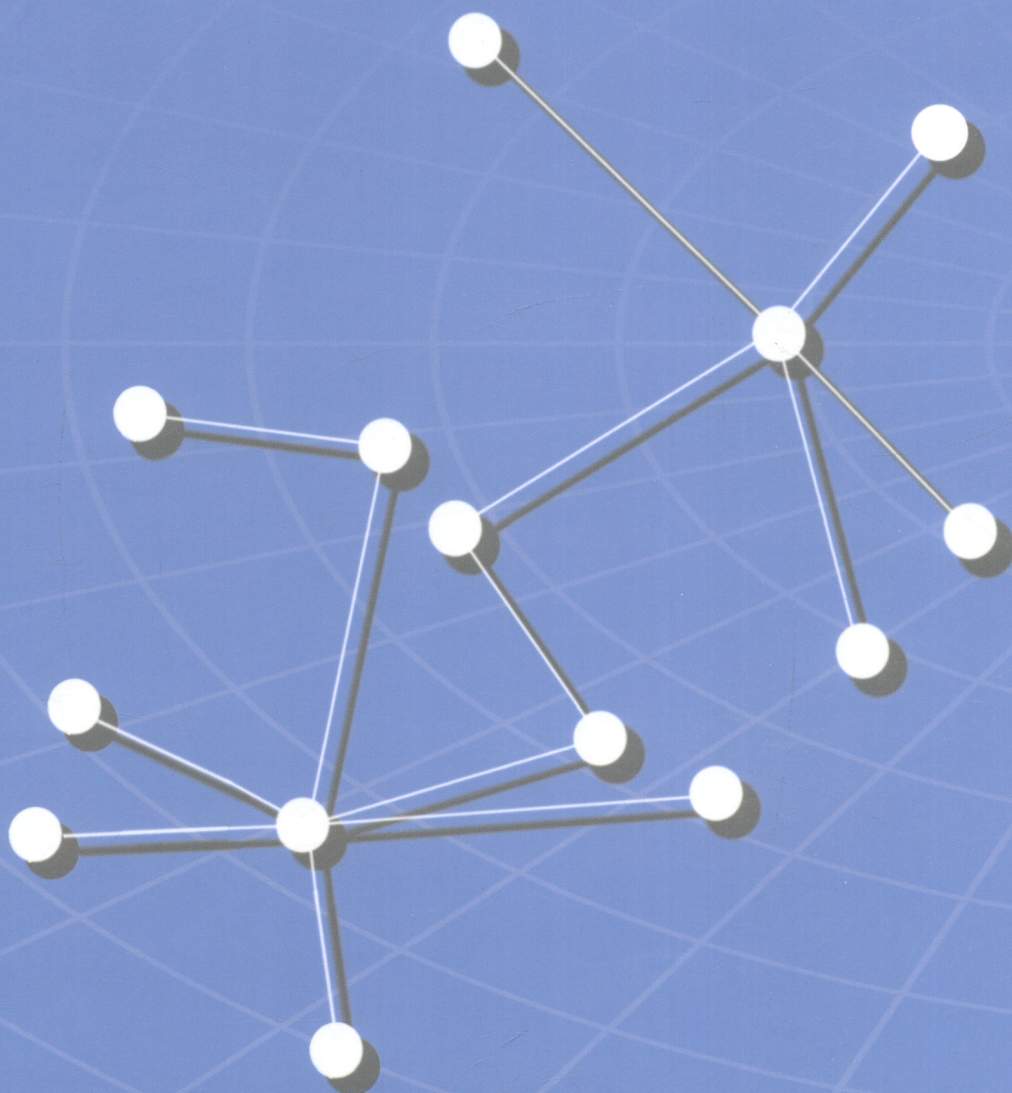


冯有利 著

天然碳化物质 微结构研究

TIANRAN TANHUA WUZHI WEIJIEGOU YANJIU



地质出版社

天然碳化物质微结构研究

冯有利 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

采用粉晶X射线衍射、高分辨透射电子显微镜、扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜、激光拉曼光谱等现代分析测试技术对自然界中不同植物源的碳化物质、不同地区和时代的碳质页岩以及新疆苏吉泉石墨化花岗岩中的碳质物质进行了深入的研究,揭示了其微结构特征。首次在新疆苏吉泉石墨化花岗岩中发现了针状石墨、纳米碳管、纳米石墨锥和三角形碳矿物,并对其成因进行了研究,对指导人工合成该材料具有重要的理论意义和实际意义。探讨了自然界不同成因碳化物质的演化特征。岩石的变质时间愈长,变质程度愈深,其石墨化程度愈高。

该书可供从事矿物材料、碳材料合成的研究人员以及地质矿产类本科生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然碳化物质微结构研究/冯有利著. —北京:地质出版社, 2009. 4

ISBN 978-7-116-05977-1

I. 天… II. 冯… III. 石墨化-花岗岩-碳化物-显微结构-研究 IV. P588.12

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第019795号

责任编辑:左力艳 李 莉

责任校对:王素荣

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083

电 话:(010) 82324508(邮购部);(010) 82324567(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京地大彩印厂

