

文章编号: 1000-4734(2021)02-0139-11

重晶石的水热原位混合合成实验

王力^{1,2}, 周丽^{3,1*}, 张帅^{1,2}, 王春垚^{1,2}, 周文戈¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 重晶石 (BaSO_4) 是自然界常见的硫酸盐矿物, 它既可以作为矿石矿物供开采利用, 同时也是热液矿床常见的脉石矿物。开展重晶石的水热合成实验对于揭示其形成条件具有重要意义。目前重晶石的水热合成主要采用室温混合钡盐和硫酸盐溶液成核、后续加温生长的实验方法 (室温混合-高温熟化生长法)。为了更好地模拟重晶石的热液形成环境, 本文开展了高温原位混合钡盐和硫酸盐溶液 (高温原位混合法) 而合成重晶石的探索性实验, 并同室温混合实验进行对比研究。结果显示, 2 种不同方法合成的重晶石晶体大小不一样, 形貌截然不同。室温混合-高温熟化生长法合成的重晶石主要为近等轴的粒状晶体, 而高温原位混合法合成的重晶石为长短轴比很大的树枝状。室温混合-高温熟化生长形成的重晶石, 在室温成核阶段, 成核温度较低, 产生的晶格缺陷或空位少, 有利于沿晶体构型生长, 且在后续的高温熟化生长阶段, 由于已有大量晶核形成, 生长环境一直处于相对较低的过饱和度条件, 晶体生长较慢, 主要沿原有晶面生长, 不发生定向生长, 从而形成晶面发育良好的近等轴的粒状晶体; 而高温原位混合形成的重晶石, 高温下成核与生长近乎同时进行, 没有足够的时间产生完美晶核, 且晶核周围处于过饱和度相对于室温混合较高的环境, 晶体择优生长, 从而形成长短轴比很大的树枝状, 并且与海底热液喷口因流体混合作用而形成的树枝状重晶石的形貌特征很相似。实验结果表明树枝状可能是重晶石在高温流体混合条件下形成的重要形貌标型特征。

关键词: 重晶石; 高温原位混合; 水热合成; 标型特征

中图分类号: P579

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.170

第一作者: 王力, 男, 1994 年生, 硕士研究生, 研究方向为高温高压实验地球化学. E-mail: wangli@mail.gyig.ac.cn

Hydrothermal synthesis of barite using the *in-situ* high temperature mixing method

WANG Li^{1,2}, ZHOU Li^{3,1*}, ZHANG Shuai^{1,2}, WANG Chun-yao^{1,2}, ZHOU Wen-ge¹

(1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Barite (BaSO_4) is a common sulfate mineral in nature. It can be as an ore mineral for exploitation and utilization. It is also a common gangue mineral in hydrothermal deposits. Hydrothermal synthesis of barite is of great significance to reveal its forming conditions. At present, the hydrothermal synthesis of barite mainly adopts the experimental method of the first nucleation of barite in mixed barium salt and sulfate solution at room temperature and the subsequent growth of barite by heating (the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature). In order to make better simulation for the growth condition of barite at hydrothermal system, a novel barite synthesis method (the *in-situ* mixing at high temperature method) has been introduced in this paper to undertake

收稿日期: 2020-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 91962108; 41773058)

* 通讯作者, E-mail: zhouli_prc@hotmail.com

exploratory experiment of the barite synthesis by using the *in-situ* mixed barium salt and sulfate solution at high temperature and to compare with experimental results of the barite synthesis by using the mixed barium salt and sulfate solution at room temperature. The experimental results show that the size and morphologies of barite crystals synthesized by using the two different methods were completely different. The barite synthesized by using the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature is mainly near-equiaxed granular crystal. In contrast, the barite synthesized by using the method of *in-situ* growth at high temperature is dendritic crystal with large axial ratio. The barite synthesized by using the nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature method, due to the low nucleation temperature, has a few lattice defects or vacancies. It is conducive to the crystal growing along the crystal configuration. In the subsequent ripening growth stage at high temperature, due to the existence of a large number of formed crystal nuclei, the barite crystal is grown slowly and mainly along the original crystal growth direction rather than the preferred growth direction in the relatively less supersaturated solution to have formed the near-equiaxed granular crystal with well-developed faces. However, the barite formed by using the method of *in-situ* mixing of barium salt and sulfate solution at high temperature, due to its almost simultaneous nucleation and growth in a very short time at high temperature, has no produced perfect crystal nuclei. In addition, due to the crystal nuclei were surrounded by relatively high degree of supersaturated solution, the barite crystals had grown preferentially to have formed dendritic crystals with large axial ratios. These dendritic crystals are morphologically similar to the dendritic barite formed in the submarine hydrothermal vents due to the mixing of hydrothermal fluid and seawater. The experimental results show that the dendritic shape of barite crystal may be the important morphological typomorphic characteristics of barite grown under the high-temperature fluid-mixing condition.

Keywords: Barite; *in-situ* mixing at high temperature; hydrothermal synthesis; typomorphic characteristics

重晶石 (BaSO_4) 是常见的硫酸盐矿物,也是自然界中分布最广的含钡矿物。重晶石密度大,在相似矿物中很容易区分,它充填性良好、难溶于水和酸、无毒性、能吸收射线、化学性质和热力学性质稳定,是一种非常重要的非金属矿产资源^[1]。重晶石 90%用作石油、天然气钻井工程中的泥浆加重剂,10%用于制造各种钡的化工产品,如无水氯化钡、二水氯化钡等^[2]。重晶石也可用作填充物、增重剂或加重剂,用于油漆、塑料和橡胶等产品。在金属铸造工业中,重晶石是脱模化合物的一部分。由于重晶石可以有效阻挡 X 射线和伽玛射线的穿透,它被用作高密度混凝土的材料,用于医院、核电站和大学核研究设施的 X 射线装置周围的辐射防护,超纯重晶石可用作胃肠道 X 射线和 CT 检查的对比剂^[3]。

虽然全球重晶石资源丰富,但分布较为集中,主要集中在中国、印度、摩洛哥、美国、哈萨克斯坦等地^[4]。重晶石是我国优势矿产,2019 年储量位居全球第三^[3],并且品质高,后备资源充足^[5],主要分布于广西、福建、贵州、陕西、湖南、湖北等省^[4]。重晶石既可作为矿石矿物产出于重晶石矿床中,也可作为脉石矿物产出于各类矿床中^[6]。其中对于热液型重晶石,如湖南衡南谭子山重晶石矿床,其重晶石形成温度为 230~250 °C^[7],广西潘村、朋村等多个重晶石矿床中重晶石形成温度为 150~289 °C^[8],均属于中-低温成矿条件。

