

石墨化花岗岩中准纳米针状石英的发现及意义*

冯有利^{1,2}, 翟继红¹, 郑轶², 郭延军²

(1. 华北水利水电学院, 郑州, 450011; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871)

摘要:首次在新疆苏吉泉花岗岩中发现一种细长针状矿物, 经高分辨电镜能谱分析其化学成分为 SiO_2 。选区电子衍射数据分析表明其结构为 α -石英。准纳米针状石英长度可达 10500nm, 宽度为 137nm。最后, 讨论了研究准纳米针状石英及针状石墨的意义。

关键词: 准纳米针状石英; 高分辨电子显微镜 (HRTEM); 选区电子衍射 (SAED); 石墨化花岗岩
中图分类号: P578.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2004)04-0018-03

Discovery and Significance of Quasi-nanometer Needle Form Quartz among Graphiting Granite

FENG You-li, ZHAI Ji-hong, ZHENG Zhe, et. al

(North China Institute of Hydroelectric and Water Conservancy, Zhengzhou 450011, China)

Abstract: The authors discovered a kind of long and thin needle form mineral among a graphiting granite in Sujiquan, Xinjiang at the first time, and its chemical composition SiO_2 by high resolution transmission electronic microscopy energy spectrum analysis. Selected area electronic diffraction data analysis showed its structure is α -quartz. The length of quasi-nanometer needle form quartz can reach 10500nm, and the width 137nm. Finally, authors discussed the meaning of studying allowing nanometer needle form quartz and needle form graphite.

Key words: quasi-nanometer needle form quartz; HRTEM; SAED; graphiting granite

我国新疆苏吉泉花岗岩中含大量团块状石墨, 其团块直径最大可达 10cm。我们在研究苏吉泉花岗岩中的石墨时, 首次发现一种准纳米针状石英(α -石英)。

1 地质概况

苏吉泉石墨矿床位于新疆奇台县城北约 160km 处, 该矿床处在新疆北部卡拉美里山北麓东准噶尔优地槽褶皱带哈萨坎背斜南翼, 矿区构造、岩浆活动剧烈, 其南面为卡拉美里蛇绿岩带, 大面积的海西中期花岗岩出露在矿区。矿体赋存在海西期花岗岩及与花岗岩同源的混染花岗岩中, 石墨矿石为达到工业要求的石墨混染花岗岩。该矿床的石墨矿石以其独特的球状构造引起国内外矿床学家的广泛关注。

矿区西南出露黑云母花岗岩并侵入钠铁闪石花岗岩。黑云母花岗岩的锆石 U-Pb 同位素年龄为 275Ma (新疆地质局, 1966), 属海西中晚期。沿黑云母花岗岩和钠铁闪石花岗岩接触带分布着含石墨混染花岗岩, 混染花岗岩与黑云母花岗岩呈过渡关系, 而与钠铁闪石花岗岩界线清楚。

在海西中期构造岩浆活动中, 苏吉泉花岗岩体沿清水-苏吉泉大断裂侵入, 在侵入过程中同化了中石炭世地层中的含碳高的岩石, 在岩浆沸腾翻滚条件下形成大量具有球状构造的矿石。

苏吉泉花岗岩为粗粒结构, 在光学显微镜下观察主要由钾长石、斜长石、石英和团块状鳞片石墨组成。斜长石表面发黄, 发生蚀变。可见石墨呈鳞片状、叶片状交代石英和斜长石。

* 收稿日期: 2003-12-22; 收稿日期: 2004-05-25

作者简介: 冯有利(1963-), 男, 河南修武人, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事材料矿物学科研究与教学工作。

