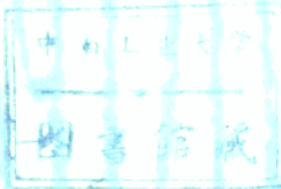


652762

蛇纹石矿物学 及性能测试

• 江绍英 主编



地质出版社



蛇纹石矿物学及性能测试

江绍英 主编

地 质 出 版 社

内 容 简 介

本书是一部非金属矿产——纤蛇纹石石棉基础矿物学、近代矿物学、应用矿物学的专著。同时也是对蛇纹石矿物族系列矿物学研究的专著。书中提供了大量可靠的资料、数据和图表。同时综合了国外文献上重要的资料。书中把矿物学与物理性能、工业应用紧密结合。阐述了它们相互之间的关系。内容丰富。反映了纤蛇纹石石棉研究的国内外现代水平。为纤蛇纹石石棉资源的开发应用与研究提供了一套有实用价值的资料。

本书适合矿物、岩石和矿床等专业的生产、科研人员及有关院校专业师生参考。亦是从事石棉工业技术人员的主要参考书。

蛇纹石矿物学及性能测试

江绍英 主 编

责任编辑：王曙

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092¹/₁₆印张：19³/₄。铜版插页：8页 字数：489,000

1987年12月北京第一版·1987年12月北京第一次印刷

印数：1—1,400册 国内定价：5.20元

ISBN 7-116-00030-5/P·021

统一书号：13038·新453

前 言

长期以来,我国对纤蛇纹石矿物学及物理性能缺乏可靠的科学测试数据,对影响石棉性能的矿物学因素也未进行系统的研究,因而限制了石棉矿产资源的开发利用,不利于我国石棉工业的发展。为了解决上述问题,我们先后花了八年时间,首先对我国八个典型富镁碳酸盐岩型石棉矿床进行了系统矿物学的研究,继而又对超镁铁质岩型典型矿床进行了系统而深入的矿物学、矿物物理方面的研究,同时参阅了国外有关文献及专著300余篇。

几年来,共采集样品约1000个。样品经过选矿加工后,进行了多种常规方法和现代方法的分析测试。在矿物学方面:矿物折光率测定约60个样;单矿物湿化学全分析约120个样;X射线衍射分析、差热分析各约1000多次;电子显微象、电子衍射和晶格象等分析60多个样;热失重40个样。近代矿物物理谱学分析约50个样:计有光吸收谱、晶体场理论解释、穆斯鲍尔谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱。在纤蛇纹石石棉的物理性能测试方面:计有抗拉强度、弹性模量、电阻率、比磁化系数、比重、比表面、耐热、导热、电动电位和耐化学腐蚀等,分别做了大量试验。

在大量测试的基础上,不仅提供了纤蛇纹石石棉矿物学及物理性能系统的数据,而且对影响石棉质量的各种因素做了综合论述。在研究中,还发现一些新的矿物种及罕见的矿物。对矿物学与工艺流程(采选、加工)之间关系做了初步探讨。本书把矿物学、物理性能和工业应用紧密结合。力图找出它们之间的内在联系,从而可为解释石棉物性差异及矿床形成的地质条件提供依据。

在物理性能测试方面,提出一整套测试石棉物理性能的方法,查明了影响石棉物理性能的矿物成分、结构和混入杂质等因素。尤其是发现我国有的矿山的石棉经300—400℃加热处理后,其纤维强度比原来有所提高,这一发现为石棉制品工业展现了新的前景。

本书主要资料来源于作者近年来的科研成果,此外,还综合引用了文献上重要的资料和数据,以便对比。

近年来,我们研究的部分成果已分别在1980年第四届国际石棉会议及1984年第27届国际地质大会上进行了交流。大部分研究成果已经部级鉴定。有关厂、矿、高等院校、科研单位的专家门认为,我们获得的资料全面系统,数据可靠,对工业应用及找矿勘探、采选加工有实用价值。部分成果曾获建材部优秀科研成果奖。

全书共分十八章,插图233幅,各章之间联系密切,基本观点一致。各章有其相对独立性,某些次要问题保留了不同见解。全书由江绍英主编,其中矿物物性测试部分(十四—十七章)由王群之审核,负责各章节编写者见目录。

在工作过程中,得到了国家建材工业局王凡、胡兆阳、于延堂、崔越昭等同志和本所化学分析室的大力支持和协助;四川、新康和金州等矿山的领导和技术人员的积极配合与协助,尤其是新康石棉矿还给予了经费资助。在工作中,还得到杨风华、李新安、蔡秀成、唐荣柄、陆宝林、王筑明、李宜荣、张恩林的帮助,在此一并表示衷心感谢。