重晶石的形成方式有很多,主要有生物成因、岩浆成因和热液成因等^[9-10]。生物成因重晶石发生于海洋内部,源于硅质生物残骸的新鲜的二氧化硅表面吸附 Ba^{2+} 等阳离子,进入有机物腐烂分解产生硫酸盐富集的微环境中时,重晶石发生沉淀结晶^[11],或者是附着于有孔虫表面而沉淀结晶^[12]。在四川冕宁稀土矿床中发现了岩浆成因的重晶石^[9],在这个矿床中,重晶石先于块状石英、萤石或与它们同时形成,且都是岩浆在冷凝过程中随着温度压力降低而结晶出来的产物^[13]。大多数存在于地壳中的重晶石是通过 2 种流体的混合而形成的,一种是含有从硅酸盐矿物中滤出的钡,另一种是含有硫酸盐的浅层氧化流体,如海水^[14]。重晶石可以由含 Ba^{2+} 热液与富含 SO_4^{2-} 的海水直接混合沉淀^[15-16]。而有的重晶石是成矿热液通过裂隙上升与围岩反应形成^[17],也有重晶石是通过流体混合形成成矿热液,在构造作用力和地层稳压梯度的驱动下,上移至有利成矿的地层,随着温度和压力的降低而结晶、成矿^[18]。鉴于热液成因重晶石的广泛存在,特别是海底热液喷口形成的重晶石,因此开展重晶石的水热合成实验研究,对于探讨重晶石的特定形成条件具有重要意义。

目前, 重晶石水热合成实验, 主要采用材料合成领域使用的常温混合、加温条件下熟化生长的方法。常见的方法有直接沉淀法^[19]、络合法^[20-21]、微反应器法^[22-23]、微乳液法^[24-26]等等。有学者采用原位合成方法, 先将过硫酸钾溶液升温至 70 °C 获得含硫酸根水溶液, 再冷却至 45 °C 后, 将钡离子溶液按体积比 1:1 缓慢加入, 从而获取粒径分布均一、颗粒均匀分散性好的纳米硫酸钡粉体^[27]。这是一种基于水热合成法的方法, 它是将溶液升温至目标温度后, 在目标温度下进行混合以此来合成样品。也有学者使用水热合成法, 将室温下混合的含钡溶液和含硫酸根溶液加热至 90~150 °C 来合成重晶石^[21]。季宏丽等人发明了一种水热高温 (140~400 °C) 原位混合的合成方法, 用来合成一种压电陶瓷粉体^[28]。目前还没有重晶石的高温原位合成实验报道, 本文在此实验方法的基础上, 简化了实验装置, 采用内外套瓶的方式, 开展了 200 °C 下高温原位混合钡盐和硫酸盐溶液而合成重晶石的探索性实验, 特别是针对海底热液喷口因流体混合作用而形成的重晶石。选择 200 °C 作为目标温度, 既能代表大多数重晶石流体包裹体的形成温度, 又能方便实验操作。

1 实验方法

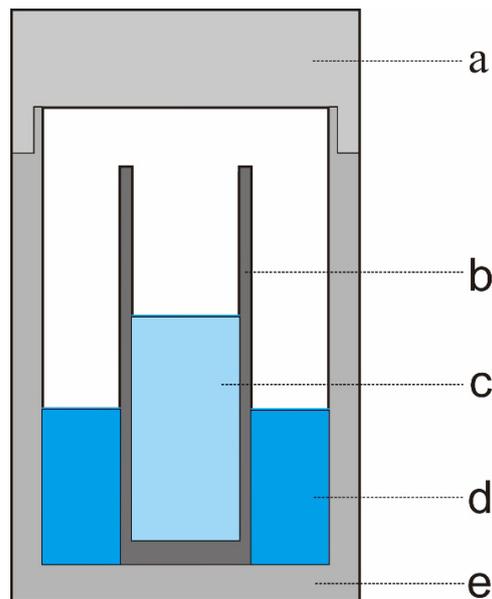
1.1 试剂和仪器

实验采用的试剂为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的二水氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.99% , metals basis) 和无水硫酸钠 (Na_2SO_4 , 99.99% , metals basis)。将上述试剂用超纯水配制成 0.5 mol/L 的溶液。

晶体形貌采用美国 FEI 公司生产的 Scios Dual Beam System (加速电压: 20 kV; 束流: 0.8 或 1.6 nA; 工作距离: 1.97~7.2 mm) 双束扫描电镜 (SEM) 进行观察。粒度分析使用光学显微镜进行观察和测量统计。重晶石晶体的鉴定采用荷兰帕纳科公司生产的帕纳科锐影 (Empyrean) 型粉晶 X 射线衍射仪 (工作电压: 40 kV; 工作电流: 40 mA) 进行粉晶 X 射线衍射 (XRD) 分析。

1.2 样品的制备与重晶石合成实验

根据实验需求, 对于高温原位混合实验, 各取 3.5 mL 配制好的 BaCl_2 溶液和 Na_2SO_4 溶液分别置于内衬聚四氟乙烯内瓶与外瓶 (图 1) 中, 密封后放入高压反应釜中。将装有实验样品的高压反应釜放入预热的高温炉中加热, 待温度升到实验设定的目标温度 (200 °C) 后, 保温 1 h。之后通过转动外部炉体, 保证每次转动炉体速率一致, 使得高压反应釜中内外瓶中溶液在高温下原位混合, 再分别保温 1 h、3 h、5 h、12 h、3 天和 7 天, 保温结束后, 切断电源停止加热, 淬火冷却。对于室温混合、高温生长实验, 分别取 3.5 mL BaCl_2 溶液和 Na_2SO_4 溶液置于内衬聚四氟乙烯瓶中混合, 待其产生乳白色沉淀后, 搅拌均匀, 放入高压反应釜中。同样将装有实验样品的高压反应釜放入预热的高温炉中加热, 待温度升到实验设定的目标温度 (200 °C) 后分别保温 1 h、3 h、5 h、12 h、3 d 和 7 d, 保温结束后, 切断电源停止加热, 淬火冷却。2 种合成方法的每组实验都进行重复性实验, 避免实验结果的偶然性。



a. 聚四氟乙烯瓶盖; b. 聚四氟乙烯内瓶; c. 氯化钡溶液; d. 硫酸钠溶液; e. 聚四氟乙烯外瓶。

图 1 聚四氟乙烯瓶示意图

Fig. 1. Schematic diagram for the Teflon bottle.