2 苏吉泉石墨化花岗岩中的准纳米针状石英

天然 SiO₂ 的同质多象变体可分成 3 种主要构造型式:低温石英(即 α-石英),低温鳞石英(即 α-鳞石英),低温方石英(即 α-方石英)。

用颚式破碎机将含石墨的花岗岩破碎后,用纯净水浮选烘干。为了检查所选矿物的物相和结构参数,对所选矿物进行了高分辨电镜研究。

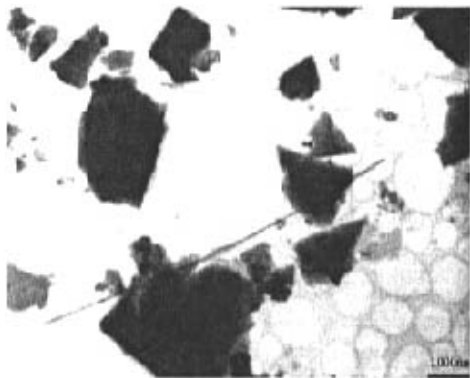


图1 准纳米针状石英的形貌像

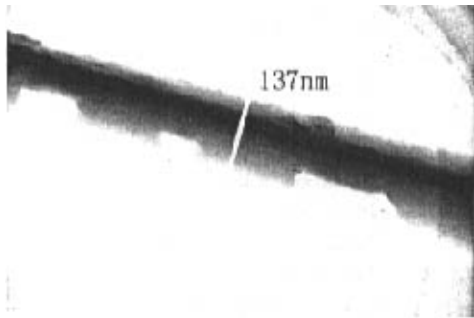


图2 局部放大的准纳米针状石英形貌像

高分辨电镜研究的试样是将浮选出的样品研碎,分散在乙醇中,制成悬浮液,取一滴置于带孔的方华膜微栅上,静置待干后即得。所用电镜为 H-9000 高分辨分析型电镜。高分辨电镜研究表明,针状矿物除石墨外(另有专文报道),还存在另一种针状矿物,其大小长为 2~10.5 μm,宽为 0.07~0.137

μm。能谱分析结果表明其成分为 SiO₂。图 1 展示其中一个针状矿物,长度达 10500nm,宽度为 137nm,长宽比达 76.64 : 1。由于其宽度较纳米物质的最大尺寸 100nm 稍大,所以将它命名为准纳米针状矿物。图 2 为局部放大,呈锯齿状。其选区电子衍射如图 3,衍射数据见表 1,衍射图上出现的 200、020、220、220 诸衍射,与 α-石英的粉晶 X 射线衍射数据^[1]相近,可以确定该准纳米针状矿物为 α-石英,α-石英的延长方向与其 c 轴方向一致。

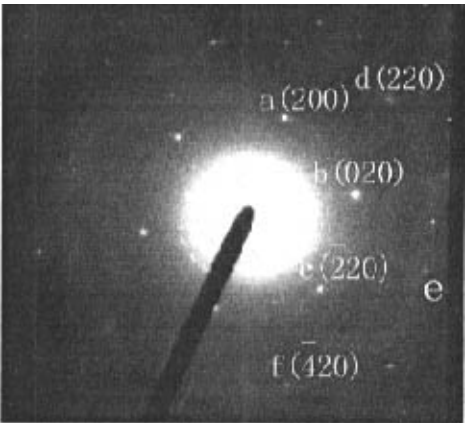


图3 准纳米针状石英的选区电子衍射图

表1 准纳米针状石英的选区电子衍射数据

衍射点	测量 d 值 (nm)	JCPDS85 - 0796d 值 (nm)	hkl
a	21.900	21.268	200
b	20.873	21.268	020
c	21.388	12.279	220
d	12.373	12.279	220
e	12.065		
f	12.649	11.402	$\bar{4}20$

3 讨论

关于自然界纳米石英的报道不多,张汉凯和陈敬中(1994)^[2]在湖北宜昌地区 8~9 亿年的花岗岩中发现了纳米石英。高分辨电镜研究表明,石英波状消光、斑块状消光与石英纳米颗粒、纳米晶畴、晶格位错等密切相关。石英中的纳米颗粒、纳米晶畴、晶格位错等现象的晶体结构、晶体化学效应在更深层次上与地球历史节律过程密切相关。

苏吉泉花岗岩中的准纳米针状石英,其宽度 >

100nm, 接近纳米石英。其形成可能是在花岗岩形成的晚期, SiO_2 过饱和, 结晶速度快, 石英长成针状。低温及 SiO_2 过饱和度低的条件下, 石英呈长柱状晶形(马鸿文, 2002^[3])。另外, 笔者根据所掌握资料进一步作出以下几点推测, 以供探讨。

(1) 苏吉泉花岗岩的矿物组成为钾长石、斜长石、石英。根据二长石温度计算, 花岗岩的形成温度为 $400^\circ\text{C} \sim 620^\circ\text{C}$ 。首次在苏吉泉花岗岩中利用高分辨电子显微镜研究发现了准纳米针状石英, 此外还可能存在着 SiO_2 的另外两种同质多象变体: 柯石英和高温石英(β -石英)。特别是柯石英一般只形成于超高压变质岩如榴辉岩中和陨石超高速撞击地表而形成的陨石坑中, 由于陨石超高速撞击而产生的瞬间高压而使石英发生同质多象而产生的。所以, 在苏吉泉花岗岩的形成过程中可能有陨石撞击。根据 SiO_2 同质多象变体的热力学稳定范围得出花岗岩中柯石英和高温石英的稳定温压范围大致为 $2 \times 10^9 \sim 7.6 \times 10^9 \text{ Pa}$, $> 500^\circ\text{C}$ 。

