

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.428



热液条件下锐钛矿晶体生长的实验

丁兴^{1,2*}, 何俊杰^{3,4}, 刘灼瑜¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640

2. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101

3. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东广州 510640

4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要: 为了解金属离子生长成为热液矿石矿物的过程和机理, 使用氟钛酸钾稀溶液在 100 MPa 和 200~400 °C 条件下开展了一系列等温不等时和等时变温实验。结果显示该热液条件下形成了不同形貌的锐钛矿。随着反应时间和温度的增加, 锐钛矿由几十纳米生长至十几微米; 10 h 以内的晶体生长速度远高于 10 h 以后, 相对高温下的晶体生长速度则高于低温, 表明锐钛矿的热液生长与温度、过饱和程度密切相关。综合来看, 粒子成核生长、定向附着和奥氏熟化先后控制了热液锐钛矿的生长, 而金属在流体中的过饱和程度和溶解-沉淀过程则决定了其生长速度。因而锐钛矿的形态特征可用于指示其形成的温度、世代关系甚至含氟流体的演化历史。

关键词: 热液; 锐钛矿; 晶体生长; 定向附着; 奥氏熟化; 结晶学。

中图分类号: P571

文章编号: 1000-2383(2018)05-1763-10

收稿日期: 2017-02-08

Experimental Studies on Crystal Growth of Anatase under Hydrothermal Conditions

Ding Xing^{1,2*}, He Junjie^{3,4}, Liu Zhuoyu¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

3. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: How metal mineral grows in hydrothermal fluids from a metal ion or metallic compound to the macrocrystals is one of the most fundamental problems in mineralogy and metallogeny. In this study, a series of non-isothermal and non-isochronic hydrolysis experiments of potassium titanium fluoride (K_2TiF_6) solution were investigated at temperatures from 200 to 400 °C and pressure of 100 MPa. The results show that anatases, with varied morphology, were synthesized in the hydrothermal conditions. With increasing reactive time and temperature, the anatase can grow up from dozens of nanometers to 10 micrometers or more. Remarkably, the anatases that were synthesized within 10 h or at higher temperatures exceeds those over 10 h or at lower temperatures in the rate of growth, which suggests the supersaturation level of Ti and temperature dependence on the crystal morphology, grain size and the rate of growth of the anatase. Generally speaking, classical nucleation and growth, oriented attachment, and Ostwald ripening are involved in the growth of the hydrothermal anatase, in which the supersaturation level of metal in hydrothermal fluids and dissolution-precipitation process are decisive to control the rate of anatase growth. Finally, we consider anatase as a typomorphic mineral that its morphology could be used to decipher the formation temperature, generation relationship of minerals, and even the evolution of F-bearing hydrothermal fluids.

Key words: hydrothermal; anatase; crystal growth; oriented attachment; Ostwald ripening; crystallography.

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(No.2016YFC0600408); 国家自然科学基金项目(No.41773054).

作者简介: 丁兴(1978-), 男, 副研究员, 主要从事元素地球化学和实验地球化学研究. ORCID: 0000-0002-7066-123X. E-mail: xding@gig.ac.cn

* **通讯作者:** 丁兴, ORCID: 0000-0002-7066-123X. E-mail: xding@gig.ac.cn

引用格式: 丁兴, 何俊杰, 刘灼瑜, 2018. 热液条件下锐钛矿晶体生长的实验. 地球科学, 43(5): 1763-1772.

0 引言

热液成矿作用是地球上最基本的成矿过程之一,既存在于大陆及大洋裂谷等伸展背景,也存在于俯冲带和大陆碰撞造山带等挤压环境(黄威等, 2016; Wang *et al.*, 2017).在热液成矿过程中,金属元素在成矿流体中以什么形式迁移、为什么沉淀以及如何结晶成矿石矿物,历来就是矿床学界最基础的科学问题.由于在地质过程的高温高压条件下,成矿流体具有密度大、挥发性组分浓度高等特点,非常有利于络合物的形成.因此,在流体主导的地质过程中,金属元素主要以配位型络合物和多酸型络合物存在并进行远距离迁移(Helgeson, 1992; Grzybkowski, 2006; Barnes, 2015).在成矿金属络合物迁移过程中,由于环境条件的变化,比如温压变化、流体组分的改变、pH 值升高、氧化还原条件改变等(何俊杰等, 2015a, 2015b; 王键等, 2017),金属络合物因不稳定而发生水解,导致金属元素从流体中析出,并最终生长为矿石矿物.自从 20 世纪 60 年代络合物的概念被引入地球化学领域,金属元素络合物在热液中的赋存状态、种型以及稳定性研究,已取得了大量成果.这些成果对于理解地质过程中元素的迁移以及丰富、完善成矿理论具有积极的意义.然而,我们对金属络合物发生水解后,金属粒子从流体中析出成核乃至最终生长为矿石矿物的过程却知之甚少,这制约了我们对热液成矿过程更细致地刻画和认识.

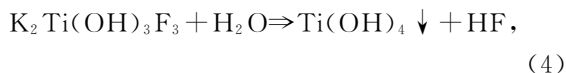
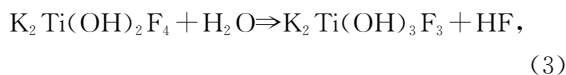
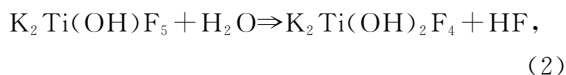
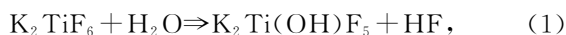
钛是自然界中最不活泼的元素之一.然而,钛在特定条件下可以进入热液流体中发生迁移并富集成锐钛矿和/或金红石矿(Giere, 1990; 赵一鸣等, 2008; Ding *et al.*, 2013).目前认为 Ti 等高场强元素易于在含氟流体或熔体中形成含氟酸基配位型络合物而发生大规模迁移(Collins *et al.*, 1982; Ding *et al.*, 2009; Rapp *et al.*, 2010; 何俊杰等, 2015a, 2015b).20 世纪末以来,纳米科学和纳米技术的发展大大推动了功能材料的研究.作为最具代表性的光催化功能材料,二氧化钛受到了格外的关注,其晶体生长的控制因素和机制在纳米尺度上得到了广泛的研究(Penn and Banfield, 1999; Wu *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2009; Kinsinger *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011).虽然这些研究主要针对相对低温和低压的过程,不同于地球深部的地质作用,但是,这些研究成果尤其是研究思路和方法对于我们完善高场强元素的热液成矿理

论具有重要的借鉴作用.