水热合成实验结束后,将所得实验产物倒入离心管中,离心取得沉淀物,并用去离子水以及无水乙醇交替洗涤离心获得的沉淀物 3 次,得到白色沉淀物。将此白色沉淀物置于 60 °C 烘箱中烘干,获得白色粉末,后续用 SEM 和 XRD 对合成样品进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

对 2 种不同合成方法所获取的样品进行了 XRD 分析,图 2 为合成重晶石样品的代表性 XRD 图谱。由图 2 可知,2 种实验方法获得的产物的 XRD 衍射谱彼此一致,并且与标准的斜方晶系的重晶石矿物的衍射峰完全一致(空间群: $Pnma$, JCPDS No. 24-1035)。这说明,虽实验方法不同,但实验都合成了重晶石,并且合成的重晶石都无其他杂质且已洗涤干净,在后续作 SEM 分析时无其他结晶矿物干扰。

2.2 室温混合-高温熟化生长合成重晶石

图 3 是室温混合-高温熟化生长合成重晶石的 SEM 图像。随着高温生长环境的持续延长,重晶石由它形晶体向自形晶体转变,粒度逐渐增大。当反应时间为 1 h 时

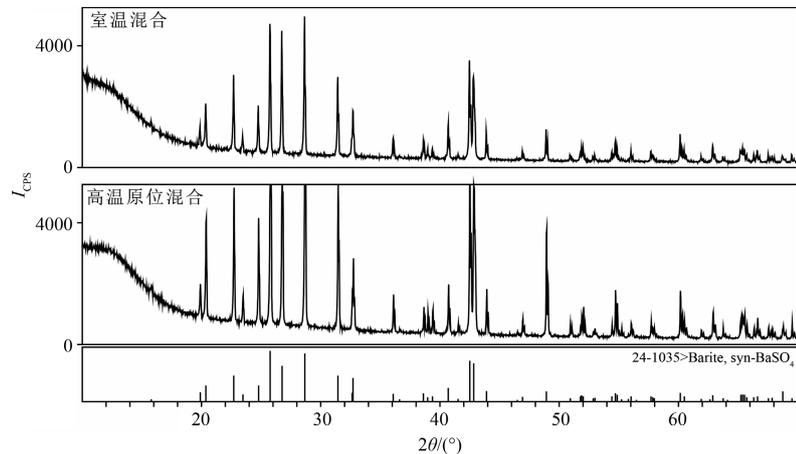
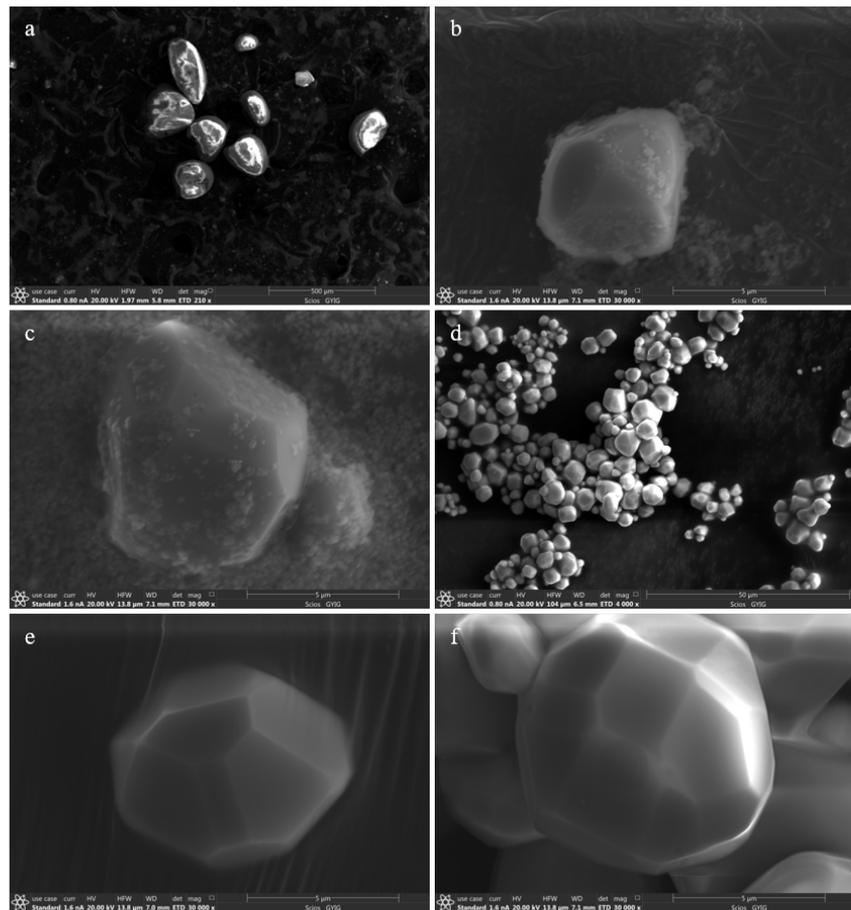


图 2 室温混合-高温熟化生长法和高温原位混合法合成的重晶石样品及标准重晶石(JCPDS No.24-1035) XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns for barite samples synthesized by using the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature and the method of *in-situ* growth at high temperature, along with the pattern of standard barite (JCPDS No.24-1035).



a. 1 h; b. 3 h; c. 5 h; d. 12 h; e. 3 d; f. 7 d.

图 3 扫描电镜下室温混合-高温熟化生长法合成不同生长时间的重晶石的形貌
Fig. 3. SEM morphological images for barites grown in different time periods using the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature.

(图 3a), 形成的重晶石主要是微晶, 没有特别的形态, 不发育晶面, 易团聚成近椭球状的较大颗粒; 当反应时间为 3 h 时 (图 3b), 形成的重晶石同样大部分为细小的微晶, 没有具体形态, 一些较大颗粒已经初步形成晶面; 当反应时间为 5 h 时 (图 3c), 同样大部分为微晶, 颗粒分布均匀, 较 1 h、3 h 已生长的颗粒相对较大, 也可以看到晶面逐渐生长; 当反应时间为 12 h 时 (图 3d), 形成的重晶石同样存在微型晶体, 但是大部分重晶石颗粒晶面发育, 呈钻石型, 自形程度很好且分布较均匀; 当反应时间为 3 d 时 (图 3e), 形成的重晶石以晶面发育的晶体为主, 可观察到多个晶面, 自形程度良好, 微晶重晶石变少; 反应时间为 7 d (图 3f) 形成的重晶石不仅晶面发育且自形程度非常良好, 颗粒大小较反应时间为 3 d 形成的重晶石略大。

实验结果表明, 室温下混合高温生长合成的重晶石的形态主要为接近等轴的粒状晶体。对合成样品处理后通过显微镜观察拍照, 并在同一视域下根据比例尺进行了测量统计及计算 (表 1)。所有测量均随机进行且测量了同一显微图片内所能观察到的所有颗粒的长径 (该实验所合成样品颗粒长短径之比接近 1, 相差不超过 $1 \mu\text{m}$)。需要说明的是, 由于保温 1~5 h 所合成重晶石中存在很多重晶石微晶, 粒度较小, 在显微镜下无法进行统计, 故只统计了可观察的颗粒, 而保温 12 h 至 7 d 合成的重晶石则统计了所有的颗粒。

根据统计结果, 绘制了粒度随时间变化的折线图 (图 4) 和粒度分布柱状图及 PP 图 (图 5)。由图 4 可知, 不论样品中是否存在纳米级微晶, 实验所合成重晶石粒径平均值随保温时间的增加而不断增大。合成的重晶石粒径统计分为

