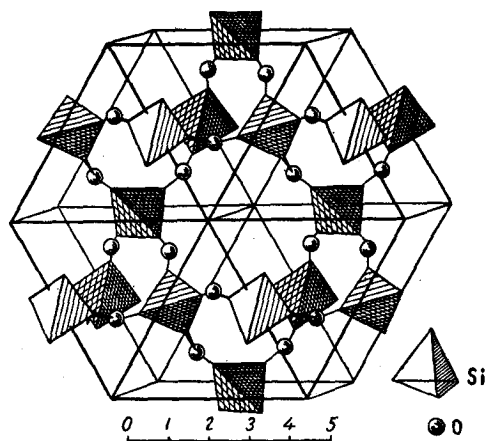


图 15 石英晶体结构图

1) 引自 Б. Ф. Ормант, "Структуры неограниченных веществ", 1950.

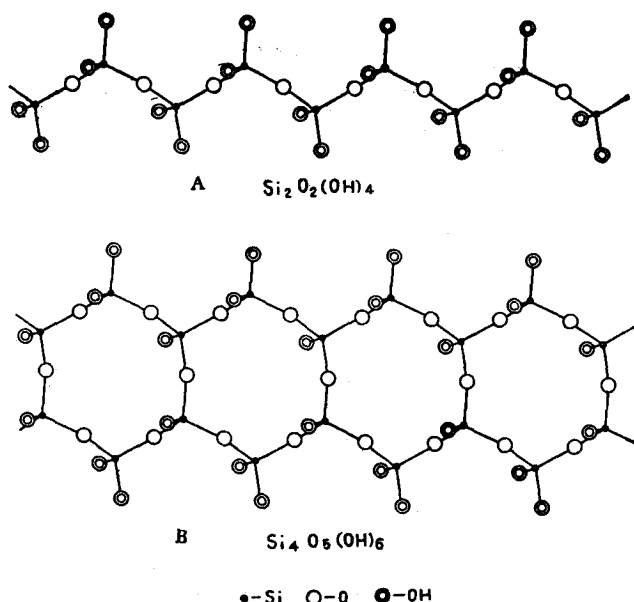
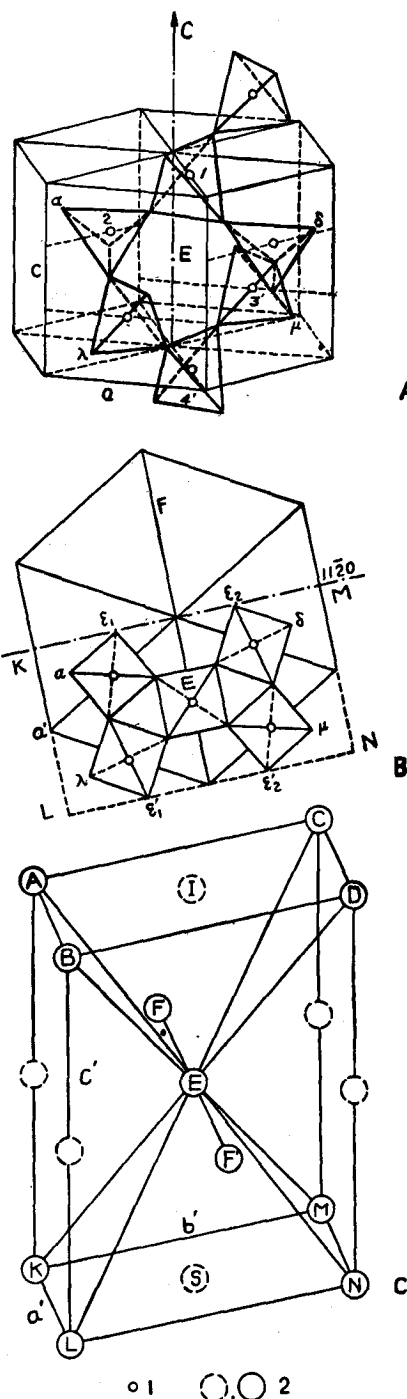