因此,本文立足于纳米科学的视角,运用实验地球化学的方法,以自然界中最稳定的氟酸基钛金属络合物——氟钛酸钾(K_2TiF_6)为初始物,制备成稀溶液,在高温高压环境下模拟 Ti 从地球深部热液中析出继而生长为晶体的过程,试图剖析热液条件下金属钛由离子态生长为宏观晶体的过程和控制机制,继而丰富热液成矿理论.

1 实验策略和方法

在高温高压环境下,由于水的电离,流体中的金属离子及金属络合物易于发生水解反应;水解反应的最终结果是金属离子以沉淀物的形式从流体中析出(Baes and Mesmer, 1981).本文涉及的氟钛酸钾在热液条件下易于发生逐级水解,并最终生成 TiO_2 沉淀物(何俊杰等, 2015a).逐级水解反应式表达如下:



在该水解反应过程中,沉淀物的多少与水解反应进行的程度密切相关;而水解程度则主要受控于温度和初始浓度,与压力关系不大(何俊杰等, 2015a, 2015b).在自然界热液中,金属络合物的水解过程通常也都遵循着相似的规律,即水电离出的一个羟基相继置换络合物中的阴离子或阴离子团,从而造成络合物的不稳定而形成沉淀.因而,可以利用金属络合物在热液条件下的水解反应来模拟热液成矿过程.

晶体生长实验及相关的前、后处理均在中国科学院广州地球化学研究所高温高压实验平台水热实验室完成.我们利用 K_2TiF_6 粉末配置成 0.02 mol/L 和 0.04 mol/L 稀溶液,将溶液焊封于长 3 cm、直径 0.45 cm 的黄金管中,焊缝完毕后,将黄金管置于 100 °C 干燥箱中 2 h,称量前后重量,如若无质量损失,表明样品管焊封完好.再将焊封完好的样品管放进冷封式高压釜水热设备中进行模拟实验(图 1).该设备拥有 6 套管式加热炉和 Tuttle 型冷封式高压

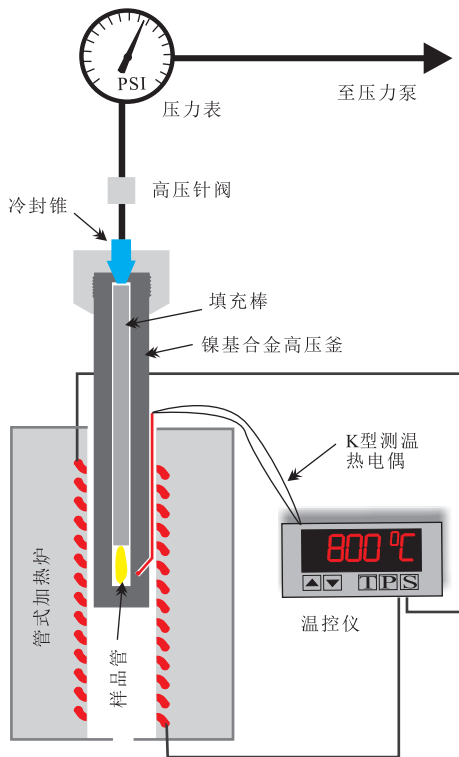


图 1 锐钛矿晶体生长实验的设备组装简图

Fig.1 A sketch of cold-seal vessel for the experiments on the anatase growth

釜,以水作为传压介质,最高温度可达 950 °C,最高压力可达 500 MPa.如图 1 所示,将样品管置于冷封式高压釜底部,用镍棒填充剩余空间,以减少对流的发生,保证温度的稳定.通过流体增压泵将水注入反应釜内形成压力,以压力表来监测釜内压力的变化,压力误差为±10 MPa 以内;通过控温仪来控制管式加热炉的升温,并结合 K 型测温热电偶来监测高压釜内的温度,精度为±5 °C.实验完成后,关闭控温仪,停止加热炉加热.采用冰桶对高压釜实施快速淬火,可在数秒内将温度降至 80 °C 以下.取出样品管

后,利用刀具剖开样品管,剪下一部分置于去离子水中清洗,干燥后待用.

实验分为两组进行(表 1):(1)恒压等温不等时实验:在 200 °C 和 100 MPa 条件下,开展 0.1 h、3 h、10 h、52 h 不同时间尺度的对比实验,考察时间对晶体生长的影响;(2)恒压等时变温实验:在 100 MPa 和近似的反应时间条件下,开展了 200 °C、300 °C 和 400 °C 不同温度下的对比实验,以考察温度对晶体生长的影响.

本文采用显微镜、扫描电镜和激光拉曼对金管内壁上附着的沉淀物进行形貌观察和分析.显微镜观察在中国科学院广州地球化学研究所水热实验室蔡司显微镜上进行;扫描电镜观察和能谱分析在华南理工大学分析测试中心完成,使用蔡司 MERLIN Compact 型超高分辨率场发射扫描电镜,加速电压为 5.00 kV.为了比较不同条件下晶体的大小,在进行扫描电镜分析的同时,使用电镜自带的测量工具分别对最大晶体和最小晶体的长轴进行测量;激光拉曼分析在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室完成,使用 HORIBA XploRA ONE 型共聚焦激光拉曼仪.该拉曼仪光谱分辨率优于 7.5 cm⁻¹,光谱重复性优于 0.25 cm⁻¹,空间分辨率优于 1 μm.

2 实验结果

本次实验的沉淀产物具有一致的成分特征,均为锐钛矿型二氧化钛,代表性的能谱图和拉曼光谱图分别见图 2 和图 3.