开 本:787 mm × 1092 mm^{1/16}

印 张:5.5

字 数:150千字

印 数:1—600册

版 次:2009年4月北京第1版·第1次印刷

定 价:18.00元

书 号:ISBN 978-7-116-05977-1

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

碳在自然界中的存在形式多种多样。根据碳原子的杂化轨道成键方式可分为 sp 、 sp^2 、 $sp^{2.28}$ 和 sp^3 。人们已经在自然界发现了元素碳的同素异性体有碳原子为 sp 杂化轨道的卡宾碳 (Carbyne)、 sp^2 杂化轨道的石墨、 $sp^{2.28}$ 杂化轨道的富勒烯 (fullerene) 以及 sp^3 杂化轨道的金刚石。此外, 在自然界还存在多种形式的非晶态碳, 如木炭、石煤、焦炭等。

自然界中不同碳化物质的微结构反映了其形成的地质环境、物理化学条件 (包括温度、压力、氧逸度等) 不同, 并且表现在材料学性质, 如物理化学性质、电学性质等具有明显差异。

20 世纪 50 年代以来, 人们就对自然界元素碳的矿物相进行了研究。Franklin (1951) 对石墨的 X 射线研究揭示了石墨空间结构的复杂性, 提出了无序、有序石墨、石墨化程度等概念, 还提出了可石墨化与不可石墨化两类碳质物质。

20 世纪 70 年代 Oberlin (1975) 和 Terroere 等用高分辨电子显微镜观察了层结构的碳质物质。

20 世纪 80 年代以来, 贺福、王茂章等人开展了人造碳纤维的结构和性能研究。自从 1985 年 Kroto 发现富勒烯以来, 人们对其形成机理、合成及应用进行了许多研究工作。富勒烯具有许多奇异的物理化学性质。

郑轍 (1991) 通过高分辨电子显微镜研究了煤基石墨的微结构特征, 将煤基石墨的形成演化分成四个阶段: 前石墨化阶段、初石墨化阶段、中石墨化阶段和高石墨化阶段, 对应于四种不同的结构: 芳层结构、微柱结构、柔结结构和平直结构, 并探讨了不同阶段石墨形成的物理化学条件。

黄伯均 (1986) 也对元素碳矿物相进行了大量的矿物学和高分辨电子显微镜研究。马哲生 (1990) 等人用扫描隧道显微镜对石墨表面结构进行了观察和分析。

Sharma 等 (2000)、Pasteris 等 (1991) 等对不同变质岩中的碳质物质进行了拉曼光谱研究, 揭示了碳质物质的微结构与拉曼光谱的关系。

许多科学家对生物矿物做过研究, 卓有成效, 但主要集中在生物碳酸盐、磷酸盐、二氧化硅、铁锰氧化物, 其他生物矿物研究很少 (戴永定, 1994)。石油、煤炭科学家对有机质、煤的结构做了大量研究, 但对地质历史上的动植物碳化形成的碳质矿物的研究较少。然而, 生物碳化物质是重要的碳质物质类型, 无论是

材料科学，还是包括煤炭、石油在内的能源科学生物来源的碳质物质都是非常重要的部分。

传秀云（2000）对生命体和非生命体的碳化物质进行了研究，探讨了元素碳的结构模式。郑轍等（2001）在马王堆木炭、云南澄江藻化石的碳化物质和三峡、唐山笔石中发现了卡宾碳。由于卡宾碳的特有结构，它具有优异的生物相容性，是最佳的生物缝合材料和生物支撑材料；已经证实具扭折结构的卡宾碳内存在孤子和极化子，孤子沿一维碳链传播，孤子间跃进理论证明，这种传播具有一维结构的“孤子开关”效应。以孤子为信息载体，设计由线性碳分子构筑的“分子计算机”具有诱人的前景。因此，研究卡宾碳在自然界的分布和形成具有重要意义。

研究自然界中不同产状碳化物质中元素碳的矿物相、微结构特征、形成模式和演化特征具有重要的科学意义和实际意义。主要表现在以下几个方面：①研究碳化植物中碳化物质的微结构特征及元素碳矿物相的组成，有助于指导人工合成碳材料，可为碳基复合材料合成提供微结构和理化依据；②研究震旦系陡山沱组碳质页岩和石炭-二叠系界线的碳质页岩中碳化物质的微结构特征，可以探讨不同时代碳质页岩中元素碳的特征；③研究石墨化花岗岩中针状石墨和卡宾碳的微结构特征对指导人工合成针状石墨和卡宾碳实验条件的选择、降低能耗具有重要的理论意义和实际意义；④研究花岗岩中柯石英的形成对探讨花岗岩的形成条件具有重要意义。