存在微晶和不存在微晶 2 个部分, 方差与标准差随保温时间的增加而不断增大, 说明粒径分布越来越宽, 但是根据现有的实验数据推测, 最终会稳定在一个范围内 (方差 28 ± 1 ; 标准差 5.3 ± 1)。基于统计量的拟合优度检验方法有很多 (如卡方检验、Kolmogorov Smirnov D 检验等)^[29], 但是图形法更加直观、简单、优良。用图形法对正态性检验的方式一般有 QQ 图和 PP 图, PP 图是一种更直观且具有很好解释性的检验工具^[30]。无论是从柱状图还是正态 PP 图来看, 室温成核-高温熟化生长法合成的重晶石的粒径分布随着保温时间的延长越来越趋于正态分布, 最终呈正态分布或近似正态分布, 室温成

表 1 室温混合-高温熟化生长合成重晶石粒度统计表

Table 1. Statistical table of particle sizes for synthetic barites synthesized by using the method of mixing at room temperature and growth at high temperature

时间	中数/ μm	平均值/ μm	方差	标准差	最大值/ μm	最小值/ μm	统计数
1 h	3.72	3.83	2.04	1.43	8.61	0.98	149
3 h	4.02	4.80	6.90	2.60	11.12	1.69	210
5 h	6.40	7.64	20.52	4.53	23.18	1.60	463
12 h	8.20	8.24	9.90	3.15	18.63	1.82	345
3 d	10.62	11.27	28.11	5.30	26.37	2.38	347
7 d	14.08	14.30	28.27	5.32	27.01	3.10	265

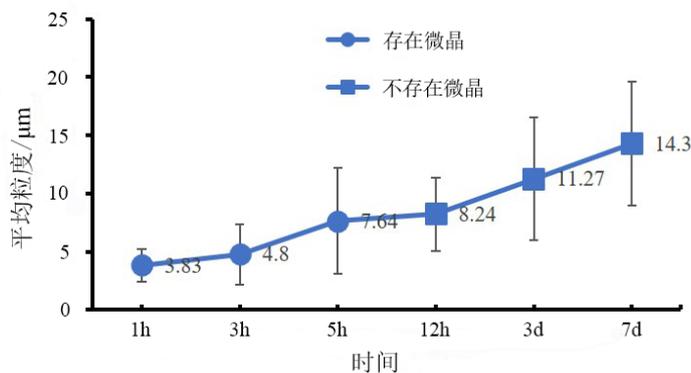


图 4 室温混合-高温熟化生长法合成重晶石样品的粒径随时间变化的折线图

Fig. 4. Diagram for particle sizes vs. growth times of synthetic barites synthesized by using the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature.

核-高温熟化生长法合成的重晶石, 在生长过程中, 因为物质的总量是固定的, 但平均粒度不断增加, 是因为小颗粒不断溶解, 使得大颗粒不断获得物质补给而发育生长, 当粒径达到一定尺寸时, 获得物质的能力可能有所下降, 溶液中的物质优先提供于暂时还没达到该尺寸的重晶石颗粒, 使得体系内的所有重晶石颗粒按正态分布的规律生长。

2.3 高温原位混合对重晶石生长的影响

高温原位混合即让 2 种溶液在高温下进行混合, 实验中通过转动外部炉体让装有不同溶液的内瓶和外瓶倾倒, 以实现高温下的溶液原位混合。结果显示, 所合成的重晶石和室温混合的重晶石形貌完全不一样, 主要呈棒状、树枝状。高温原位混合合成的重晶石反应时间为 1 h(图 6a)时,

主要呈长柱、短柱状、树枝状, 同时存在很多絮状等不定型颗粒。反应时间为 3 h(图 6b)时, 主要呈柱状、树枝状, 不定型的颗粒有了立体形态; 反应时间为 5 h(图 6c)时, 主要呈柱状、树枝状, 不定型的颗粒逐渐变少; 反应时间为 12 h(图 6d)时, 主要呈柱状、树枝状, 并且柱状颗粒自形程度明显变好; 反应时间为 3 d(图 6e)时, 主要呈柱状、树枝状, 在某些柱体端点处可观察到晶面; 反应时间为 7 d(图 6f)时, 主要成柱状、树枝状, 自形程度很高, 边界清晰。不论反应时间多久, 高温原位混合主要是呈柱状、树枝状, 大部分都是沿着一个长柱的长边而生长出来, 呈树枝状。高温原位混合合成的重晶石颗粒长短不一, 长轴约 7~80 μm , 长短轴比都很大, 在时间尺度下, 长轴的变化不明显, 枝晶错综复杂, 在显微镜下难以进行粒度统计, 故未做粒度分析。