虽然沉淀产物均为锐钛矿,但不同条件下它们具有不同的形貌特征(表 1).在 100 MPa 和 200 °C 条件的实验中,合成的锐钛矿均以纳米晶体的形式存在,且其大小明显与反应时间成正相关性.在显微

表 1 锐钛矿晶体生长实验的条件和对应的产物特征

Table 1 Run conditions and product characteristics in the anatase growth experiments

序号	初始浓度(mol/L)	压力(MPa)	温度(°C)	运行时间(h)	尺寸(nm)	形貌描述
1	0.02	100	200	0.1	10~80	自形扁平十面体单晶纳米颗、他形一半自形纳米颗
2	0.02	100	200	0.1	15~80	自形扁平十面体单晶纳米颗、他形一半自形纳米颗
3	0.02	100	200	3	30~200	自形截头锥形十面体单晶纳米颗、他形一半自形纳米颗
4	0.02	100	200	3	20~180	自形截头锥形十面体单晶纳米颗、他形一半自形纳米颗
5	0.02	100	200	10	40~500	他形一半自形短柱状纳米晶、不定形纳米颗
6	0.02	100	200	52	60~600	他形一半自形短柱状纳米晶、不定形纳米颗
7	0.04	100	300	12	100~500	自形一半自形多面锥体单晶纳米颗、不定形纳米颗
8	0.04	100	300	24	135~650	自形一半自形多面锥体单晶纳米颗、不定形纳米颗
9	0.04	100	400	11	1 000~11 900	不完整的半自形截头锥形十面体、不定形晶体
10	0.04	100	400	24	2 000~12 100	不完整的半自形截头锥形十面体、不定形晶体

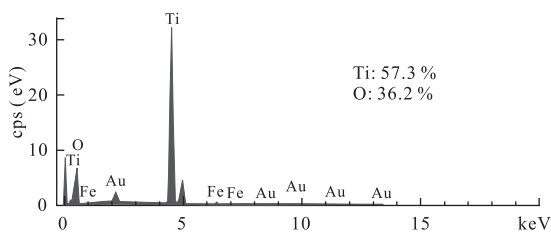


图 2 锐钛矿纳米晶的代表性能谱图

Fig.2 Representative EDS spectra of synthesized anatase nano-crystals

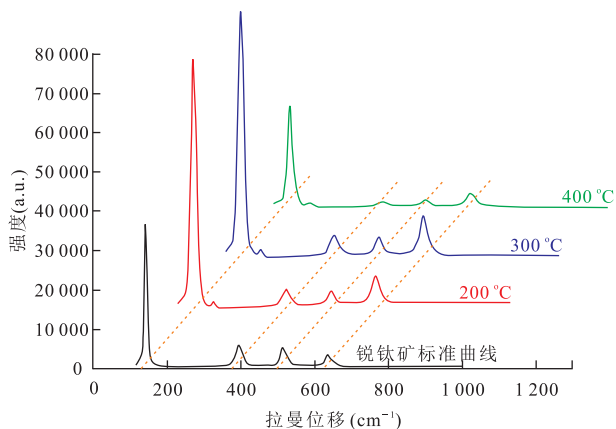


图 3 不同温度下合成的锐钛矿代表性拉曼图

Fig.3 Representative Raman spectra of synthesized anatase at different temperatures

镜下,这些锐钛矿纳米晶紧密附着在样品管内壁,表现出彩色薄膜镀层的样式,无明显颗粒感,在扫描电

镜下,0.1 h 获得的锐钛矿纳米晶尺寸较小,不超过 80 nm,颗粒与颗粒之间紧密连接,形成致密的纳米薄层,其中主要以粒度较小的他形一半自形纳米颗粒为主,少数生长为自形的扁平十面体单晶纳米颗粒,粒度较大,且{001}面极其发育(图 4a);3 h 获得的锐钛矿纳米晶最大尺寸可达 200 nm,主要以自形的截头锥形十面体单晶纳米颗粒为主,同时伴有部分他形一半自形的纳米颗粒,相对于 0.1 h 获得的锐钛矿,3h 的锐钛矿纳米晶的{001}面缩小,而{101}面变大(图 4b).颗粒与颗粒之间同样紧密连接,形成致密的纳米薄层;10 h 和 52 h 获得的锐钛矿晶体自形程度较差(图 4c~4d),以他形和半自形为主,表现为短柱状纳米晶和不定形纳米颗粒的形貌,粒径最大分别可达 500 nm 和 600 nm.相对于 0.1 h 和 3 h 获得的锐钛矿纳米晶,经历长时间合成的锐钛矿{001}面和{101}面暴露面积缩小,甚至消失,而{010}面极度发育.

在 100 MPa 和 300 °C 条件下,获得的锐钛矿纳米晶以白色粉末的形式粘附在样品管内壁上;在扫描电镜下,这些锐钛矿纳米晶呈自形一半自形的十二面、十四面等多面锥体形式疏松分布,并伴有少量不定形纳米颗粒(图 5a).在晶体大小方面,12 h 获得的纳米晶最大可长至 500 nm,而 24 h 则能长至 650 nm.

在 100 MPa 和 400 °C 条件下,获得的锐钛矿晶体同样以白色或灰色粉末的形式粘附在样品管内壁

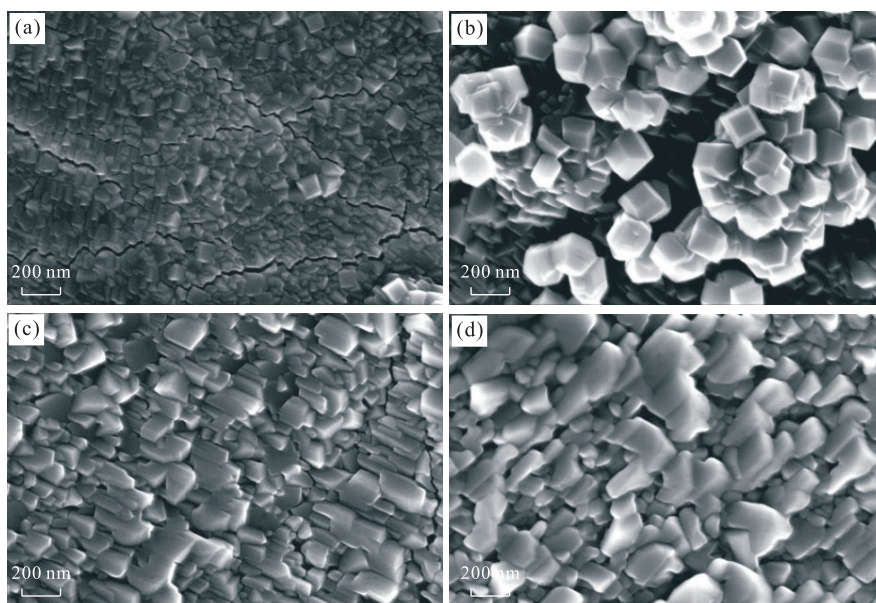


图 4 100 MPa 和 200 °C 条件下不同反应时间获得的锐钛矿晶体的扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron micrographs of synthesized anatase nano-crystals at 100 MPa and 200 °C