作者利用粉晶 X 射线、拉曼光谱和高分辨电子显微镜、电子探针等方法，对不同来源的碳质物质（①植物源的碳化物质，包括马王堆汉墓出土的木炭，浙江温岭长屿镇火山角砾岩中的碳化树木，河北围场赛罕坝机械化林场沙丘中埋藏的碳化木材；②山东章丘石炭-二叠系界线和皖南震旦系陡山沱组的碳质页岩；③新疆苏吉泉石墨化花岗岩中的碳质物质。）的微结构特征、元素碳的矿物相组成特征以及它们的形成条件进行了深入研究。

目 次

前 言

第 1 章 元素碳矿物概述	(1)
1.1 概 述	(1)
1.1.1 元素碳的存在形式	(1)
1.1.2 碳的成键形式	(1)
1.2 石 墨	(1)
1.3 金刚石	(2)
1.4 富勒烯	(3)
1.5 卡宾碳	(3)
1.6 纳米碳管	(4)
1.7 无定型碳	(4)
第 2 章 马王堆木炭的微结构特征	(6)
2.1 引 言	(6)
2.2 粉晶 X 射线分析	(6)
2.2.1 实验条件	(6)
2.2.2 实验结果	(6)
2.3 高分辨电子显微镜研究	(7)
2.3.1 样品制备及实验条件	(7)
2.3.2 实验结果	(8)
2.4 拉曼光谱研究	(11)
2.4.1 实验条件	(11)
2.4.2 实验结果	(11)
2.5 小 结	(14)
第 3 章 浙江温岭碳化树木的微结构特征研究	(15)
3.1 样品特征及实验条件	(15)
3.2 粉晶 X 射线分析	(15)
3.3 高分辨电子显微镜研究	(16)
3.3.1 芳层石墨	(17)
3.3.2 微柱石墨	(17)
3.3.3 柔缢石墨	(20)
3.3.4 平直石墨	(21)
3.3.5 卡宾碳	(21)
3.4 激光拉曼光谱研究	(21)
3.4.1 一级拉曼光谱	(21)
3.4.2 二级拉曼光谱	(22)

3.5 小 结	(23)
第4章 古代碳化木材的微结构特征研究	(24)
4.1 样品产状及实验条件	(24)
4.2 粉晶 X 射线衍射研究	(24)
4.3 高分辨电子显微镜研究	(25)
4.3.1 高分辨电子显微像	(25)
4.3.2 选区电子衍射	(26)
4.4 拉曼光谱研究	(28)
4.4.1 一级拉曼光谱	(28)
4.4.2 二级拉曼光谱特征	(29)
4.5 小 结	(30)
第5章 皖南震旦系陡山沱组碳质页岩中碳化物质的微结构特征	(31)
5.1 地质概况	(31)
5.1.1 地层	(31)
5.1.2 沉积相和古地理	(31)
5.2 碳质页岩中碳化物质的微结构研究	(31)
5.2.1 粉晶 X 射线研究	(32)
5.2.2 高分辨电子显微镜研究	(32)
5.2.3 激光拉曼光谱研究	(34)
5.3 小 结	(36)
第6章 山东章丘石炭-二叠系界线碳质页岩中碳化物质的微结构特征研究	(38)
6.1 引 言	(38)
6.2 粉晶 X 射线分析	(38)
6.3 高分辨电子显微镜研究	(39)
6.3.1 芳层石墨	(39)
6.3.2 卡宾碳	(40)
6.4 激光拉曼光谱研究	(42)
6.4.1 一级拉曼光谱	(42)
6.4.2 二级拉曼光谱	(43)
6.5 小 结	(44)
第7章 新疆苏吉泉石墨矿床中碳化物质的研究	(45)
7.1 地质概况	(45)
7.2 石墨化花岗岩研究	(46)
7.2.1 结构特征	(46)
7.2.2 岩石矿物化学特征	(46)
7.2.3 形成温度和压力	(46)
7.3 石墨化花岗岩中鳞片状石墨研究	(48)
7.3.1 粉晶 X 射线衍射	(48)
7.3.2 拉曼光谱研究	(49)
7.3.3 高分辨电子显微镜研究	(51)
7.4 花岗岩中针状石墨微结构特征	(51)

7.4.1	扫描电镜研究	(51)
7.4.2	高分辨电子显微镜研究	(52)
7.4.3	激光拉曼光谱研究	(55)
7.5	花岗岩中纳米碳管研究	(57)
7.5.1	高分辨透射电子显微镜研究	(57)
7.5.2	纳米碳管的拉曼光谱特征	(60)
7.6	花岗岩中纳米石墨锥的研究	(62)
7.7	花岗岩中三角形碳矿物的研究	(63)
7.7.1	Raman 光谱分析	(63)
7.7.2	扫描探针显微镜 (SPM) 研究	(64)
7.8	小 结	(66)
第8章	元素碳的微结构模式探讨	(68)
8.1	不同来源碳结构的特征	(68)
8.1.1	植物源碳的微结构特征	(68)
8.1.2	碳质页岩中碳的微结构特征	(69)
8.1.3	花岗岩中碳的微结构特征	(69)
8.2	元素碳的微结构特征汇总	(70)
8.3	元素碳的微结构模式	(70)
8.4	自然界元素碳矿物相的多样性探讨	(71)
参考文献		(73)
Abstract		(78)
致 谢		(80)