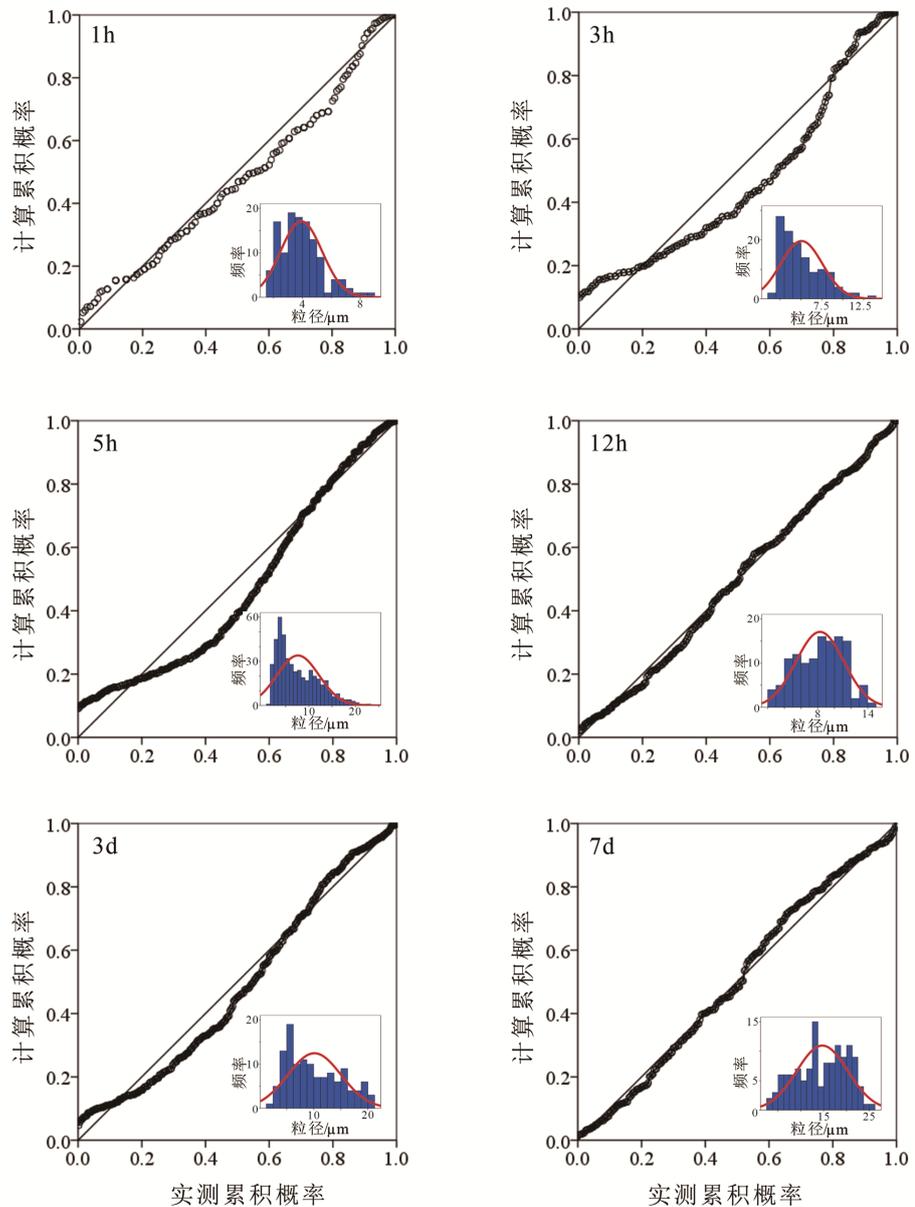
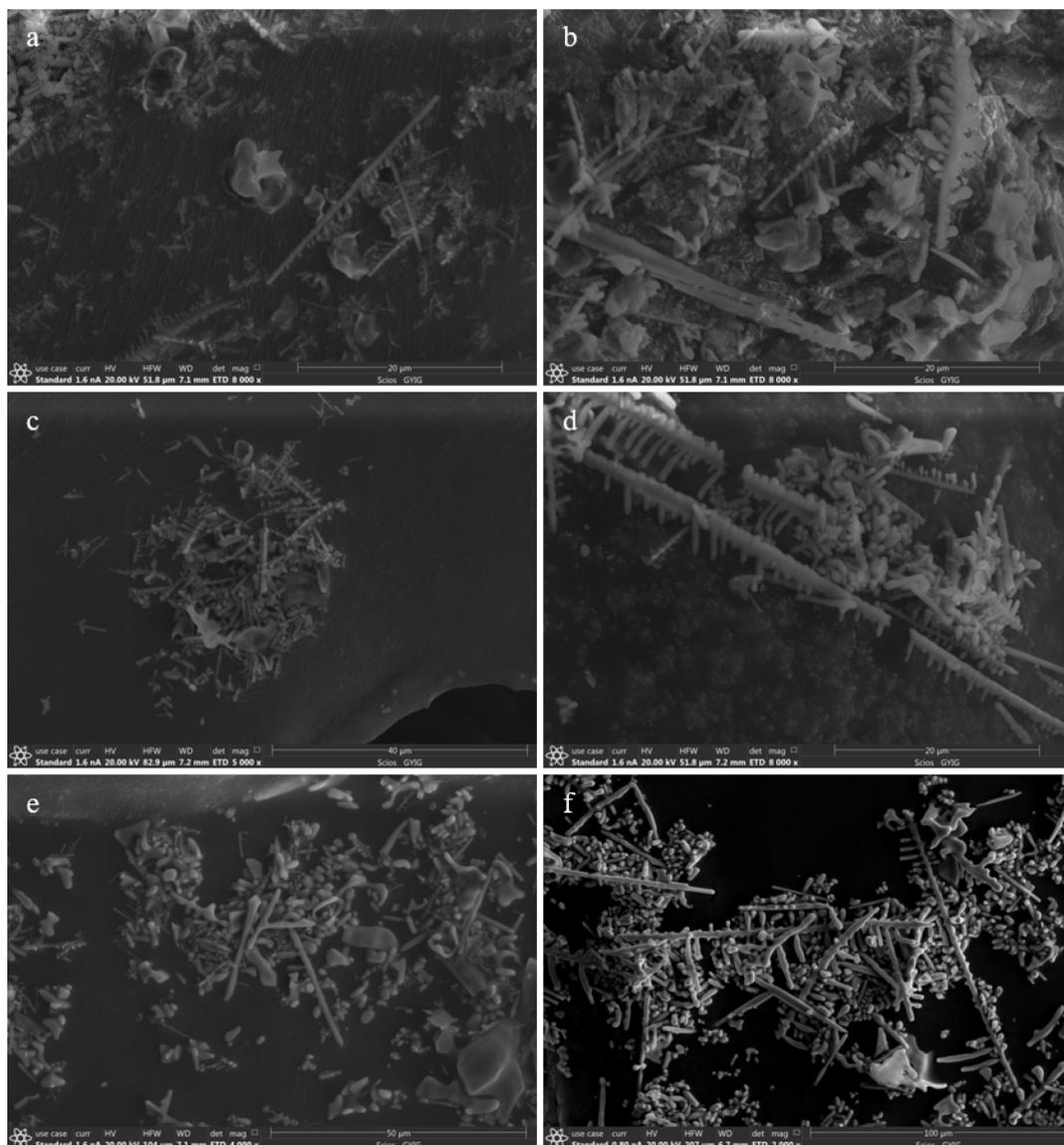


图 5 室温混合-高温熟化生长法合成重晶石样品的重晶石粒径分布柱状图及 PP 图
Fig. 5. Histograms and PP diagrams of the distribution of particle sizes for barite crystals synthesized by using the method of nucleation at room temperature and ripening growth at high temperature.



a. 1 h; b. 3 h; c. 5 h; d. 12 h; e. 3 d; f. 7 d

图 6 高温原位混合合成重晶石

Fig. 6. Images showing the barites synthesized by using the method of in-situ mixing of barium salt and sulfate solution at high temperature.

2.4 重晶石的生长机制

晶核的形成是晶体生长的第一步, 只有当局部的浓度高于临界饱和浓度时成核才发生。晶核形成后, 将进一步生长, 形成形态多样的晶体。扩散控制机理、成核控制机理、位错控制机理和综合控制机理^[31]是现在比较公认的几种解释晶体形貌生长的经典理论。扩散控制机理是溶质必须从过饱和溶液中运送到晶体表面, 并按照晶体结构排列生长。Meakin 和 Sander 提出的一种由扩散控制的凝聚模型, 即扩散限制聚集 (Diffusion-Limited Aggregation) 模型, 这种模型可以产生复杂的随机树突状结构^[32-33]。其核心思想是晶体生长主要是由扩散过程限制的, 在生长区域中, 四周的生长点向中心扩散并“黏附”到生长中心, 凡是能扩散到晶核的粒子均能连续生长, 从而形成枝杈状外延^[34]。在晶体生长过程中, 成核控制远不如扩散控制那么常见, 但对于很小的晶体, 可能不存在位错或其它缺陷, 生长是由分子或离子一层一层地沉积而得以实现, 各层均由离子、分子或低聚合度的基团沉积所成的“排”所组成^[31]。在合成实验中常出现 ($hk0$) 晶面的颗粒。这种形态颗粒的生长一般介于扩散控制的树枝状生长和成核