a.0.1 h;b.3 h;c.10 h;d.52 h

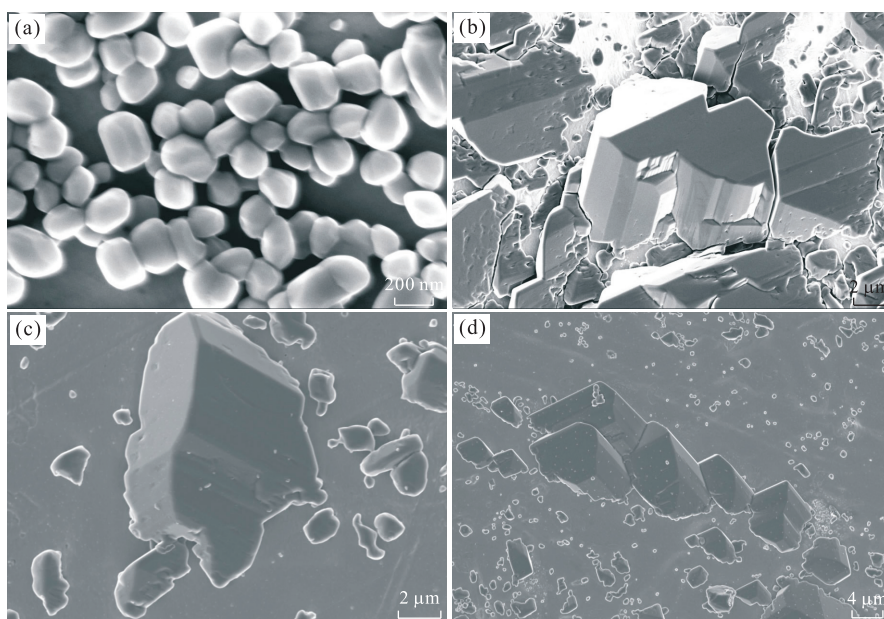


图5 100 MPa 和 300 °C、400 °C 条件下合成的锐钛矿扫描电镜图

Fig.5 Scanning electron micrographs of synthesized anatase at 100 MPa and 300 °C or 400 °C
a.300 °C 和 24 h;b.400 °C 和 11 h;c. d.400 °C 和 24 h

上,肉眼可见部分颗粒;在扫描电镜下,这些锐钛矿的粒度达到微米级别,11 h 获得的锐钛矿可长至 11.9 μm ,24 h 则可长至 12.1 μm .大的锐钛矿颗粒主要呈半自形的不完整截头锥形十面体,小的颗粒以不定形晶体形式存在(图 5b~5d).

根据恒压等时变温实验的结果可以直接看出,从 200 °C 到 400 °C,锐钛矿晶体的形貌和大小也与温度息息相关,暗示温度对其生长的控制作用.

3 讨论

3.1 锐钛矿晶体生长的影响因素

已有的二氧化钛纳米晶合成实验显示,晶体的生长和形貌往往受控于使用的前驱物、溶剂、反应时间、温度、压力和工艺流程等诸多因素(Liu *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014).由于影响因素的多样化,导致合成的锐钛矿型二氧化钛纳米晶同样展现出形貌的多样化,比如不同晶面暴露比的纳米片、纳米棒、纳米颗粒及微球等(Banerjee, 2011; Liu *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011).

从我们的恒压等温不等时实验和恒压等时变温实验结果来看,锐钛矿纳米晶的生长明显与反应时间和温度具有相关性(图 6).然而,在相对短时间和生长时间内,其生长速度显示非常大的差异,表明存在其他的影响因素发挥着作用.比如,在 200 °C 的恒温

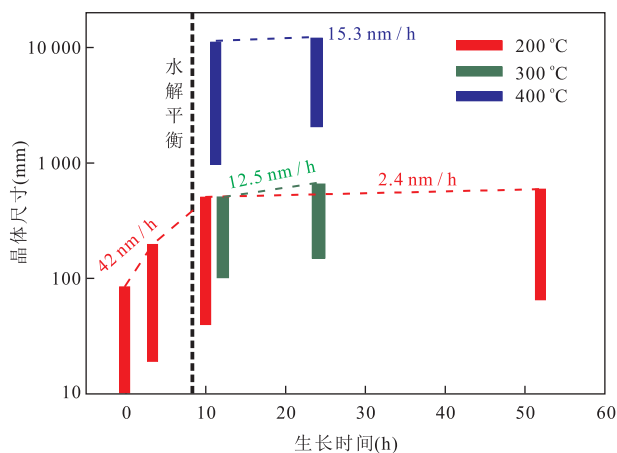


图6 不同温度和时间条件下锐钛矿晶体的尺寸示意
Fig.6 Grain size diagram of synthesized anatase at varied reactive times and temperatures

等压不等时实验中,锐钛矿纳米晶在 10 h 内拥有最快的生长速度,根据最大晶体的粒径变化估算出的速度可达 42 nm/h;而 10 h 之后的生长显著变缓,生长速度降至 2.4 nm/h.我们认为,这种生长速度的变化受控于反应络合物 K_2TiF_6 . 水解进行的程度.已有的研究显示, K_2TiF_6 水解反应达到平衡的时间在 10 h 以内(何俊杰等, 2015a).因此,在 10 h 以内,热液中的 K_2TiF_6 通过反应(1)~(5)进行逐步水解,不断从流体中析出 Ti,通过经典的成核和聚集生长,非常迅速地形成大量锐钛矿纳米粒子,从而促使锐钛矿在水解平衡达到前,拥有最快的生长速度.一

且 K_2TiF_6 水解平衡达到后,热液体系中的 Ti 浓度保持稳定,意味着热液中的 K_2TiF_6 不再向锐钛矿的生长输送额外的成分.考虑到金属络合物在热液中的水解过程本质上是金属在流体中的溶解度问题(Helgeson, 1992; Grzybkowski, 2006).一定条件下,当金属在流体中达到过饱和,便会从流体中析出而沉淀;直至金属在流体中达到饱和状态,此时金属的析出和溶解也即达到平衡.因此,从根本上来讲,金属在流体的过饱和程度决定了锐钛矿晶体在水解平衡前迅速的生长速度.

