

我国西北地区不同类型纤蛇纹石 石棉的电镜研究

万 朴 彭同江

(四川建筑材料工业学院)

刘 维

(中国科学院物理研究所)

主题词: 纤蛇纹石; 温石棉; 电镜研究; 西北地区

提 要: 作者对西北地区不同类型温石棉矿床的石棉进行了扫描电镜和高分辨率透射电镜研究, 拍摄到清晰的晶格象和电子显微象, 发现茫崖型和小八宝型的温石棉纤维的晶格条纹、晶格缺陷及纤维形貌有明显差异。这种差异与成棉地质条件和温度有关。

我国温石棉矿床主要集中在西部地区, 尤其是西北地区。Yada已对纤蛇纹石石棉的晶格象作过详细研究^[1], 张冠英^[2]、朱自尊^[3]、江绍英^[4]先后对西北地区一些矿区的纤蛇纹石石棉进行过不同程度的矿物学研究。但是, 尚未见到有关西北地区不同矿床类型所产纤蛇纹石石棉的系统对比性的电镜研究报导。而这种研究对深入了解不同矿床类型所产石棉在物性上的差异机制是十分重要的。

一、样品及实验条件

西北地区纤蛇纹石石棉矿床有三种亚类型^[5], 作者对分属三个亚类型的五个典型温石棉矿床中7个有代表性的样品进行了化学分析、X射线分析后, 作了电镜研究。为便于对比, 也对采自加拿大魁北克黑湖石棉矿的石棉样品 BL-1作了分析研究。各样品的分析数据见表1。

扫描电镜研究: 用日立S-530型扫描电镜对5个产地不同的样品(含BL-1)进行了研究, 加速电压为25kV。原始样品首先在双目镜下选纯, 用不锈钢剪刀将石棉纤维剪为1—2mm长, 取10mg放入试管中, 加10ml无水乙醇, 在超声波震荡器上分散1.5小时, 取分散好的纤维浆液滴在样品架上晾干, 然后镀膜, 上机观察。

透射电镜研究: 是在日本JEM-100CX和JEM-200CX型高分辨率透射电镜下进行的, 实验条件: 加速电压分别为80kV和200kV, 放大倍数为 $n \times 10^4 - n \times 10^5$ 。共8个样品(含BL-1)。其中, X₈₆-27、X₈₈-1、A₈₈-2、M₈₈-12及BL-1在200kV下, 用对称照明方法拍摄到了石棉纤维纵向晶格象。为使纤维束分散, 获得单纤维, 笔者采用石棉制样的通常方法, 即先将纤维束切短, 轻轻研压, 使纤维相互散开后, 用酒精制成悬浮液, 滴在铜网上观察研究。

二、电子显微形貌特征

各样品的石棉纤维均呈管状形态, 纤维生长方式有套管状(照片1)、卷层生长(照片2)

表1 样品产出及分析研究情况一览表

Table 1 List of specimens and their analyses

样号	产地	矿床类型	成棉温度 (℃)	化 学 成 分 分 析											晶胞参数平均值(Å)				电镜分析 方 法			
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	H ₂ O ⁺	总计	a ₀		b ₀	c ₀	β(°)
X ₈₅ -27	小八宝	板间带中的简单型矿床	240—270	41.51	0.01	0.39	1.30	0.04	0.39	0.09	42.07	0.04	0.02	0.01	0.01	14.10	99.98	5.299	20.14	65.93	0.07	SEM TEM
D ₈₅ -5	双岔沟	板间带中的改造型矿床(过渡型)	250—340	41.37	0.01	0.27	1.15	0.01	0.08	0.02	41.81	0.14	0.09	0.04	0.01	13.76	98.76	5.299	20.14	65.93	0.02	SEM TEM
D ₈₅ -21				41.15	0.02	0.51	2.42	0.00	0.08	0.02	40.48	0.15	0.02	0.01	0.01	13.86	98.73					TEM
XH ₈₅ -1	小刺黑沟			41.95	0.02	1.14	2.61	0.00	0.06	0.02	40.02	0.22	0.02	0.02	0.01	13.43	99.52	5.309	23.14	66.92	0.89	SEM TEM
A ₈₅ -2	阿柏																				TEM	
X ₉ -1	茫崖	三联构造部位的多期改造型矿床	420—580	43.15	0.08	0.81	2.02	0.01	0.63	0.01	39.33	0.14	0.32	0.06	0.03	13.09	100.03					SEM TEM
M ₈₅ -12				42.18	0.05	0.68	1.48	0.04	0.31	0.02	41.24	0.14	0.01	0.03	0.03	13.44	99.96	5.379	22.14	66.93	0.22	TEM
BL-1	魁北克	类似于小八宝型		41.97	—	0.11	0.38	—	1.57	痕	42.50	痕	痕	0.08	—	13.59	100.20	5.299	20.14	49.93	0.07	SEM TEM