控制的完美菱形生长之间^[35]。位错控制机理：晶体表面产生螺旋错位的露头，从而产生了一个生长螺旋线，这种缺陷造成的台阶边缘极容易捕获分子，使晶体发生螺旋生长^[36-37]。晶体生长是一个复杂的过程，特别是溶液中的晶体生长，一般情况下，控制晶体生长的因素并不单一，常常多种因素综合控制晶体生长，即为综合控制机理。除此之外，还有描述晶体由微观到宏观的生长理论如奥氏熟化、定向附着生长等。

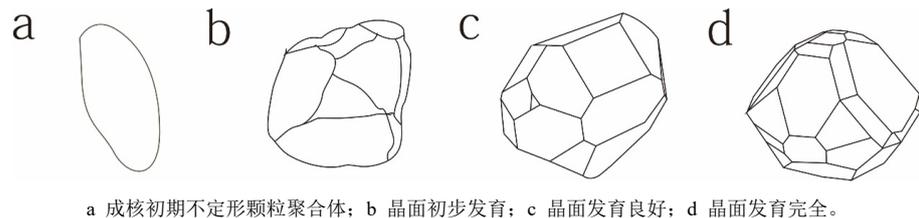
重晶石的生长形态是多种多样的^[38]。室温混合、高温生长合成重晶石实验和高温原位混合合成重晶石实验显示 2 种条件下合成的重晶石微观形态明显不同。室温混合、高温生长合成的重晶石主要为近等轴的粒状晶体，主要显示出传统的成核特征，形成的晶体颗粒单独、分散存在；而高温原位混合合成的重晶石为树枝状、棒状晶体，主要显示出扩散控制的生长特征，形成枝晶。据此，室温混合、高温生长合成的重晶石和高温原位混合合成的重晶石的生长机制可分别解释如下。

室温混合、高温生长合成的重晶石，在室温混合时，初始状态稳定，就随机形成了有限的纳米晶核，部分纳米晶核团聚在一起形成一个较大的没有形状或者是不定形的颗粒（图 7a），随着纳米晶核在高温条件下进一步

的生长发育，纳米晶核逐渐长大，或者纳米晶核团内的颗粒边界逐渐模糊，初步发育晶面（图 7b），然后各个晶面不断向规则晶形发育（图 7c）且晶面发育越来越多（图 7d），最终形成晶面发育的晶体。此外，生长缓慢的微观晶面会随着时间的推移而融合^[39]，图 1f 中的重晶石颗粒晶面已有融合趋势。

高温原位混合合成的重晶石，起初为短棒状（图 8a），随着生长的进行，一方面沿柱体长轴方向生长，另一方面由于局部浓度过高，会产生结块点，晶体生长过程中结块点通常又

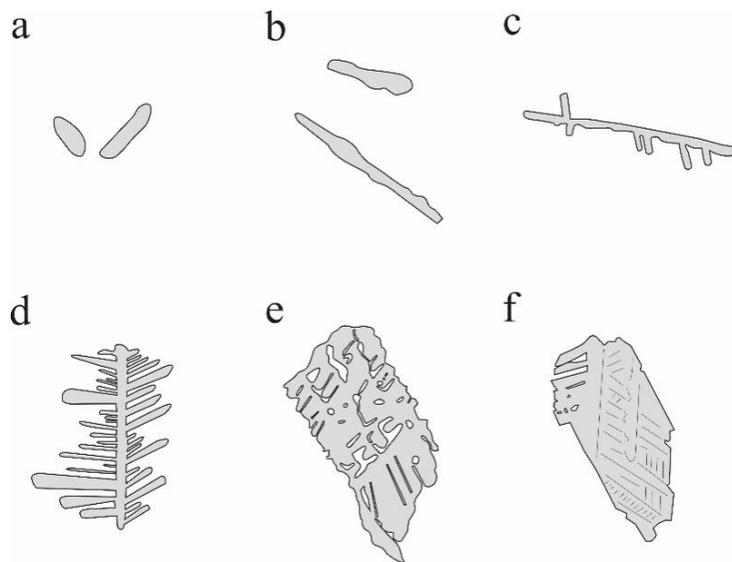
发生在晶体平整端^[40]，棒状重晶石柱体边缘开始隆起小包（图 8b），创造出了新的生长前缘，发生过度生长，纳米晶不断在隆起小包处聚集生长，侧面逐渐发育树枝（图 8c）。像树的生长方式一样，在树



a 成核初期不定形颗粒聚集体；b 晶面初步发育；c 晶面发育良好；d 晶面发育完全。

图 7 室温混合-高温熟化生长的重晶石生长演变图

Fig. 7. Illustrations for the morphology evolution of barites synthesized using the method of mixing at room temperature and growth at high temperature.



a: 晶体初步形成短棒状或短柱状颗粒；b: 短柱状、棒状颗粒择优生长，长轴边隆起小包；c: 发育细小枝干；d: 枝干发育；e: 枝干上进而发育树枝，与其他枝干通过“桥”连接在一起；f: 连成片状或板状。

图 8 重晶石树枝式生长演变图

Fig. 8. Illustrations for the growth evolution of dendritic barites.

枝上的某一点又发生过度生长(图8d),然后树枝与树枝间会生成一些“桥”来连接,生长在一起(图8e),最终发育成片状、板状(图8f)。这些过度生长都可归因于缺陷点的存在^[38],在这些缺陷点处即隆起小包处,晶体晶格被扰动,新的层或块以不同方向生长发育。生长初期是由扩散控制生长,生长出棒状或树枝状的形态时,成核过程完成,后续生长由成核生长控制,纳米体围绕枝晶,逐渐充填空隙,当晶体生长到一定程度时,会发生位错或者螺旋控制生长,让晶体进一步自形和长大。也有可能发生的是奥氏熟化过程,小颗粒的部分原子能量较高,溶解于溶液中,使小颗粒逐渐溶解,使得溶液中自由原子达到过饱和状态时,他们具有凝聚到大颗粒表面的趋势,使得小颗粒不断溶解,大颗粒不断增大,经过足够长的时间后,大颗粒会发育成较为完整的晶型(球状、片状、板状)。

室温混合-高温熟化生长法合成的重晶石主要由成核控制生长,形成近等轴的粒状晶体;高温原位混合合成的重晶石主要由扩散控制生长,而形成板状、棒状和树枝状晶体。这可能是由于外部因素导致的。水热条件下影响晶体生长的外部因素主要有温度、充填度、浓度、pH和杂质成分的影响^[41]。2种方法合成的重晶石其生长温度、充填度、pH完全一致,初始溶液使用同一批次配制溶液,由图2已证实合成的重晶石并无其他杂质影响。室温成核-高温熟化生长法合成的重晶石在室温下观察到乳白色的沉淀,已经涉及到了熟化生长的过程,类似于直接沉淀法合成的硫酸钡纳米粉末,在室温下其熟化生长缓慢,而加温过程中的熟化生长过程难以避免,除去从成核到升温至目标温度之间的熟化过程,它和高温原位混合合成的重晶石最根本的区别是成核环境的不同。高温下环境体系产生热对流,温度局部微弱的不均一,造成局部浓度不同,造成非均匀成核。而室温下,成核相对均匀。由此引起成核密度不同,这可能是导致后期生长过程中重晶石形貌不同的原因之一。