第 1 章 元素碳矿物概述

1.1 概 述

1.1.1 元素碳的存在形式

碳是最早被发现和利用的元素之一。人类从一开始用火，就跟碳打交道了。在北京周口店猿人居住洞穴的灰土中就发现有单质碳存在。在我国，以煤为燃料并用来冶炼金属，已有悠久的历史。碳的英文名称 carbon 来自木炭的拉丁文 carbo，已知碳是组成化合物品种最多的元素，含碳化合物的总数约 200 多万种。碳占地壳质量组成的 0.018%，在其他星球上也含有很多碳。碳以单质及化合物形式广泛存在于自然界。

以单质形式存在的碳的同素异性体有金刚石、石墨、富勒烯、卡宾碳和无定型碳。

1.1.2 碳的成键形式

碳原子的核外电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，电离能为： $I_1 = 1087 \text{ kJ/mol}$ ， $I_2 = 2352 \text{ kJ/mol}$ ， $I_3 = 4612 \text{ kJ/mol}$ 。碳主要以共价键方式和其他原子结合成化合物，每个碳原子可以按 sp 杂化（直线形）、 sp^2 杂化（平面三角形）和 sp^3 杂化（四面体形）等方式成键。

在碳的化合物中，碳可以按共价键单键方式成键，也可以按双键、三键或其他变异的键成键。

1.2 石 墨

石墨的英文名 graphite 来自希腊文 graphin，意思是“写”。虽然人们早就使用石墨，但直到 1779 年 Scheel 将它氧化成 CO_2 后，才证明它是碳。

1917 年 Hull 首次提出石墨的晶体结构模式，后由 Bernal、Hassel 和 Mark 等于 1924 年进一步进行描述。结构模式假设它的基本结构是六方晶格，单位晶胞含有 4 个原子。

石墨为典型的层状结构，层中每个 C 原子以 sp^2 杂化轨道与三个相邻的碳原子形成三个等距离的 σ 键，由此形成 C 原子的无限平面层。而各个碳原子垂直于该平面的 P_z 轨道，彼此相互重叠形成离域 π 键，使层中 C 原子间距离为 0.1415 nm，较 C—C 键短，其键级相当于 $4/3$ 。石墨中 C 原子的结构如图 1.1 所示。

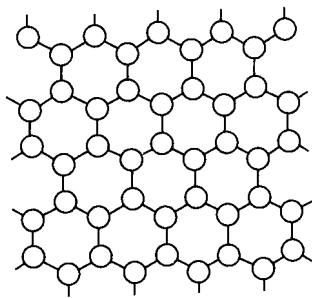


图 1.1 石墨中 C 原子层的结构

C 原子层的堆积方式主要有两种：一种是以 ABAB……的顺序重复，这种石墨具有六方晶系的对称性，称为六方石墨，又称 α -石墨、2H 石墨，其结构示于图 1.2 中。六方石墨空间群为 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ ，晶胞参数： $a = 0.2456 \text{ nm}$ ， $c = 0.6696 \text{ nm}$ 。

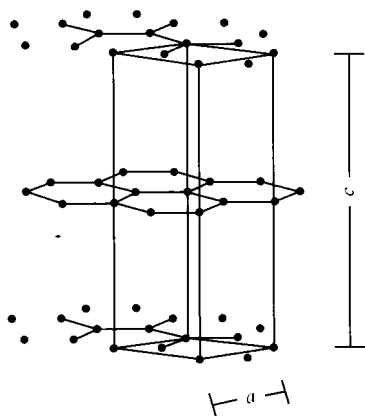


图 1.2 六方石墨 (α -石墨) 的结构

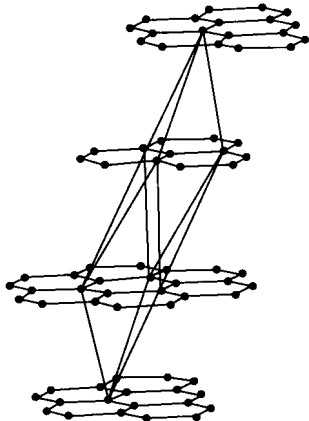


图 1.3 三方石墨 (β -石墨) 的结构

石墨的另一种结构是以 ABCABC……的顺序重复堆积，这种石墨具有三方晶系的对称性，称为三方石墨，又称 β -石墨、3R 石墨，其结构如图 1.3 所示。三方石墨的空间群为 $D_{3d}^5 - R - 3m$ 。三方晶胞参数为 $a = 0.3635 \text{ nm}$ ， $\alpha = 39^\circ 30'$ ，若选六方晶胞，晶胞参数为 $a_H = 0.2456 \text{ nm}$ ， $c_H = 1.0044 \text{ nm}$ 。