注: 1. X₈₅-27, D₈₅-21, M₈₅-12的化学成分是相邻样品(同类石棉)的分析结果; 2. A₈₅-2未作化学成分分析和晶胞参数计算; 3. BL-1的化学成分引自朱自尊等⁽³⁾; 4. 除D₈₅-21为硬蛇纹石(pierolite)外, 其余样品均为斜纤蛇纹石石棉; 5. 晶胞参数值是作者用 D/max-III AX射线衍射仪分析计算的。

和锥状卷曲(照片3)等。管壁和内管均较清晰,衬度明显。表2为各样品的纤维内、外径测量结果。各类型矿床所产温石棉纤维的外径差别不大,但内径则表现出规律性的变化。纤维柔性好的(如: $X_{86}-27$, $D_{86}-5$, $D_{86}-11a$),其内径较大,变化在 $140-221\text{\AA}$ 之间;较硬直的纤维(如: $XH_{86}-1$, $M_{86}-12$),其内径较小,为 $70\text{\AA}$ 左右。管壁的厚薄可能是两类纤维柔软程度不同的原因之一。此外,有的样品(如: $XH_{86}-1$)中还见有波伏稜型石棉纤维。

表3所列样品石棉纤维内、外径频率分布表明,西北地区各矿床纤蛇纹石石棉外径多为 $201-500\text{\AA}$,内径多变化在 $30-110\text{\AA}$ 之间,与前人统计数据(表4)十分相近。

表 2 各样品石棉纤维的内、外径

Table 2 Inner and outer diameters of various fiber samples

样 品	外 径			内 径		
	范 围($\text{\AA}$)	平 均($\text{\AA}$)	纤维根数	范 围($\text{\AA}$)	平 均($\text{\AA}$)	纤维根数
$X_{86}-27$	202—502	347	40	53—241	140	9
$D_{86}-5$	212—497	348	36	208—235	221	2
$D_{86}-11a$	260—377	301	13	203—184	193	2
$XH_{86}-1$	260—452	346	15	37—154	73	14
$A_{86}-2$	282—558	374	13	37—133	61	23
$M_{86}-12$	160—433	317	17	33—144	72	16
$BL-1$	320—441	366	6			

表 3 西北地区纤蛇纹石石棉纤维内、外径频率分布表

Table 3 Frequency distribution of various inner and outer diameters of the asbestos fibers from Northwest China

外 径			内 径		
间 隔($\text{\AA}$)	频 数	频 率	间 隔($\text{\AA}$)	频 数	频 率
150—200	1	0.01	30—50	19	0.31
201—250	10	0.07	51—70	12	0.20
251—300	24	0.16	71—90	11	0.18
301—350	52	0.35	91—110	8	0.13
351—400	35	0.23	111—130	1	0.02
401—450	16	0.11	131—150	4	0.07
451—500	8	0.05	151—170	1	0.02
501—550	2	0.01	171—190	1	0.02
551—600	1	0.01	191—210	3	0.05

表 4 纤蛇纹石石棉内、外径测量结果比较

Table 4 Comparison of fiber diameters determined by different authors

直 径	外 径($\text{\AA}$)	220—270	114—850	150—300	200—500	160—560
	内 径($\text{\AA}$)	70—80	20—190	60—80	60—100	35—240
资 料 来 源		[1]	[4]	[4]	[4]	本文作者

我国西北地区三种亚类型温石棉矿床的成矿构造环境、成矿作用过程和石棉纤维生长发育过程中的微介质条件和微应力状况变化,以及后期改造程度都有明显差异^[6]。因而,不同矿床类型所产纤蛇纹石石棉在晶体化学特征及纤维物理性能等方面也有差别^[7]。产于相邻板