图 16 溶液中的链状分子和环状分子

二个四面体(图 17A 1, 2)和与它共顶的螺旋链的第三个和第四个四面体(3' 及 4'), 经另外两个起连接作用的四面体连在一起, 就看到了由六个四面体组成的褶曲的环。这个环包括沿 C 轴的四层四面体, 沿 a 轴的三层四面体。这就是说, 这六个四面体是分布在一个三方基本晶胞的每一个面上的。这种六联褶环在晶体结构中分子式应为 $\text{Si}_6\text{O}_{10}\text{O}_{8/2}$, 以示其中有 8 个 O 是和与之相接的其他环的四面体对半共用的。这样, 每一个晶胞就含有 $1/2$ 个褶环的原子。

上述六联环状分子不仅与晶胞有一简单的关系, 而且它的左右型代表着石英晶体的左右旋, 因此它是更全面地代表石英晶体特征的分子。图 16 A 示左型石英中的“左型”(为了和晶体的左右型一致才如此定名)六联褶环分子, 在晶胞之上特地多划了一个硅氧四面体是为了使一系列的三个四面体相连接, 以显示螺旋形的趋势。

为了更清楚地说明这种分子在晶体中与相邻分子的关系, 石英晶体的结构也可以用一个导来的体心斜方点阵来表示。其晶胞的维度与三方晶胞的相互关系是: $C' = 2$, $C = 2 \times 5.404 = 10.808 \text{ \AA}$, $a' = a = 4.913 \text{ \AA}$, $b' = 2\sqrt{\frac{3}{2}}a =$

图 17 石英晶体结构中的晶胞及六联环状分子
1——硅原子; 2——环状分子的中心

$a=8.508 \text{ \AA}$ 。这个导来的晶胞比原来的三方晶胞大 4 倍(图 17C),包含着两个褶环,每环所含原子数仍应为 $\text{Si}_6\text{O}_{10}\text{O}_{8/2}$ 。在图中实圈或点圈都可以当做环状分子的中心。

每个分子的体积显然比每个晶胞大一倍。分子的这种堆积方式使得每两层分子的中心距等于一个晶胞的高度。因此,当晶体在任何晶面上产生一个晶胞的位错阶梯时,用一层六联环分子去填补总是最合适的。

与石英晶体结构中的六联分子相应地在水溶液中的分子应为 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$, 它们是自由伸展的六联环水合分子(图 18)。O—Si—O 键角自然趋向于小于 180° , 因此很容易结晶为石英分子。

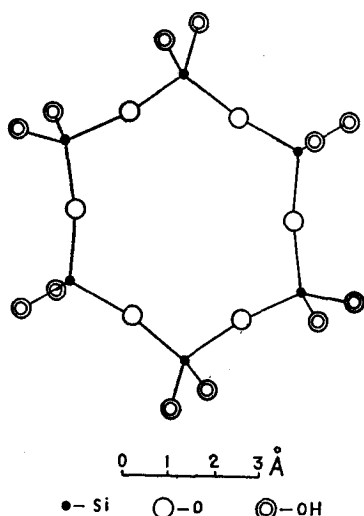


图 18 溶液中的六联环状水合分子 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$

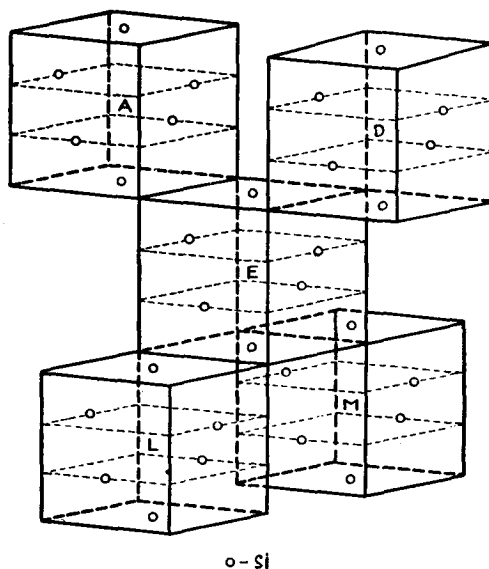


图 19 石英晶体结构中的大四面体分子

(2) 大四面体分子

石英的六联环状分子 E (图 17, 19 只画了硅原子)和与之相邻的 10 个“真实”分子中的 4 个有共用一个氧原子的关系, 2 个有共用两个氧原子的关系。如系左型石英则与 A 和 L 各共用一个, 即 α 和 λ ; 与 D 和 M 各共用一个, 即 δ 和 μ ; 与 F 和 F' 各共用两个, 即 ϵ_1, ϵ_2 和 ϵ'_1, ϵ'_2 。如果是右旋石英, 则 E 改与 C, N, B, K 各共用一个。