六方石墨和三方石墨中层间距离均为 335 pm 。

Barbara Kwiecinska 研究了 3R 型和 2H 型石墨两种多型变体之间的含量及其关系，结果证明：变质作用程度愈浅，石墨晶体愈小，3R 型的数量就愈多。例如微晶质石墨或隐晶质石墨中，3R 型的含量可达 27%，在半石墨中可达 35%。但对直径大于 5 mm 的鳞片状、片状、板状粗晶，其 3R 型的含量仅 3% ~ 10%。黄翠荣 (1989) 对我国不同成因的石墨进行研究也得出了同样的结论。

在本次研究中，笔者采用郑辙等 (1991) 对煤基石墨的分类，按碳化物质的石墨化程度分为芳层石墨、微柱石墨、柔绉石墨和平直石墨，从微结构层次对天然碳化物质进行研究。

1.3 金刚石

早在公元前 700 年，人们就知道金刚石很硬，金刚石的英文名 diamond 来自希腊文 adamas，意思是“无敌”。在世界上许多地方都已发现金刚石。

在金刚石中，C 原子以 sp^3 杂化轨道形成四面体的键，每个 C 原子均以四个按四面体分布的键与相邻的四个碳原子结合成庞大的分子。金刚石多属于立方晶系。空间群为 $O_h^7 - Fd3m$ ，晶胞参数 $a = 0.3567 \text{ nm}$ (298 K)。在立方金刚石中 C—C 键键长为 0.1544 nm 。

1.4 富勒烯

富勒烯、碳笼（蒋文忠等，1999）、富勒笼碳（王宗睦，1995）是除石墨和金刚石外的第三种由偶数碳原子形成封闭笼结构的一类新碳同素异构分子。典型分子 C_{60} 是一个形状恰似足球的碳结构。Kroto（1985）等首先发现富勒烯后，其优异的物理化学性质立即引起了化学、物理、材料等学科学者的极大关注。Buseck（1992）等人在俄罗斯地区一个数亿年前的地层中发现了 C_{60} 分子，他们通过高分辨透射电子显微镜，分析俄罗斯圣比得堡附近一个富含碳的前寒武纪的岩石，发现了 C_{60} 和 C_{70} 富勒烯，并称之为“地质富勒烯”（geological Fullerenes）。之后，Jim Baggott（1994）在煤层岩石中发现富勒烯。

郑轍等（1991）在某碳质球粒陨石中发现了似闭合碳笼和似洋葱状的石墨层结构。

C_{60} 的成键特征由于球状表面的弯曲效应和五圆环的存在，引起轨道杂化的改变。球形结构 C_{60} 分子中每个碳原子和周围的 3 个碳原子以 $sp^{2.28}$ 杂化形成 3 个 σ 键，在 $s^{0.09}p$ 杂化形成一个 π 键， σ 键沿球面方向，而 π 电子云分布在球的内外表面，形成球状芳香族分子。

1.5 卡宾碳

卡宾碳是具有—维线性结构的元素碳的同素异性体。碳原子为 sp 杂化轨道。Tammann（1921）曾提出元素碳可能还存在由碳的 sp 杂化键构成的一维线性结构的同素异性体。

理想的卡宾碳是由若干个碳原子连接成一维链状碳，化学式为 C_n ， n 为较大的整数。一为三键式，和炔烃中键型相似，C 原子一侧为单键，另一侧则为三键，称为卡宾碳- α ；二为累积双键式，和聚累积烯中键型相似，称为卡宾碳- β 。

卡宾碳晶体为六方晶系。卡宾碳- α 的晶胞参数为 $a = 0.894 \text{ nm}$ ， $c = 1.4071 \text{ nm}$ ；卡宾碳- β 的晶胞参数为 $a = 0.824 \text{ nm}$ ， $c = 0.768 \text{ nm}$ 。卡宾碳- α 的特征电子衍射峰为 0.447 nm 和 0.257 nm 。

1960 年，Kudryavtsev 等在前苏联科学院合成了这种线性碳，并命名为 carbyne。Gorshey 等（1968）在德国 South Bravavia 州的 Nordlinger Ries 陨石坑的富石墨片麻岩中发现一种“强反射”的“白色”物质。电子探针分析表明，它是间生于六方石墨中的碳。X 射线衍射测得 d_{110} 为 0.447 nm ，计算确认为立方晶系，晶胞内含 168 个碳原子，并将该矿物命名为 Chaoite（暂译为赵氏碳，郑轍等，2001）。Whittaker（1979）在 Murchison 和 Allende 陨石的碳质物质中也发现了赵氏碳。郑轍等（2001）在马王堆木炭、云南澄江藻化石的碳质物质、三峡和唐山笔石、辽宁普兰店金刚石矿中的碳质物质中均发现了卡宾碳。

卡宾碳的合成方法可分为两大类：一是相转变法，以元素碳物质为初始物，例如石墨、金刚石、富勒烯等直接或者经过气态碳而转变为卡宾碳；二是化学合成法，将含三键或双键的炔、烯类聚合物作为初始物，经催化、电化学、光化学或者热分解等化学反应，使之脱氢缩聚产生卡宾碳。