块间的简单型温石棉矿床(小八宝型,如:小八宝、双岔沟等矿床,这种类型矿床与加拿大魁北克温石棉矿床相似)所产温石棉($X_{88}-27$ 、 $D_{88}-5$ 、 $BL-1$)纤维柔软,用超声波分散后仍然绞缠较紧(照片4),且在水中易于成浆;产在三联构造部位的多期改造型温石棉矿床(茫崖型,如:茫崖、小黑刺沟矿床)所产温石棉(X_0-1 、 $XH_{88}-1$)较硬直,在同样条件下易于分散且易于折断(照片5),同时,在水中的成浆性差。此外,小八宝型的石棉纤维内管一般较清洁,多无充填物;茫崖型矿床的石棉纤维内管常有充填。充填物分布不均匀,有时呈星点状(照片6),有时充填物将内管分隔为藕节状。同时,茫崖型石棉的纤维之间也常有后期叠加蚀变作用所生成的碳酸盐矿物及滑石等伴生矿物存在。这也是这类纤维硬直的原因之一。过渡型温石棉矿床所产温石棉的特征,已按其接近小八宝型或茫崖型分别归并以上两类情况作了讨论。因此,作者将西北地区纤蛇纹石石棉分为柔软型纤维和硬直型纤维两类。

三、晶格条纹象特征

朱自尊等^[3]曾发表过西北地区某些矿区的纤蛇纹石石棉的电子衍射花样。但是,对于笔者所拍摄的纤维纵切面晶格条纹象,在该区石棉研究中尚属首次。

纤蛇纹石的三个方向的格子条纹,即对应于002反射的 7.3Å 条纹,020反射的 4.5Å 条纹和110反射的 4.6Å 条纹,在西北地区温石棉的晶格象中可以见到(照片7)。

多数样品的晶格条纹象都显示,纤蛇纹石结构单元层的卷曲一般是完整、连续的。但仍可发现有以下结构缺陷:一种缺陷是刃形位错,表现为结构单元层间偶然出现的不连续的结构单元层(照片2的左上部),另一种缺陷是结构单元层劈裂(照片8上部白色虚线所示)和层间域膨大(照片8下部A、B箭头指处)。上述结构缺陷与石棉纤维生长发育过程中的微应力变化及介质条件不够稳定有关。

同时,不同类型温石棉矿床所产纤蛇纹石石棉的晶格条纹象和缺陷发育情况是不同的,显示了某些规律性。产于三联构造部位的多期改造型(茫崖型)矿床中的纤蛇纹石石棉,其纤维外层部位的晶格条纹常表现为模糊和不连续,甚至条纹完全消失。但是,纤维外表层有时又可出现断续的晶格条纹(照片6)。表明这些纤维晶格条纹的模糊或消失不是辐照损伤造成的。这种现象是由于茫崖型矿床成棉温度较高,成矿作用过程较复杂,元素类质同像替换较活跃(纤蛇纹石石棉中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 FeO 等杂质含量一般较多)。同时,成矿构造地球化学作用较复杂,纤维生长过程的物理化学条件的微观变化较为频繁,影响了纤维晶体的完好发育。成棉作用过程的不稳定性,也表现在矿床叠加蚀变作用发育、蛇纹石假像结构几乎完全破坏、矿物组合复杂等地质特征方面。还有一些纤维表层的晶格条纹消失是由于成矿后的改造,包括风化作用过程中表层失去羟基和 Mg^{2+} ,残留下 SiO_2 质非定形物而使表层晶格条纹消失。众所周知,纤蛇纹石呈圆柱形结构,外层是“氢氧镁石”片,且羟基暴露于最表面。使之在水介质作用下,易于脱离晶体结构的约束,加之晶粒的边缘断键等因素,使纤蛇纹石在水溶液中呈现很高的化学活性。温石棉酸蚀试验证实了这种现象。随着酸浓度在一定范围内增大,浸蚀量随之增加,溶液中的 MgO 含量从浸蚀开始,一直大大多于 SiO_2 ,且 MgO/SiO_2 比值呈增长趋势,表明“氢氧镁石”片最容易破坏和解离进入水溶液。同时,蒙克曼的

酸蚀试验[●]发现,在3.5毫克当量镁析出以后, SiO_2 也开始溶解,有水化二氧化硅出现。不少研究者认为风化较强的温石棉纤维的X射线分析结果显示出纤蛇纹石特征峰变得宽钝⁽⁷⁾,表明了结晶度降低。利恰茨等也作过酸处理纤蛇纹石石棉的透射电镜研究[●],所拍摄的显微照片可分辨出界限分明的两部分,内部为未变化的原纤维,外层为含Si的残留物(为硅胶)。随着酸腐蚀的持续进行,外层厚度加大,纤维的电子衍射斑减弱。这与笔者的观察结果一致。

在晶格条纹特征方面与茫崖型温石棉差异明显的是小八宝型温石棉。小八宝类矿床所处的相对稳定的地质构造背景,保证了成棉介质条件的相对稳定,易于生成结构完好的石棉纤维。成矿稳定性在含棉蛇纹岩特征等方面也有反映,表现为蛇纹石假像结构的发育和保存均十分完好。叠加蚀变作用较弱,矿物组合简单。类质同像替换较弱,温石棉化学成分较纯, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等杂质含量较低,纤维柔软。所拍摄的纤蛇纹石石棉晶格图象中,从纤维内管壁到外表层,7.3 Å条纹连续、清晰(照片2),晶格缺陷也少得多。