共用氧原子的分子组 ADLM 或者 CNBK 也可以看做是一个左型或者右型的四面体分子。它们的互相转化可以通过菱形晶胞沿 a 轴转 60° 而形成, 这可以叫做镜象形变。

每增加这样一层大分子, 相当于增加三个晶胞的高度。从结构关系上看, 形成大四面体分子的第一步是五个六联状分子与其中之一共用氧原子对称地相接。那时并无所谓左型或右型, 也是自由伸展着的。这种大四面体分子也可能是从溶液中的六方网面或者四链分子通过断链改造而成的, 这种断链作用也可能是和形变不容易分开的连续过程。

图 20 示溶液中的四链或者六方网面分子, 图 21 示石英薄层结构沿 a 轴的投影, 其中只画了硅原子, 前后重迭的用圆圈来表示。溶液中不论完整的或不完整的六方网面, 大规模结晶为石英分子的过程可通过这两图联系起来看而得到一个初步的概念。

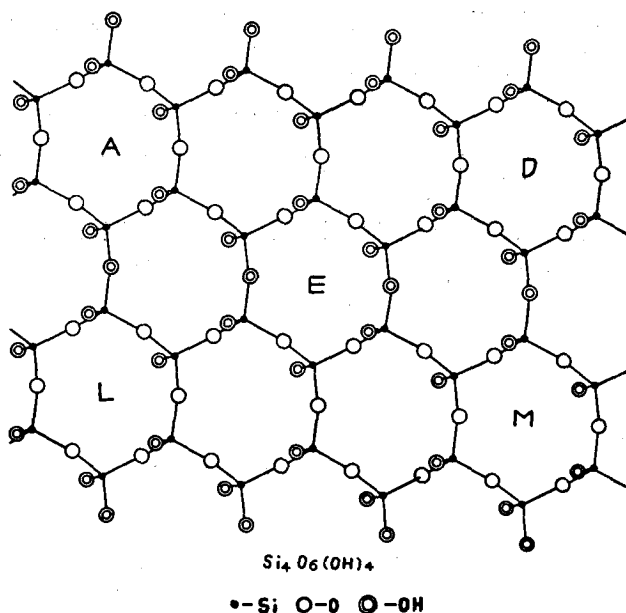


图 20 溶液中的四链分子或六方网面

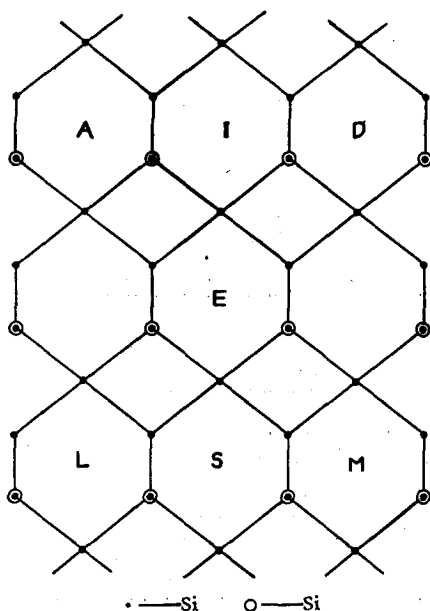


图 21 薄层石英延 a 轴的投影

2. 水合分子的选合

溶液中分子选合的途径也可能如下:

当在硅酸 (orthosilic acid) $\text{Si}(\text{OH})_4$ 失水选合时,可以形成亚硅酸 (Metasilic acid) 的或长或短的链。最短的便是双链分子 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 。当长度增加时,充其量可以用 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ 代表 (图 16A)。

这种链如果通过形成新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键无序地互相联络起来便可以形成柱状的胶体粒子。

进一步失水,使两链之间配联 (cross-linking),可以形成双链,也就是形成了一串六联环状分子的互相连接的链 (其中最短的就是六联环状分子)。这种链的极限组分是 $\text{Si}_4\text{O}_5(\text{OH})_6$ (图 16B)。