1.6 纳米碳管

自 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima 博士在电弧法制备富勒烯实验中发现纳米碳管以来,其特有的力学、电学和化学性质以及独特的准一维管状分子结构引起了物理、化学、材料科学和纳米科技领域学者的极大兴趣,迅速成为物理、化学及材料科学等领域的研究热点。获得诺贝尔奖的 C_{60} 发现者 Smalley 称“纳米碳管将是价格便宜,环境友好并为人类创造奇迹的新材料”。

自从发现纳米碳管以来,有的研究者认为可能有天然存在的纳米碳管,Becker 等在二叠纪—三叠纪界线发现了富勒烯及类富勒烯的碳颗粒。Velasco-Santos 从墨西哥的石油井的侏罗纪 Superior Kimmeridgian 地层中发现了纳米碳管,并对其进行了拉曼光谱研究。

1.7 无定型碳

无定型碳是由石墨层形结构的分子碎片互相大致平行地无序堆积,间或有碳按四面体成键方式互相链接,而形成无序结构。在无定型碳中,以四面体成键的碳有多有少,若这种成键方式较多,则形成的无定型碳比较坚硬,如焦炭、玻璃态碳等。无定型碳的颗粒有大有小,有的形成分散度很大的颗粒,颗粒直径只有几个到几十个纳米。无定型碳中具有石墨层形分子结构的有序范围有大有小,通常只有几十个周期。无定型碳存在的形式很多,焦炭、木炭、炭黑和玻璃态碳等是无定型碳的主要存在形式,而煤和碳纤维等的结构则介于石墨和无定型碳之间。

无定型碳无论其来源如何,其中都包含有由不完整的石墨层形分子堆积而成。与石墨相比,相邻的层间位置并无特定周期性联系,可以通过垂直于层形分子平面的转动或平移而产生无规结构。这种无规结构使层间距离较石墨晶体稍大,前者平均为 0.340 nm,而后者则为 0.335 nm。无定型碳的无序结构反映在 X 射线衍射图上,出现石墨结构中 00 l 以及 $hk0$ 型的衍射峰,而不出现 hkl 型的衍射峰。若无定型碳的结晶度较好,则衍射峰尖锐,并可出现 hkl 型的衍射峰,而 00 l 型衍射峰的极大值移向较高的角度。

下面就无定型碳中的木炭和碳纤维作一简单介绍。

木炭是木材及果壳等干馏的产物,其组成主要是碳。

碳纤维是一种人工制造的纤维状的碳,可用含碳的有机高聚物纤维炭化得到,利用高聚物生产碳纤维一般经过下列三个阶段:

- (1) 低温 (500 ~ 600 K) 下进行预氧化,促使交联,使高聚物稳定化。
- (2) 在约 1270 K 下,在惰性气氛中进行炭化。
- (3) 在 2500 ~ 3000 K 下进行石墨化。

碳纤维具有很高的比模数、比强度,还有很高的耐热性,而密度较低。

图 1.4 为元素碳的同素异形体示意图。

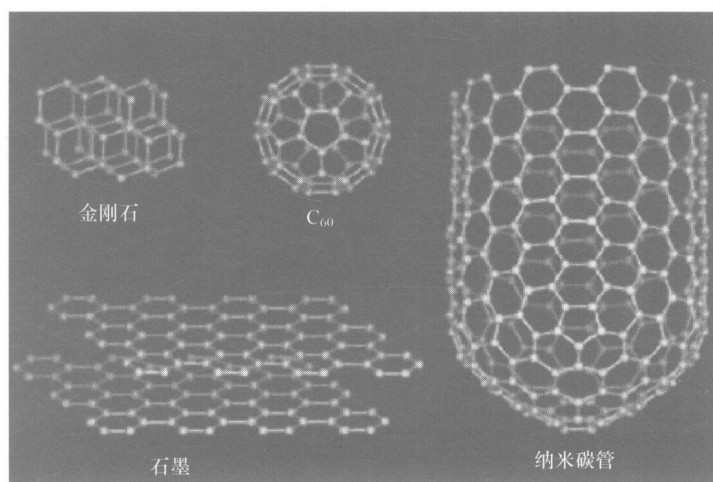


图 1.4 元素碳的同素异形体示意图

第2章 马王堆木炭的微结构特征

2.1 引言

自从1972年考古学家在湖南省发现马王堆汉墓以来，关于木炭在古尸防腐方面所起的作用一直是一个谜。马王堆汉墓出土的木炭为古代人工烧制，是木材干馏的产物。笔者试图从马王堆木炭的微结构入手进行探讨。高分辨电子显微镜在研究碳化物质的微结构上起着十分重要的作用。传秀云（2000）曾对马王堆木炭进行了高分辨电子显微镜和粉晶X射线研究。激光拉曼光谱可对碳质物质提供快速和无损显微分析，并且对碳质物质的有序度的变化非常敏感，表现在利用D/O面积比、D/O宽度比等可计算面内的结晶大小La（Pasteris et al., 1993）。本文对马王堆木炭进行了高分辨电子显微镜、X射线粉晶衍射和激光拉曼光谱分析研究，得出了其微结构特征。