四、讨论

柔软型和硬直型纤维在工业上的应用有所不同。柔软型纤维的伸缩性、密封性较好⁽⁸⁾,适于制作衬垫、垫圈等密封产品。同时,柔软型纤维具优良成浆性能,适于湿法纺织,短纤维石棉也可充分得到利用;硬直型纤维易于分散,具良好过滤性能。同时,纤维抗张强度高,适于作增强纤维材料,制作石棉水泥等制品。对不同类型温石棉矿床的石棉,在电镜下进行对比性研究,为石棉纤维性能的研究提供了直观证据。纤维表面结构的完整程度是影响其成浆性能优劣的重要因素。

纤蛇纹石石棉的电镜研究和晶体化学研究表明,不同类型矿床所产的温石棉在化学成分(包括 MgO/SiO_2 比值)、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 FeO 等杂质成分含量、晶胞参数值(见表1)、纤维形貌及晶格条纹发育特征等方面都有规律性的差异,从而引起纤蛇纹石石棉纤维性能也发生变化。温石棉矿床所处的大地构造背景,成矿温度,成矿地球化学作用状况,是影响石棉纤维生长发育并导致上述差异的基本原因。

参 考 文 献

- [1] Yada, K., 1971, Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High Resolution Electron Microscopy, *Acta Cryst. A* 27, pp. 659—664.
- [2] 张冠英, 1983, 我国一些石棉矿温石棉矿物学研究. 武汉建材学院学报, vol. 5, no. 2, pp. 163—181.
- [3] 朱自尊等, 1986, 我国几种石棉矿物研究. 矿物岩石, vol. 6, no. 4, pp. 1—67.
- [4] 江绍英, 1987, 蛇纹石矿物学及性能测试. 地质出版社.
- [5] 万 朴, 1989, 中国西北地区纤蛇纹石石棉矿床类型及其研究意义(英文), *International Academic Publishers*, pp. 208—211.
- [6] 万 朴, 1989, 论超镁铁质岩型温石棉矿床成矿模式. 地质学报, vol. 63, no. 3, pp. 217—224.

●蒙克曼, L. J., 1980, 温石棉酸分解的某些化学及矿物学问题. 国际石棉矿物物理化学性质会议资料选编(第一集), p. 28. 建材部技术情报标准研究所.

●利恰茨, A. L. 等, 1980, 高度松解的温石棉的酸分解. 国际石棉矿物物理化学性质会议资料选编(第一集), p. 22, 建材部技术情报标准研究所.

〔7〕 彭同江、万 朴、朱自尊, 1989, 纤蛇纹石石棉分散、成浆 机制研究(英文), International Academic Publishers, pp.173—175

〔8〕 音马 峻·竹滋 雄, 1973, 不同产地温石棉的柔软性与其物理化学性质间的关系。粘土科学, vol.13, no.3, pp.87—94. 建材地质译丛, 1982, no.1.

A Study of Different Types of Chrysotile Asbestos Fibers from Northwest China Using Electron Microscopy