水解反应达到平衡后,表明 Ti 在流体中的析出和溶解也达到了平衡.此时锐钛矿结晶生长受控于溶解—沉淀过程,即部分结晶的锐钛矿发生再溶解,溶解进入热液中的 Ti 又促使等量的 Ti 从流体中析出,结晶成新生的锐钛矿纳米晶或成为已有锐钛矿的新生部分.该溶解—沉淀过程不会改变热液体系中 Ti 的浓度,仅仅是造成矿物相物理结构的变化.这也能从 10 h 以上时间获得的锐钛矿晶体形貌获得证实.如图 4 和图 5 所示,10 h 以内获得的锐钛矿通常具有半自形—自形的单晶纳米颗粒结构,而 10 h 以上时间获得的锐钛矿则大多显示他形—半自形的单晶纳米颗粒和不定形的晶体结构.已有的研究表明,过长的水热反应时间,会导致二氧化钛纳米晶体的高表面能面在含氟酸性溶液(Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011)或碱性溶液(苗义高和高家诚, 2014)中被侵蚀,从而造成大的晶体形貌发生改变,并生成不定形、不规则的纳米颗粒.因此,我们实验中观察到的不定形晶体颗粒(图 5c~5d)以及大晶体的他形—半自形结构,表明了这种侵蚀作用的发生;同时,这也从另一方面证实了溶解—沉淀过程的存在.

在恒压等时变温实验中,我们可以看到从低温到相对高温锐钛矿纳米晶的尺寸逐渐变大,且达到水解平衡后,300 °C 和 400 °C 实验中锐钛矿晶体生长速度也比 200 °C 下的高一个数量级(图 6).除了温度可能造成的影响以外,钛源的初始浓度可能也发挥了一定作用.虽然何俊杰等(2015a)发现在热液条件下高浓度的 K_2TiF_6 往往比低浓度的水解程度稍低,但是,总体上高浓度的 K_2TiF_6 通过水解可以为锐钛矿晶体的生长提供更多的 Ti.从 Ti 在热液中的饱和程度的角度来看,高浓度的 Ti 意味着更高的过饱和程度.更高的过饱和程度进一步加速了锐钛矿晶体的生长速度,并且延长了晶体快速生长的期限,使得在高温热液条件下,锐钛矿晶体能长至更大.

3.2 锐钛矿晶体的生长机制

传统的晶体生长理论认为,晶体的生长过程是通过分子、原子或离子相互聚集直至生长成为宏观的晶体(Byrappa, 2010; Kinsinger *et al.*, 2010).在我们恒温等压不等时实验中,0.1 h 和 3 h 获得的锐钛矿通常包含粒度较大的自形单晶纳米颗粒和粒度较小的他形纳米颗粒.这 2 种形式的存在表明锐钛矿最初的生长是遵循成核和聚集生长模式(Wang *et al.*, 2014; Xian *et al.*, 2016),其中,粒度小的他形或不定形纳米颗粒代表了早期聚合的成核粒子;粒度大的自形纳米颗粒则代表了相对晚期生长的粒子.这种早期的生长模式与已报道的黄铁矿极其相似(Xian *et al.*, 2016).

而在更长的时间尺度上,合成的锐钛矿同样具有较为宽泛的粒度分布;同时,正如上述,较长的反应时间会导致已合成的晶体被侵蚀,从而发生溶解—沉淀过程.另一方面,锐钛矿的尺寸与反应时间和温度具有正相关性.这些生长特点无法用传统的成核和生长机制来解释,而适用于奥斯特瓦尔德熟化(简称奥氏熟化)机制.奥氏熟化强调大晶体的生长是通过小晶体的溶解而达成,因而发生奥氏熟化的体系往往大晶体越来越大,而小晶体逐渐消失(Matthews, 1976; Penn and Banfield, 1999; Huang *et al.*, 2003; Kinsinger *et al.*, 2010).从这一点来看,我们实验获得的锐钛矿在生长机制方面总体上是受控于奥氏熟化.然而,在无水体系利用奥氏熟化机制合成出的锐钛矿纳米晶往往小于 30 nm(Wu *et al.*, 2007),比我们热液条件下合成出的锐钛矿纳米晶粒度小 1~2 个数量级.一种可能的解释是,热液流体加强了奥氏熟化过程.因为奥氏熟化本质上是一个粒子扩散的过程(Huang *et al.*, 2003),无水体系中粒子扩散的速度应远远不如含水体系.

另外,在恒压等温不等时实验系列里,从 0.1 h 至 52 h,锐钛矿由扁平十面体的纳米颗粒长成粒状十面体的纳米颗粒,再至短柱状的纳米颗粒,表现为{001}面逐渐缩小,{010}面由无至有的生长规律(图 7).这

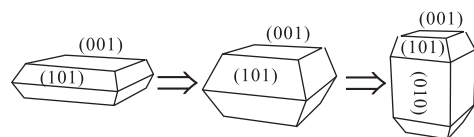


图 7 不同时间尺度下锐钛矿的定向附着生长

Fig.7 Oriented attachment growth of anatase nano-crystals on the prolonged reactive time

种沿着 c 轴方向的定向生长,近几年在纳米科学领域被认为是一种新的晶体生长机制——定向附着生长.定向附着生长可使得多个取向不一致的单晶纳米颗粒沿着一致方向附着生长为大的单晶,已在多种氧化物或硫化物纳米晶体生长中被报道(Penn and Banfield, 1998, 1999; Huang *et al.*, 2003; Xian *et al.*, 2016).