2.2 粉晶X射线分析

2.2.1 实验条件

粉晶X射线的试样是将木炭轻轻研磨成粉末，辐射：Cu靶，管压40 kV，管流100 mA，狭缝1°，0.15 mm，1°。扫描速度8°/min，步宽0.02°。测试单位北京大学化学学院。

2.2.2 实验结果

马王堆木炭的粉晶X射线衍射图见图2.1。

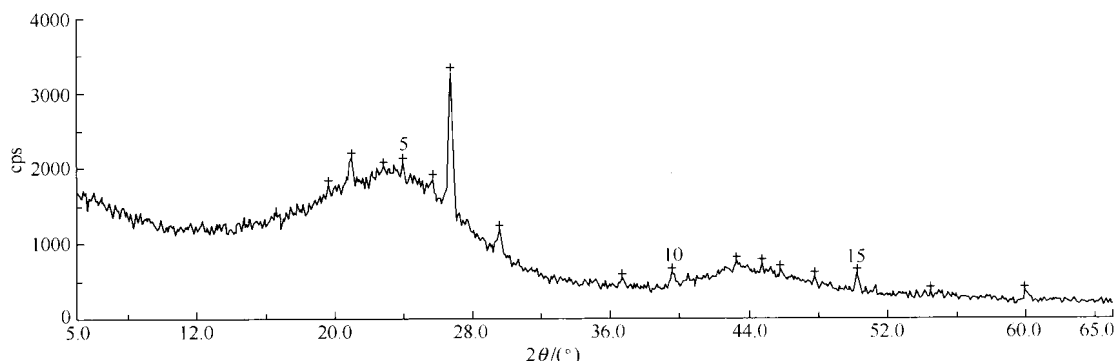


图 2.1 马王堆木炭的粉晶X射线衍射图

由图 2.1 可见,马王堆木炭的衍射峰较宽,从整体上看呈浑圆状,层面间距在 3.0134 ~ 5.3481 Å^❶ 之间,主峰在 3.8786 ~ 3.0134 Å。衍射峰不尖锐,说明其结晶程度不高,但也存在个别尖锐的衍射峰,是其他矿物的衍射峰。马王堆木炭的 X 射线衍射数据列于表 2.1,通过与 JCPDS 标准数据库对比分析,得出其主要矿物为石英、方解石和无定型碳。

表 2.1 马王堆木炭的 X 射线衍射数据

序号	$2\theta/ (^{\circ})$	$d/\text{\AA}$	I/I_0	对应矿物
1	16.652	5.3481	10.6	云母
2	19.623	4.5202	24.8	绿泥石
3	21.014	4.2240	33.8	石英
4	22.910	3.8786	29.2	方解石
5	23.966	3.7100	37.9	云母
6	25.662	3.4686	31.4	方解石
7	26.763	3.3283	100	石墨
8	27.620	3.0134	16.9	方解石
9	36.743	2.4440	4.9	石英
10	39.511	2.2789	13.2	石英
11	43.253	2.0900	12.9	方解石
12	44.684	2.0264	11.9	石英
13	45.905	1.9752	8.1	石英
14	47.802	1.9012	5.8	方解石
15	50.200	1.8159	10.9	石英
16	54.459	1.6835	4.7	石英
17	59.983	1.5410	8.0	石英

2.3 高分辨电子显微镜研究

2.3.1 样品制备及实验条件

取马王堆木炭样品用玛瑙研钵轻轻研磨,并制成 80% 酒精悬浮液,取一滴置于带孔的方华膜微栅上,静置干燥。电镜型号为 H-9000,LaB₆ 灯丝,加速电压为 200 kV 或 300 kV,对称照明,用 $\Phi = 50\text{ }\mu\text{m}$ 的物镜光阑来观察晶格像。测试单位为北京大学电镜室。