Wan Pu, Peng Tongjiang

Liu Wei

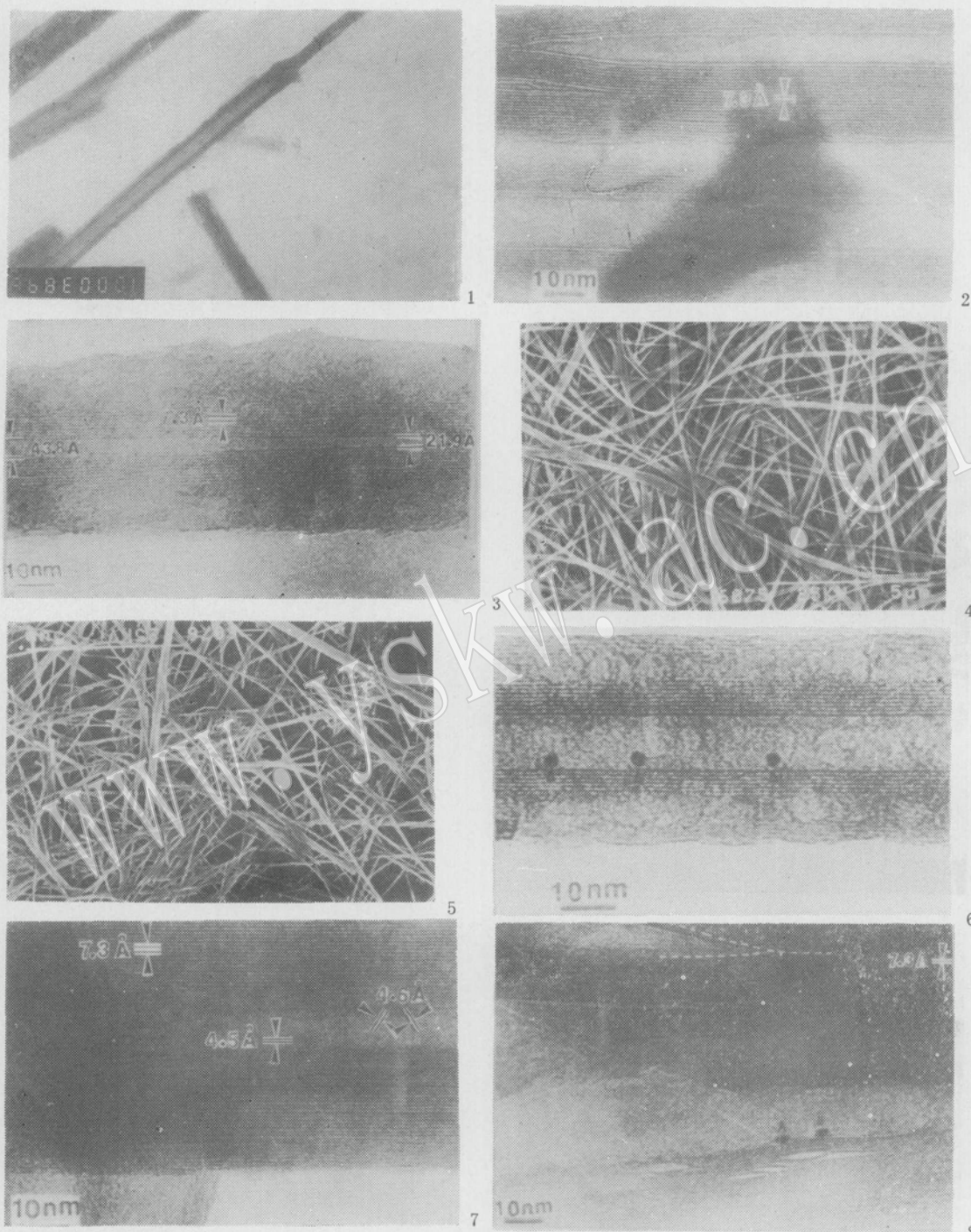
(Sichuan Institute of Building Materials)

(Institute of physics, Academia Sinica)

Key Words: Chrysotile; chrysotile asbestos; electron microscopic study; Northwest China

Abstract

The chrysotile asbestos deposits in ultramafic rocks of Northwest China can be divided into three types, i. e., Mangya type, Xiaobabao type and transition type. A number of chrysotile asbestos samples from different mineral deposits were studied by means of scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. As a result, the authors have obtained high-quality micrographs and lattice images for these samples. A contrastive study of the characteristics of electron micromorphology and lattice images of chrysotile asbestos fibers from different types of ore deposits shows that the asbestos fibers of Mangya type and Xiaobabao type differ rather obviously from each other in such aspects as cleanliness of fiber face, diameter of inner tube or thickness of tube wall, filling state of inner tube and associated minerals among fibers, flexibility, properties of lattice images, and structural defects. The asbestos fibers from Northwest China might be divided into soft type and hard and stiff type. The fibers of Mangya are different from those of Xiaobabao in physical properties and uses. The tectonic Setting, fiber-forming temperature, stability of mineralogical geochemical process and media are basic factors affecting the growth of fibers and the crystallochemical characteristics of chrysotile asbestos, and this accounts for the differences mentioned above.



图版说明

- 照片1 石棉纤维管套管生长 ($D_{80}-11a$) 100000×
 照片2 石棉纤维卷层生长(上部), 刃形位错(左上部) ($X_{83}-27$)
 照片3 石棉纤维锥状卷曲生长 ($A_{80}-2$)
 照片4 柔软型纤维 ($X_{80}-27$)
 照片5 硬直型纤维 (X_0-1)
 照片6 石棉纤维内管中斑点状充填物 ($M_{80}-12$)
 照片7 002 ($7.3 \text{ \AA}$)、020 ($4.5 \text{ \AA}$) 和 110 ($4.6 \text{ \AA}$) 条纹
 照片8 结构缺陷: 结构单元层劈裂(上部)和层间域膨大(下部)