从我们的实验结果来看,传统的粒子成核及聚集生长控制了短时间内锐钛矿微小单晶纳米颗粒的形成,奥氏熟化则控制了长时间尺度内锐钛矿由大的纳米晶长成宏观大晶体的过程;两者之间的过程,即微小锐钛矿单晶纳米颗粒长至大的纳米晶,则是由定向附着生长机制控制.

3.3 地质意义

矿物的形貌特征往往与其生长环境和生长过程息息相关(Byrappa, 2010; Barnes, 2015).因而,可以通过一些矿物的形貌来指示该矿物的生长环境或之前经历的地质作用.比如,锆石的晶体形态可以反映其结晶时的岩浆属性或体系酸碱度(Kostov, 1973; 汪相和吴楚霜, 1999);而热液型黄铁矿的晶体形貌与热液温度和热液性质能很好地建立起联系(Murrowchik and Barnes, 1987).

通过对二氧化钛纳米材料的合成研究发现,不同的实验条件可以合成出形貌差别迥异的锐钛矿(Liu *et al.*, 2011).但由于合成出这些形貌特征锐钛矿的实验条件(温压环境、体系成分等)与自然界明显不同,因此,很难将这些实验结果直接应用于自然界锐钛矿的生长环境判别上来.对于自然界锐钛矿

而言,同样存在各种各样的形貌,大部分产于岩浆岩或变质岩中的热液矿脉中,通常与富 Ti、Sn 或 Nb、Ta 的矿物伴生(Giere, 1990; van Baalen, 1993; Hanson *et al.*, 1998; 赵一鸣等, 2008).而这些成矿金属的迁移或富集过程一般与氟密切相关(Jiang *et al.*, 2003; Agangi *et al.*, 2010).因此,在含氟流体中的锐钛矿晶体生长实验可以为自然界锐钛矿的生长环境提供可对比的信息.

正如前述,在含氟热液条件下,锐钛矿的晶体形貌明显具有与反应时间、尤其是温度的相关性.而我们实验中反应时间对晶体形貌的影响主要体现在金属在流体中的过饱和程度上,所以,温度和 Ti 的过饱和程度可以直观地勾勒锐钛矿晶体形貌与环境条件之间的紧密联系(图 8).从图 8 中可知,实验合成锐钛矿的形貌在自然界均有发现.而实验从相对低温到相对高温,获得的锐钛矿晶体形态显著不同;体系中金属过饱和程度的降低会促使晶体的定向生长.这些为野外判断锐钛矿的形成温度、脉体矿物的世代关系乃至流体的演化历史提供了理论依据.比如,颗粒较大、 $\{101\}$ 面和 $\{001\}$ 面同等发育的截头锥形十面体锐钛矿,属于相对高温热液锐钛矿,很可能形成于热液演化的早期,因而经历了高温和足够长的生长演化;而对于颗粒较小、 $\{001\}$ 面极度发育的扁平十面体锐钛矿,则属于低温热液锐钛矿,很可能形成于热液演化的晚期,此阶段流体中的金属富集到很高的过饱和程度.

因此,基于锐钛矿晶体生长的实验结果,我们认为锐钛矿可以作为—种标型矿物,其形态特征可用

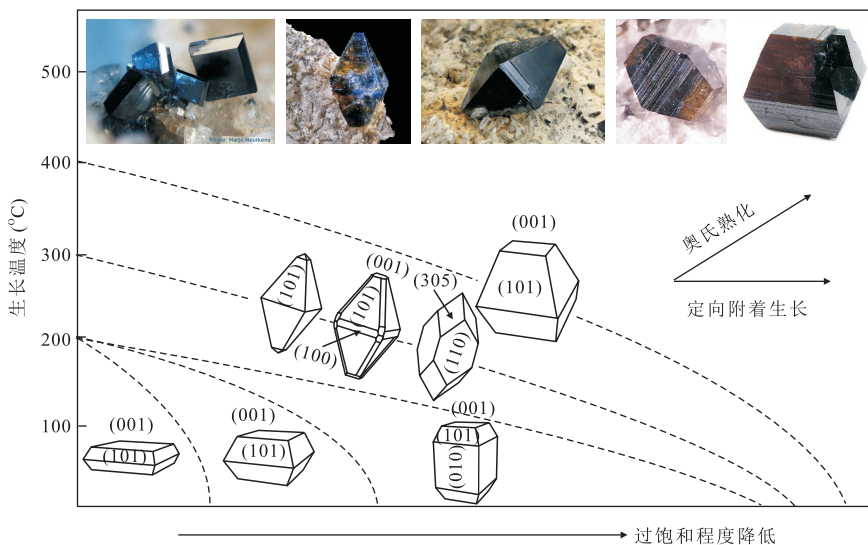


图 8 锐钛矿晶体形貌与环境条件的关联性

Fig.8 Anatase morphologies at varied hydrothermal conditions

于指示其形成的温度、世代关系甚至含氟流体的演化历史。

4 结论

(1) 在 100 MPa, 200~400 °C 及 0.1~52 h 不同的反应时间条件下, 本文获得了不同形貌和大小锐钛矿晶体, 这些特征反映了温度和 Ti 在流体中过饱和程度对晶体生长的影响。

(2) 在实验条件下, 锐钛矿晶体的生长速度受控于 Ti 在热液中的过饱和程度和溶解—沉淀过程。过饱和情况下, 锐钛矿晶体拥有非常快的生长速度; 而在溶解—沉淀过程中, 晶体的生长速度要慢得多。

(3) 高温高压热液条件下, 锐钛矿晶体的生长先后经历了粒子成核和聚集生长、定向附着生长以及奥氏熟化过程。

(4) 鉴于锐钛矿的晶体形貌与温度及流体中金属过饱和程度的良好相关性, 锐钛矿可以作为一种标型矿物, 其形态特征可用于指示其形成的温度、世代关系甚至含氟流体的演化历史。

致谢: 感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

References

Agangi, A., Kamenetsky, V.S., McPhie, J., 2010. The Role of Fluorine in the Concentration and Transport of Lithophile Trace Elements in Felsic Magma: Insights from the Gawler Range Volcanics, South Australia. *Chemical Geology*, 273 (3–4): 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.008>

Baes, C. F., Mesmer, R. E., 1981. The Thermodynamics of Cation Hydrolysis. *American Journal of Science*, 281: 935–962.