❶ $\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。

2.3.2 实验结果

2.3.2.1 电子衍射

马王堆木炭的选区电子衍射图为多晶衍射环，如图 2.2 所示。根据图 2.2 计算得马王堆木炭的多晶衍射环的晶面间距，如表 2.2 所示。

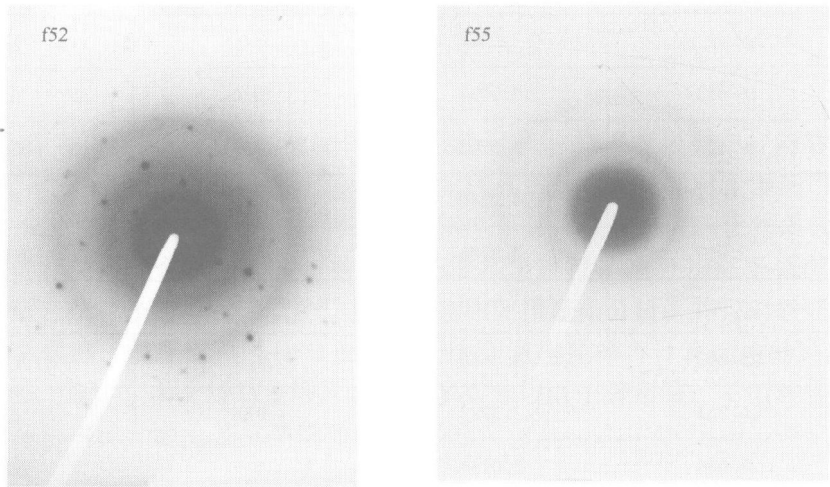


图 2.2 马王堆木炭的电子衍射图 (f52、f55)

表 2.2 马王堆木炭的电子衍射数据 (f52、f55)

序号		实验值		2H 石墨 ^①	
		R/mm	d/nm	d/nm	hkl
f52	1	7.0	0.2723	0.2139	100
	2	10.55	0.1807	0.1807	102
	3	11.5	0.1675	0.1681	004
	4	17.65	0.1080	0.1058	201
序号		实验值		3R 石墨 ^②	
		R/mm	d/nm	d/nm	hkl
f55	1	6.2	0.3870	0.3348	003
	2	9.75	0.1955	0.1958	012
	3	16.0	0.1675	0.1674	006

①引自 JCPDS 41-1487；②JCPDS 26-1079。

由表 2.2 可知，f52 的电子衍射数据与 2H 型石墨 (JCPDS 41-1487) 相比，除 d_{100} 差别较大外，其他晶面间距基本相同。f55 的电子衍射数据与 3R 型石墨 (JCPDS 26-1079) 相比，除 d_{003} 差别较大以外，其他晶面间距基本相同。这说明马王堆木炭的结晶程度较低。

2.3.2.2 高分辨像

图 2.3 至图 2.5 为马王堆木炭的高分辨像。马王堆木炭的高分辨像表明其中存在芳层石墨和笼状碳。图 2.3 (f46、f58) 为芳层石墨，图上清楚地显示结构中已经出现芳层单元，它们的线径为 0.3571 ~ 2.6829 nm，最长可达 5.2380 nm，它们是失去或部分失去官

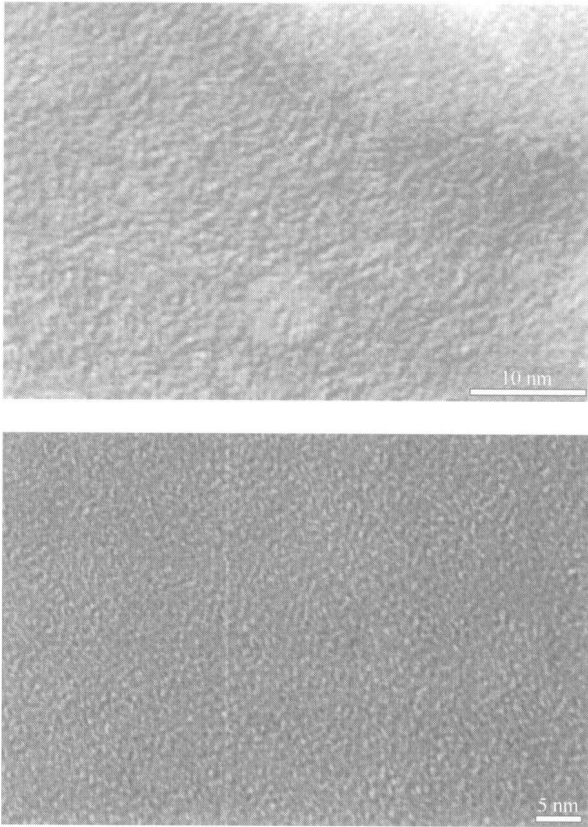


图 2.3 马王堆木炭中的芳层石墨 (f46、f58)

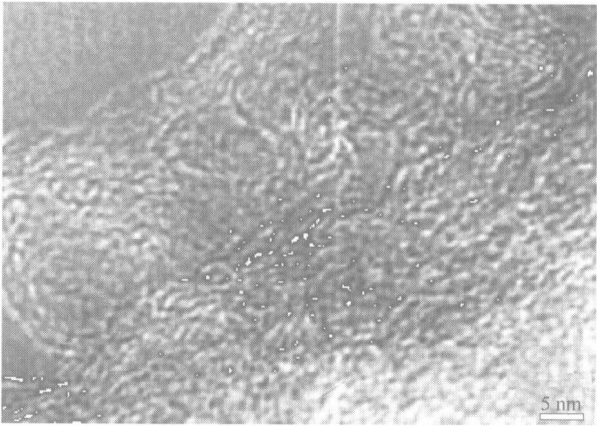


图 2.4 马王堆木炭中封闭的碳笼 (f56)