再进一步配联,两个双链分子可以形成一个四链分子 (图 20)。如果继续配联,则可以成六方网面,以上过程基本上和 Hinshelwood^[21] 描述过的相似。但在溶液中有序地发展到四链以上的结构的机会可能较少。在配联的过程中,断键和失序的机会是随时存在的。

晶体结构研究者早已注意到 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 网面或称六方网面在磷石英和方石英中结构中的一般性,不论高温 β 相和低温 α 相皆然。在硅石系列中,高温与低温相的差别在于四面体连接的角度不同、各四面体的形变程度不同和晶体的对称性不同。在磷石英的结构

中, $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 呈六方最紧密堆积, 每第三层重复其结构; 方石英中的 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 层呈立方最紧密堆积, 每第四层重复其结构。因此, 六方网面也同时是鳞石英和方石英的预制元件。

3. 分子的组分和分布

从整体来看, 在溶剂和溶质等条件相同的情况下, 热液或者溶液中所含的各型硅酸分子和胶体粒子的组分和粒度决定于:

- (1) 曾经经历过的热液条件的温度和压强(温度促使分子分散, 压强促使分子聚合);
- (2) 现场条件下的温度和压强。

从区域来看, 有理由认为生长着的晶体周围和溶解着的营养料周围都应该有过渡层存在。同时, 生长区和溶解区又有一定的温度梯度。因此, 不同大小和不同形式的分子从几率上看基本上是在高压釜的不同区域产生或形成的。此外, 同样的分子可能倾向于汇合在一起, 因为这样也许可以使该系统的熵为最小。但是对流的作用多少使得可能的不相掺混的趋势被扰乱了一些。当然, 活动着的大分子的主要形式最终还是决定于当时的热液工作条件, 而且在晶体周围的过渡层中, 不同分子的分移将较为显著。

适合于结晶的粒子将优先接触晶面, 不适合的就相当于杂质而被排斥的可能性是应该存在的。

石英结晶时作为杂质而被排斥的显然应该包括吸附在上述羟基化的硅氧分子或者离子及其聚团周围或者与之相互穿插的金属离子, 尽管这些金属离子 M^+ 或者它们的 MO 组(也许可能代替部分 OH 组)。曾经在溶解石英时起过重要的剥离作用。至于如果有与硅酸离子化合成硅酸钠等情况出现, 则由于它们有比较稳定的晶格能和不同于石英的结构, 要临时分解再重新结晶为石英是不大可能的, 这些也只能作为杂质而被排除掉。

三、结 论

综合以上观察和实验结果及所做推论, 我们认为适合于解释石英晶体在热液条件下生长的具体情况的说法应该是: 当石英晶体缓慢地发育时, 小分子 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 级的生长是有可能实现的, 或者稍大一些的双联分子 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 共同活动也是有可能的。但是在快速生长时, 可以想象, 这些较小的分子已大部分重合为较大的链状分子 $\text{SiO}(\text{OH})_2$ 和六联环状分子 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$, 一个单位晶胞之高度的位错阶梯理想地引导着一个六联环状分子层的生长。

此外, 还有由它们迭合起来的双链、四链和六方网面分子。总之可以看做六联环状分子组。结晶时一般需要形变和局部断链就可以形成石英晶体中更大的分子或分子组, 如大四面体分子等。

早在 1915 年费道罗夫(Федоров)^[22]曾经提出, 当晶体缓慢地发育时, 分子级的生长是有可能实现的。但是快速生长的情况是与此大不相同的。可以想象为在生长着的晶体的周围形成众多的小晶芽。该晶体的继续生长是由小晶芽的平行相接而导致的。这些小晶芽呈薄膜状或片状, 使得它们便于参予这种过程。应该承认, 费道罗夫的意见是非常具有启发性的。最低限度应该承认在与生长相倒易的过程中, 即当晶体溶解时, 特别是快速溶解时, 分子级的溶解最初只应该是成畴而散的附带现象。小畴在溶液中继续分解时, 分子