Banerjee, A.N., 2011. The Design, Fabrication, and Photocatalytic Utility of Nanostructured Semiconductors: Focus on TiO₂-Based Nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4: 35–65. <https://doi.org/10.2147/NSA.S9040>

Barnes, H. L., 2015. Hydrothermal Processes. *Geochemical Perspectives*, 4 (1): 1–93. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.4.1>

Byrappa, K., 2010. Hydrothermal Growth of Polyscale Crystals. In: Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., et al., eds., *Springer Handbook of Crystal Growth*, Berlin, 599–653.

Collins, W.J., Beams, S.D., White, A.J.R., et al., 1982. Nature

and Origin of A-Type Granites with Particular Reference to South-Eastern Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(2): 189–200.

Ding, X., Hu, Y. H., Zhang, H., et al., 2013. Major Nb/Ta Fractionation Recorded in Garnet Amphibolite Facies Metagabbro. *Journal of Geology*, 121 (3): 255–274. <https://doi.org/10.1086/669978>

Ding, X., Lundstrom, C., Huang, F., et al., 2009. Nature and Experimental Constraints on Formation of the Continental Crust Based on Niobium-Tantalum Fractionation. *International Geology Review*, 51 (6): 473–501. <https://doi.org/10.1080/00206810902759749>

Giere, R., 1990. Hydrothermal Mobility of Ti, Zr and REE: Examples from the Bergell and Adamello Contact Aureoles (Italy). *Terra Nova*, 2: 60–67.

Grzybkowski, W., 2006. Nature and Properties of Metal Cations in Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(4): 655–663.

Hanson, S.L., Simmons, W.B., Falster, A.U., 1998. Nb-Ta-Ti Oxides in Granitic Pegmatites from the Topsham Pegmatite District, Southern Maine. *The Canadian Mineralogist*, 36(2): 601–608.

He, J.J., Ding, X., Wang, Y.R., et al., 2015a. The Effect of Temperature and Concentration on Hydrolysis of Fluorine-Rich Titanium Complexes in Hydrothermal Fluids: Constraints on Titanium Mobility in Deep Geological Processes. *Acta Petrologica Sinica*, 31(3): 802–810 (in Chinese with English abstract).

He, J.J., Ding, X., Wang, Y.R., et al., 2015b. The Effects of Precipitation-Aging-Re-Dissolution and Pressure on Hydrolysis of Fluorine-Rich Titanium Complexes in Hydrothermal Fluids and Its Geological Implications. *Acta Petrologica Sinica*, 31 (7): 1870–1878 (in Chinese with English abstract).

Helgeson, H. C., 1992. Effects of Complex Formation in Flowing Fluids on the Hydrothermal Solubilities of Minerals as a Function of Fluid Pressure and Temperature in the Critical and Supercritical Regions of the System H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (8): 3191–3207. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90297-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90297-V)

Huang, F., Zhang, H. Z., Banfield, J. F., 2003. Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. *Nano Letters*, 3 (3): 373–378. <https://doi.org/10.1021/nl025836>

Huang, W., Tao, C. H., Li, J., et al., 2016. Osmium Isotopic Compositions and Osmium Distribution in the Mid-Ocean Ridge Hydrothermal System. *Earth Science*, 41

- (3):441—451 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, N., Sun, S. H., Chu, X. L., et al., 2003. Mobilization and Enrichment of High-Field Strength Elements during Late- and Post-Magmatic Processes in the Shuiquangou Syenitic Complex, Northern China. *Chemical Geology*, 200(1—2): 117—128. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00162-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00162-1)
- Kinsinger, N. M., Wong, A., Li, D. S., et al., 2010. Nucleation and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase and Rutile Phase TiO₂ from a Water-Soluble Precursor. *Crystal Growth Design*, 10(12): 5254—5261. <https://doi.org/10.1021/cg101105t>
- Kostov, I., 1973. Zircon Morphology as a Crystallogenic Indicator. *Crystal Research & Technology*, 8(1—3): 11—19. <https://doi.org/10.1002/crat.19730080103>
- Lee, B. G., Choi, J. W., Lee, S. E., et al., 2009. Formation Behavior of Anodic TiO₂ Nanotubes in Fluoride Containing Electrolytes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4): 842—845. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60361-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60361-1)
- Liu, G., Yu, J. C., Lu, G. Q., et al., 2011. Crystal Facet Engineering of Semiconductor Photocatalysts: Motivations, Advances and Unique Properties. *Chemical Communications*, 47: 6763—6783. <https://doi.org/10.1039/c1cc10665a>
- Mathews, A., 1976. The Crystallization of Anatase and Rutile from Amorphous Titanium Dioxide under Hydrothermal Conditions. *American Mineralogist*, 61: 419—424.
- Miao, Y. G., Gao, J. C., 2014. Synthesis of {010}-Faceted Anatase TiO₂ Nanocuboids via Hydrothermal Route and Its Photocatalytic Activity. *Materials Review*, 28(24): 9—23 (in Chinese with English abstract).
- Murowchik, J. B., Barnes, H. L., 1987. Effects of Temperature and Degree of Supersaturation on Pyrite Morphology. *American Mineralogist*, 72: 1241—1250.
- Penn, R. L., Banfield, J. F., 1998. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science*, 281: 969—971.
- Penn, R. L., Banfield, J. F., 1999. Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1549—1557. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00037-X)
- Rapp, J. F., Klemme, S., Butler, I. B., et al., 2010. Extremely High Solubility of Rutile in Chloride and Fluoride-Bearing Metamorphic Fluids: An Experimental Investigation. *Geology*, 38(4): 323—326. <https://doi.org/10.1130/G30753.1>
- van Baalen, M. R., 1993. Titanium Mobility in Metamorphic Systems: A Review. *Chemical Geology*, 110(1—3): 233—249. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90256-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90256-1)
- Wang, F. D., Richards, V. N., Shields, S. P., et al., 2014. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chemistry of Materials*, 26(1): 5—21. <https://doi.org/10.1021/cm402139r>
- Wang, J., Sun, F. Y., Yu, L., et al., 2017. Fluid Inclusions and H-O-S-Pb Isotope Systematics of the Galonggema Cu Deposit in Yushu, Qinghai Province, China. *Earth Science*, 42(6): 941—956 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., Gao, J., He, S., et al., 2017. Fluid Inclusion and Geochemistry Studies of Calcite Veins in Shizhu Synclorium, Central China: Record of Origin of Fluids and Diagenetic Conditions. *Journal of Earth Science*, 28(2): 315—332. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0921-7>
- Wang, X., Wu, C. S., 1999. Quantitative Study on Zircon Morphology: Discussion on Petrogenesis of the Fuzhou Granitic Complex. *Acta Petrologica Sinica*, 15(2): 247—254 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Zhang, H., Han, Y., et al., 2011. A Selective Etching Phenomenon on {010} Faceted Anatase Titanium Dioxide Single Crystal Surfaces by Hydrofluoric Acid. *Chemical Communications*, 47(10): 2829—2831. <https://doi.org/10.1039/C0CC04848H>
- Wu, Q. P., Li, D. Z., Hou, Y. D., et al., 2007. Study of Relationship between Surface Transient Photoconductivity and Liquid-Phase Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 102(1): 53—59. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.008>
- Xian, H. Y., Zhu, J. X., Tang, H. M., et al., 2016. Aggregative Growth of Quasi-Octahedral Iron Pyrite Mesocrystals in Polyol Solution through Oriented Attachment. *Cryst. Eng. Comm.*, 18: 8823—8828. <https://doi.org/10.1039/C6CE01692H>
- Yang, X. H., Yang, H. G., Li, C., 2011. Controllable Nanocarving of Anatase TiO₂ Single Crystals with Reactive {001} Facets. *Chemistry*, 17(24): 6615—6619. <https://doi.org/10.1002/chem.201100134>
- Zhao, Y. M., Li, D. X., Han, J. Y., et al., 2008. Mineralogical Characteristics of Anatase, Rutile and Ilmenite in Yangtizishan-Moshishan Titanium Ore Deposit, Inner Mongolia. *Mineral Deposits*, 27(4): 466—473 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