从成核环境角度来看,高温原位混合时,成核时环境温度较高,流体状态不稳定,原子热振动强烈,能够获得足够高的能量,容易克服晶体构型的约束,迁移到新的位置,晶核常常形成比较多的空位或缺陷,这时晶体择优生长,形成棒状、树枝状晶体,而难以形成近等轴晶体。室温混合-高温熟化生长法合成的重晶石成核时环境温度较低,流体状态稳定,原子热振动比较弱,不易发生迁移,晶核难以形成空位或缺陷,这是晶体主要沿晶体构型生长,形成近等轴晶体颗粒。

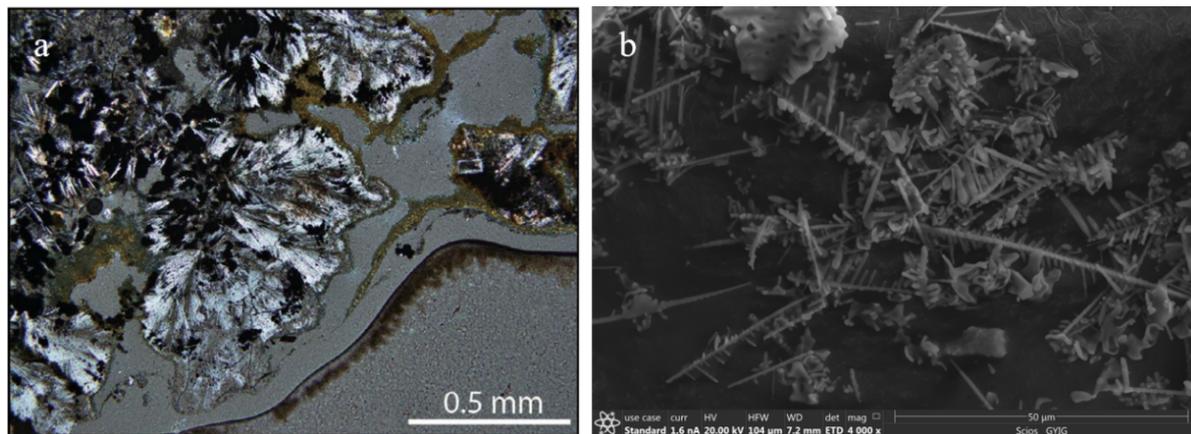
从过饱和度角度来看,重晶石的沉淀是溶液中 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度超过了重晶石的溶度积^[6]。Li等人提出重晶石的不同形貌源于不同过饱和度下成核和生长的竞争^[42]。高温原位混合合成重晶石,在沉淀过程中,早期成核的重晶石同时处于生长阶段,没有足够的时间产生完美晶核,晶核周围环境中过饱和度相对于室温混合较高。高饱和度流体中溶质原子的符合扩散限制聚集模型聚(DLA),树枝状晶体发育^[16]。室温混合-高温熟化生长法合成的重晶石在沉淀过程中,由于室温下已经混合,产生了大量晶核,有足够的时间成核,在高温下,生长环境一直处于一个较低的过饱和度状态下,这时晶体生长主要由表面沉淀机制控制^[43],晶体生长较慢,主要沿原有晶型发育的晶面生长,不发生定向生长,从而形成晶面发育良好的晶体。

2.5 地质应用

在海底热液喷口的形成和演化过程中,常伴随重晶石的沉淀^[16]。在海底,深部的岩浆活动产生的热量驱动了海水循环沿着火山活动的大洋中脊、岛弧和弧后盆地穿过洋地^[16, 44]。当流体循环时,它们被加热,并与围岩发生反应。热液烟囱和土丘在海底高温的地方形成,热液集中排出,热液流体与周围的海水混合驱动了矿物沉淀^[16, 45]。这个以多孔的烟囱外墙包含一个典型的低温矿物系列(闪锌矿、重晶石、无定型二氧化硅等),这是由于热液流体冷却或者与海水高度混合而成^[45-46]。热液喷口形成的主要矿物有硫化物(如黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿)和硫酸盐(如重晶石和硬石膏),以及无定型二氧化硅^[47]。重晶石的沉淀是由热液流体中的 Ba^{2+} 和富 SO_4^{2-} 的海水混合而成^[6]。

文献报道在 Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge 热液喷口形成的重晶石形态多样,在喷口外壁与海水接触的地方形成有针状、树枝状的重晶石^[16],与本文高温原位混合合成的重晶石形貌很相似(如

图 9 所示), 但与室温混合-高温熟化生长形成的近等轴的粒状重晶石完全不同。图 9a 该热液喷口树枝状重晶石的正交偏光镜下照片, 矿物多呈集合体形态, 部分单晶能够看出树枝状、针状形态, 图 9b 是本文实验高温原位合成重晶石的扫描电镜照片, 明显呈现树枝状形貌, 单颗粒都具有较大的轴径比。并且针对热液喷口重晶石所含流体包裹体的显微测温结果显示^[16], 经压力校正的包裹体形成温度为 180~240 °C, 与本文实验温度也相近。因此本文实验结果显示, 树枝状可能是重晶石在高温流体混合条件下形成的重要形貌标型特征。



a. 天然树枝状重晶石; b. 合成树枝状重晶石

图 9 高温原位混合合成的树枝状重晶石扫描电镜照片与 Endeavour Segment 热液喷口天然树枝状重晶石显微镜照片^[16]

Fig. 9. SEM images for dendritic barites synthesized by using the method of mixing *in situ* at high temperature and of barites deposited in the Endeavour Segment hydrothermal vent.

3 结 论

室温混合-高温熟化生长和高温原位混合生长合成的重晶石, 其颗粒大小不一样, 形貌截然不同。室温混合、高温生长合成的重晶石晶体随生长时间增加, 自形程度越来越好, 呈近等轴的粒状晶体。高温原位混合合成的重晶石晶体随生长时间增加, 自形程度也越来越好, 但呈长短轴比很大的树枝状, 并且与海底热液喷口形成的天然重晶石的形貌相一致, 表明树枝状可能是重晶石在高温流体混合条件下生长的重要形貌标型特征。

重晶石生长取决于成核时初始的物理化学环境。室温混合-高温熟化生长实验成核时环境温度低、且周围流体状态稳定时, 其形成晶体更趋向于向完美晶体发展, 晶面发育完全; 高温原位混合实验成核时环境温度高、周围流体状态不稳定时, 其生长主要依赖于不稳定的流体环境造成的局部浓度不一, 使得晶格被扰动而发生的过度生长, 一般成树枝式生长。此外, 两者合成形貌的不同更多的可能是在局部不同过饱和度的溶液中, 晶体成核与生长的竞争。

参 考 文 献:

- [1] 张世洋, 张艳, 于汶加, 等. 中国重晶石供需形势及出口前景[J]. 中国矿业, 2014, 23(10): 17-20, 24.
- [2] 汤继新, 陈圣新. 我国重晶石矿产资源及开发利用[J]. 中国地质, 1989(6): 24-25.
- [3] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2019: 200 [EB/OL]. <https://doi.org/10.3133/70202434>.
- [4] 张福良, 卢晓亚. 我国重晶石资源开发利用现状及建议[J]. 现代矿业, 2017, 33(9): 1-4.
- [5] 袁建国, 屈云燕, 柳霞丽, 等. 中国重晶石资源现状及供需形势[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 1-4, 6.
- [6] Blount C W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300 degrees C and 1400 bars[J]. American Mineralogist, 1977, 62(9/10): 942-957.
- [7] 刘晓敏, 杨亮. 湖南谭子山探山岭矿段铜、重晶石矿成矿地质条件分析[J]. 地球, 2016, 3: 88-89.
- [8] 汤继新. 广西重晶石矿床地质特征及其成因探讨. 南方国土资源, 1990(4): 55-62.
- [9] 牛贺才, 陈繁荣, 林茂青. 岩浆成因重晶石、萤石的稀土元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 1996, 16(4): 382-388.