級的溶解才逐漸成為主要現象。很可能與分子的迭合過程成倒易。

H. H. Шефталъ^[23] 觀察到非常均勻的 150—200 μ 的硅晶體甚至可以由 0.03 μ 的羣晶集合而成。他指出要從一個個的原子形成真正完整的晶格比從原子羣、聚合體和塊狀同時並舉還要困難。

文獻[12]在研究從升華蒸汽生長 NaCl 單晶體時指出：“導至有規律的分子排列的現成程度的主要因素之一是來到基底的粒子的性質，包括它們的幾何組合和鍵的機制。”而且還為了盡量避免來到晶體表面的粒子的紊亂，採取了一些措施。

可以理解，如果把粒子的結構提高到晶體的程度，有時候是會對正常的晶體生長帶來困難的。

即以石英的單晶體生長這個具體問題來說，困難在於左右型不同的小晶羣的統一，或者分選。石英小晶芽的重新調整其左、右型在理論上可以通過晶胞的鏡象形變來達到，這固然也可以認為是重結晶的一種形式。但是當這些晶芽附着在左右型不同的基底上時，後者對於前者究竟有多少改造傾向尚未得知。似尚不如一定維度以下的膠體粒子似液滴般的附着在晶體表面上，然後通過表面張力和重結晶的作用形成晶體的新外層來得方便。

為了闡明本文研究的問題，所布置的一些實驗是在石英晶體生長的較大量的實驗工作的基礎上進行的。這種基本實驗有鍾維卓、同武揚、薛永進等較多的同志參加。本文所用表面結構照相主要為陳豐同志所觀察和攝取。X 射綫工作為王樹民同志所作。有關化學分析為張蘭娟同志完成，作者一併致謝。

參 考 文 獻

- [1] Шефталъ, Н. Н., Вопросы геохимии и минералогии, 1956, 142.
- [2] Шефталъ, Н. Н., Первые советские опыты выращивания кварца, Изд. АН СССР, 1955 (引自参考文献 [23]).
- [3] Kititsu Tekade, A., *Bulletin of the Kobayasi Institut of Physical Research*, **10**, 1—2, (1960), 11.
- [4] Brown, C. S., Thomas, L. A., *J. Phys. Chem. Solid.*, **13** (1960), 337.
- [5] Amelinckx, S. Bontinck Dekeyser, W., *Phil. Mag.*, **2** (1957), 1264.
- [6] Elbaum, C., Chalmers, B., *Can. J. Phys.*, **33**, (1955), 196.
- [7] Gyulai, Z., *Acta Phys. Hung.*, **5**, 4 (1956), 425.
- [8] Gyulai, Z., *Acta Phys. Hung.*, **1** (1952), 199.
- [9] Zimonyi, G., *Acta Phys. Hung.*, **8** (1957), 119.
- [10] Cabrera, N., Vermilyea, D. A. *Growth and Perfection of Crystals* (1958), 393.
- [11] Frank, F. C., *Growth and Perfection of Crystals* (1958), 411.
- [12] 章元龙, 物理学报, **15** (1959), 157 或 Chang Yuan-lung (章元龙), *Z. Phys. Chem.*, **212** (1959), 167.
- [13] Frederickson, A. F., Joseph, E. Cox., *Am. Min.*, **39** (1954), 886.
- [14] Frederickson, A. F., *Am. Min.*, **40** (1955), 1.
- [15] Ramdal, J. T., Rooksky, H. P. and Cooper, B. S., *Nature*, **125** (1930), 3151, 458.
- [16] Brady, E. L., *J. Phys. Chem.*, **57** (1953), 706.
- [17] Eitel, W., *Physicalische Chemie der Silikate*, Brath Verlag, Leipzig (1941), 226.
- [18] Thiessen, P. A., Koerner, O., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **182** (1929), 343.
- [19] Alexander, G. B., Heston, W. M. and Iler, R. K., *J. Phys. Chem.*, **58** (1954), 453.
- [20] Laudies, R. A., Ballman, R. A., *J. Phys. Chem.*, **65**, 8 (1961), 1396.
- [21] Hinshelwood, *The Structure of Physical Chemistry* (1951), 311.
- [22] Федоров, Е. С., *Природа*, Дек., 1915.
- [23] Шефталъ, Н. Н., *Рост кристаллов* (1957), 3.