何俊杰, 丁兴, 王玉荣, 等, 2015a. 温度、浓度对流体中氟钛络合物水解的影响: 对深部地质过程中钛元素活动的制

约.岩石学报,31(3): 802—810.

何俊杰,丁兴,王玉荣,等,2015b.沉淀—陈化—返溶作用和压力对热液中氟钛络合物高温水解的影响及地质意义.岩石学报,31(7): 1870—1878.

黄威,陶春辉,李军,等,2016.洋中脊热液系统中的钼及其同位素.地球科学,41(3): 441—451.

苗义高,高家诚,2014.具有{010}晶面的锐钛矿 TiO_2 纳米柱状晶的水热合成及光催化性能的研究.材料导报,28(24): 9—23.

王键,孙丰月,禹禄,等,2017.青海玉树杂龙格玛 VMS 型矿床流体包裹体及 H-O-S-Pb 同位素特征.地球科学,42(6): 941—956.

汪相,吴楚霜,1999.锆石形态的定量研究:福州花岗质复式岩体的成岩机制.岩石学报,15(2): 247—254.

赵一鸣,李大新,韩景仪,等,2008.内蒙古羊蹄子山—磨石山钛矿床锐钛矿、金红石和钛铁矿的矿物学特征.矿床地质,27(4): 466—473.

“Metamorphic Processes and Geodynamics”

英文专辑征稿通知

尊敬的各位同仁:

2018 年金秋九月是我国著名岩石学家游振东教授的 90 华诞.游振东教授 1952 年毕业于北京大学地质学系,1956 年起一直在中国地质大学(包括其前身原北京地质学院、武汉地质学院)从事岩石学的教学与科研工作,为我国变质岩石学学科的发展和人才培养做出了突出贡献,荣获李四光地球科学奖(教学奖)、原国家教委(现教育部前身)教学成果国家级一等奖和全国教育系统劳动模范称号.

游振东教授是我国变质地质学的奠基人之一.他在 20 世纪 80 年代即敏锐地注意到国际上变质作用研究开始从静态的变质相系向动态的变质作用过程(变质作用 PTt 轨迹)揭示相关构造演化性质的战略性转变,在东秦岭造山核部杂岩开展变质作用 $P-T-t$ 轨迹及其地球动力学成因的研究,取得了与当时国际同行媲美的研究成果.嗣后,游振东教授带领科研团队于 90 年代移师华中大别—苏鲁造山带,开展北大别麻粒岩、华中蓝片岩带和大别—苏鲁高压—超高压变质岩的变质作用 PTt 轨迹与地球动力学成因研究,揭示麻粒岩、高压—超高压变质岩的折返和造山带的隆升史,为认识大别—苏鲁造山带的大陆深俯冲成因做出了重要贡献.

游振东教授数十年的变质地质学科学研究历程是他追求前沿、不断创新的记录.他高尚的品德情操与大爱胸襟、严谨的治学精神和科研态度以及不断创新探索思维永远值得变质岩石学界年青人学习和传承.为继往开来,进一步推动我国变质岩研究进程,拟定在《*Journal of Earth Science*》“地球科学(英文版)”组织专辑.专辑主题暂拟定为“Metamorphic Processes and Geodynamics”.论文可以包括某一地区的具体研究成果,也可以对相关研究方向进展的综述,尤其欢迎相平衡模拟、地质温压计研究方法技术、洋壳深俯冲、陆壳深俯冲、超高温变质作用、弧—陆或陆—陆碰撞和太古代变质作用与构造演化等区域性变质作用和局域性的接触变质作用等研究进展和研究方向的综述.

该专辑计划在 2018 年 9 月底前出版.论文提交截止日期为 2018 年 6 月 15 日.真诚地邀请您在百忙之中为本专辑赐稿.

专辑客座编辑:陈能松、张泽明、Roger Mason