- [10] 周锡强, 遇昊, 黄泰誉, 等. 重晶石沉积类型及成因评述——兼论扬子地区下寒武统重晶石的富集机制[J]. 沉积学报, 2016, 34(6): 1044-1056.
- [11] Bishop J K B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter[J]. Nature, 1988, 332(6162): 341-343.
- [12] Bertram M A, Cowen J P. Morphological and compositional evidence for biotic precipitation of marine barite[J]. Journal of Marine Research, 1997, 55(3): 577-593.
- [13] 牛贺才, 林传仙. 论四川冕宁稀土矿床的成因[J]. 矿床地质, 1994(4): 345-353.
- [14] Hanor J S. Barite-Celestine Geochemistry and Environments of Formation[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2000, 40(1): 193-275.
- [15] 涂怀奎. 陕、甘、川邻区不同类型重晶石成矿条件与成因机理的讨论[J]. 化工矿产地质, 1998(4): 26-31.
- [16] Jamieson J, Hannington M D, Tivey M K, et al. Precipitation and growth of barite within hydrothermal vent deposits from the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 173: 64-85.
- [17] 金之钧, 朱东亚, 胡文瑄, 等. 塔里木盆地热液活动地质地球化学特征及其对储层影响[J]. 地质学报, 2006(2): 245-253, 314.
- [18] 邹灏, 徐旃章, 张寿庭, 等. 重庆彭水火山垭重晶石-萤石矿床控矿因素与成因[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2013, 40(1): 89-96.
- [19] 曲超, 刘进荣, 李彩虹, 等. 化学沉淀法制备硫酸钡超细粉体[J]. 机械工程材料, 2009, 33(1): 14-16.
- [20] Zhang M, Zhang B, Li X H, et al. Synthesis and surface properties of submicron barium sulfate particles[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(1): 24-29.
- [21] Uchida M, Sue A, Yoshioka T, et al. Hydrothermal synthesis of needle-like barium sulfate using a barium(II)-EDTA chelate precursor and sulfate ions[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(15): 1373-1374.
- [22] 赵华, 刘洪杰, 朱建伟, 等. 微反应器制备纳米硫酸钡研究[J]. 无机盐工业, 2008(1): 29-31.
- [23] 焦其帅, 黄永茂, 王贵珍, 等. 球形亚微米级硫酸钡的制备研究[J]. 产业与科技论坛, 2015, 14(3): 59-60.
- [24] 王敏, 王玉军, 郭霖, 等. 用油包水型微乳液法制备超细硫酸钡颗粒[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2002(12): 1594-1597.
- [25] Hopwood J D, Mann S. Synthesis of Barium Sulfate Nanoparticles and Nanofilaments in Reverse Micelles and Microemulsions[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(8): 1819-1828.
- [26] Ramaswamy V, Vimalathithan R, Ponnusamy V. Synthesis and characterization of BaSO₄ nano particles using micro emulsion technique[J]. Advances in Applied Science Research, 2010. 1(3): 197-204.
- [27] 程亚军, 方超, 肖颖, 等. 一种纳米硫酸钡粉体的原位可控合成方法[P]. 中国专利: CN201210362670. 9, 2013-01-09.
- [28] 季宏丽, 朱仁强, 朱孔军, 等. 一种压电陶瓷粉体的水热高温混合合成方法[P]. 中国专利: CN200910031767. X, 2009-07-09.
- [29] 杨振海, 程维虎, 张军舰. 拟合优度检验[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [30] 武东. ARCH 类模型在应用中的比较分析[D]. 上海: 上海师范大学, 2004.
- [31] 李武, 高世扬. 晶体生长机理[J]. 盐湖研究, 1994(3): 76-80.
- [32] Paul M. Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation[J]. Physical Review Letters, 1983, 51(13): 1119-1122.
- [33] Sander L M. Diffusion-limited aggregation: A kinetic critical phenomenon?[J]. Contemporary Physics, 2000, 41(4): 203-218.
- [34] 黄琼, 赵珊茸. 枝晶研究的发展现状[J]. 人工晶体学报, 2002(5): 486-489.
- [35] Archibald D D, Gaber B P, Hopwood J D, et al. Atomic force microscopy of synthetic barite microcrystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 172(1/2): 231-248.
- [36] Chernov A A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1993, 26: 121-151.
- [37] 冯世宏, 贾太轩, 杜慧玲, 等. 晶体生长机理的研究进展[J]. 有色矿冶, 2004(5): 48-50.
- [38] Judat B, Kind M. Morphology and internal structure of barium sulfate-derivation of a new growth mechanism[J]. Journal of colloid & interface science, 2004, 269(2): 341-353.
- [39] Frank F C. On the Kinematic Theory of Crystal Growth and Dissolution Processes, II[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1972, 77(1/2/3/4/5/6): 84-92.
- [40] Angerhöfer M. Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat[D]. München: TU München, 1994.
- [41] 王立明, 韦志仁, 吴峰, 等. 水热条件下影响晶体生长的因素[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2002(4): 345-350.
- [42] Li S, Xu J, Luo G. Control of crystal morphology through supersaturation ratio and mixing conditions[J]. Journal of Crystal Growth. 2007, 304(1): 219-224.
- [43] Shikazono N. Precipitation mechanisms of barite in sulfate-sulfide deposits in back-arc basins[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(10): 2203-2213.
- [44] Baker E, German C Elderfield H. Hydrothermal plumes over spreading center axes: global distribution and geological inferences[J]. Geophys Monogr, 1995, 91: 47-71.
- [45] Hannington M, Jonasson I, Herzig. and Petersen S. Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges[J]. Geophys Monogr, 1995, 11: 115-157.
- [46] Tivey M K, Stakes D S, Cook T L, Hannington M D and Petersen S A. Model for growth of steep-sided vent structures on the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge: results of a petrologic and geochemical study[J]. J Geophys Res Solid Earth, 1999, 104: 22859-22883.
- [47] Damm V K L. Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys[J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 1990, 18(1): 173-204.