(2) 苏吉泉花岗岩中的碳质物质除鳞片石墨外, 笔者推测还有针状石墨。有机物的石墨化温度为 $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$, 超沥青基碳纤维当热处理温度在 2800°C 以上时制得超高模量碳纤维, X 射线衍射图显示其结构接近石墨纤维。自从 Iligima (1991)^[4] 首次报道纳米碳管的存在以来, 围绕纳米碳管的理论和实验研究经久不衰。纳米碳管具有一维量子线作用, 其能带结构能够从金属的能带结构过渡到半导体的能带结构, 这些效应在电子学上具有重要前景。同时纳米碳管还有很高的强度质量比。高聚宁 (1997)^[5] 对弧光放电法制得的纳米碳管进行了 STM 研究, 发现单根纳米碳管没有明显的缺陷, 这可能是其具有很高强度质量比的原因。理论计算单层纳米碳管的弹性模量可达 5 TPa (Treacy, 1996。喻强等, 1999)^[6,7]。针状石墨的电子衍射数据与 2H 石墨的结构相同, 说明它是 2H 石墨。高分辨像显示其 d_{002} 晶面条纹间距为 0.3333 nm , 个别为 0.3455 nm , 在针状石墨的尖端部位可见晶面条纹有 3.4° 的弯曲, 可能是由缺陷引起的。针状石墨的扫描电镜形貌像似管状, 但是高分辨电镜没有显示中空孔道, 两端也没有碳管特有的形态, 并且据报道, 如此长的碳管没有平直的, 都是弯曲的。所以, 针状石墨不是碳管。针状石墨的长宽比达 80, 并且平直度极高, 虽经研磨等外力处理, 它没有弯曲变形, 所以这种针

状石墨会具有优异的力学性质, 可能是一类高强度的材料。

(3) 此外, 苏吉泉花岗岩中所发现的准纳米针状石英可能与矽肺病的形成有关。由于含石英的花岗岩是工业中常用的骨料, 而在其加工粉碎或筛选的过程中不可避免的要产生粉尘, 研究表明, 生产工人长期工作在这种高浓度粉尘作业环境中, 这些含针状石英的粉尘部分被生产工人吸入, 它会比其它工业粉尘更牢固地附着在肺粘膜上, 更容易发生矽肺病(何凤生, 1999^[8])。在某矽肺病工人多的采石场中, $5 \mu\text{m}$ 以下的呼吸性粉尘占粉尘总量的 64.1% (白彩云等, 2001^[9])。含有 70% 以上游离 SiO_2 粉尘短期暴露后, 又无适当的防尘措施 1~2 年(甚至几个月)即可引起以矽肺蛋白沉积为主的急性矽肺病例发生(刘世杰, 1988^[10])。动物实验表明, 纤维石英可引起肺炎。因此, 深入研究准纳米针状石英的形成机理和结构特性在地质学、医学上都具有重要意义。

参考文献:

- [1] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, 85 - 0796 [R]. International Centre for Diffraction Data, U. S. A. 1997.
- [2] 张汉凯, 陈敬中. 石英纳米微粒结构及其在地球节律方面的意义 [M]. 地学前缘, 1997, (22): 221.
- [3] 马鸿文. 工业矿物与岩石 [M]. 北京: 地质出版社. 2002.
- [4] Iligima S. Helical microtubes of graphite carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
- [5] 高聚宁, 等. 纳米碳管的 STM 研究 [J]. 电子显微学报, 1997, 16(6): 755 - 756.
- [6] Treacy M M, Ebbesen T U & Gibson J M. Exceptionally high Yang's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 381: 678 - 680.
- [7] 喻强, 等. 快速凝固纳米碳管/In600 复合材料组织性能 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 1999, 39(4): 25 - 27.
- [8] 何凤生. 中华职业医学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999.
- [9] 白彩云, 沈正高, 霍亚萍, 等. 露天采石场粉尘危害现状调查报告 [J]. 中国卫生监督杂志, 2001, 8(4): 147 - 149.
- [10] 刘世杰. 中华医学百科全书 - 劳动卫生与职业病学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.