目 录

第一章 蛇纹石矿物学及其结构	(1)
一 概述	江绍英 (1)
二 蛇纹石矿物的结构	杨洪钧 (4)
第二章 蛇纹石矿物的化学特征	江绍英 (17)
第三章 蛇纹石矿物的光性特征	梁惠斌 (40)
第四章 蛇纹石矿物的X射线衍射特征	江绍英 (45)
第五章 蛇纹石矿物的差热、失重和热转变	罗维利、江绍英 (64)
第六章 蛇纹石矿物的红外吸收光谱	江绍英、黄微琪 (86)
第七章 蛇纹石矿物的电子显微镜分析	刘 维 (104)
第八章 蛇纹石矿物的光吸收谱及其晶体场理论解释	朱和宝、林传易 (115)
第九章 蛇纹石矿物的 ⁵⁷ Fe穆斯鲍尔谱	朱和宝 (126)
第十章 蛇纹石矿物的电子顺磁共振谱	朱和宝 (140)
第十一章 蛇纹石矿物的核磁共振谱	朱和宝 (152)
第十二章 与蛇纹石共生的矿物及杂质定量分析	(161)
一 蛇纹石的共生矿物特征	江绍英 (161)
二 我国主要温石棉矿山工业用棉中主要杂质矿物的定量分析	张光荣 (171)
第十三章 纤蛇纹石石棉矿物学与工业应用	江绍英 (195)
第十四章 纤蛇纹石石棉的力学性质	王国栋 (213)
第十五章 纤蛇纹石石棉的电学性质	王群之 (232)
第十六章 纤蛇纹石石棉的磁性	王小俐 (254)
第十七章 纤蛇纹石石棉的其他性质	王小俐 (265)
一 化学稳定性	(265)
二 耐热	卢 宁 (270)
三 导热系数	王国栋 (276)
四 比表面积	卢 宁 (281)
五 密度	王国栋 (284)
六 颜色	、王群之 (286)
第十八章 蛇纹石化作用及其成因问题	齐进英、王克勤 (288)
参考文献	(308)
图版	(312)

第一章 蛇纹石矿物学及其结构

一 概 述

蛇纹石矿物主要种属有纤蛇纹石、利蛇纹石（鳞蛇纹石）和叶蛇纹石。纤蛇纹石石棉（温石棉）是工业上广泛应用的矿物。

在蛇纹石矿物的研究方面，早在1930年Warren Bragg就指出，纤蛇纹石石棉的结构基本上属于角闪石的链状结构，并解释了纤蛇纹石的纤维状特征。Warren Hering(1941)，Warren(1942)指出，纤蛇纹石属于层状结构，与高岭土层类似。Whittaker等在1956、1957年创立了纤蛇纹石的结构分类。X射线及电子显微镜的应用，揭示了纤蛇纹石的圆柱体卷状（管状）结构特征及结构细节。红外光谱、热分析方法的应用，对蛇纹石矿物的热效应、相变特征等有了明确结论。随着科学技术发展，高分辨电子显微镜及象处理技术的应用，使蛇纹石各种属间的结构细节逐步搞清。

有些学者通过多种手段和大量的工作，企图从成分上去区分不同的蛇纹石种。目前，还存在不少困难，但成分与结构间关系已有一个趋向性见解（后述）。

1978年10月，加拿大矿物学会和美国地质学会在加拿大多伦多(Toronto)举行年会，讨论了蛇纹石的矿物学，岩石学和共生问题。1980年5月在意大利都灵(Turin)召开了第四届国际石棉会议，蛇纹石矿物学也是一个专题，Baily(1980)对蛇纹石矿物结构进行详尽分析。现以这两次会议及Baily文章为基础，把蛇纹石矿物学研究现状简述如下。

加拿大年会上，广泛讨论了蛇纹石的结构和化学特征等问题。Wicks(1978)指出，当前所有矿物学论文都根据Whittaker等(1956)创立的蛇纹石矿物结构分类，把蛇纹石矿物分成三个类型：1)具有圆柱结构的纤蛇纹石；2)具有平整结构的利蛇纹石；3)具有一个交替波状结构的叶蛇纹石。纤蛇纹石均为两层结构，以斜纤蛇纹石产出最广泛， a 轴平行圆柱体轴或纤维轴(Whittaker 1956 a)。正纤蛇纹石少见，两层结构层之间旋转 180° ， a 轴仍平行纤维轴(Whittaker 1956 b)。副纤蛇纹石则极罕见，层之间也旋转 180° ， b 轴平行纤维轴(Whittaker 1956 c)。1975年，Whittaker复查了早期的分类依据，据以后的研究工作，再一次肯定了以结构为基础的分类为：纤蛇纹石、副纤蛇纹石、利蛇纹石和叶蛇纹石。

根据结构层堆垛的差别，所有平整结构的一层、两层和多重层，可看作利蛇纹石的多型(Polytypes)。斜纤蛇纹石和正纤蛇纹石圆柱体结构的一层和两层，看作纤蛇纹石的多型。于是，按照多型的命名，斜纤蛇纹石有斜纤蛇纹石 $2M_{c1}$ ，或罕见的斜纤蛇纹石 $1M_{c1}$ 和正纤蛇纹石 $2Or_{c1}$ 的多型。利蛇纹石有一层 $1T$ 型和具有更复杂的结构标志，如利蛇纹石的 $6T$ 型(Baily 1969, Hall等1976)。多型的命名和较老的纤蛇纹石命名在这次年会论文中都同时采用。

纤蛇纹石和利蛇纹石之间在堆垛方面的重要差别，已由Middleton等(1976)，Cressey

等(1976)研究清楚。强调了波伏棱 (povlen) 型结构特征, 也就是圆柱体心为纤蛇纹石 $2M_{c1}$ 与具有多边形外带的纤蛇纹石 $2M_{c1}$ 或圆柱体心为纤蛇纹石 $2Or_{c1}$ 与具有多边形外带的利蛇纹石 $2H_0$ 。通常它们的直径大于 $500 \times 10^{-10}m$, 这两种堆垛形式分别在单纤维中观察到。从纤蛇纹石型的堆垛发现, 中心部分为纤蛇纹石圆柱体卷层结构, 而多边形外带一般为平整层结构。

应该说明, 正叶蛇纹石这一术语曾由 Brindley 等(1954) 用来描述一个具有大的超结构的蛇纹石, 后被 Zussman 等(1957) 指出, 这个物质不是叶蛇纹石, 而是相当一个 6 层正六方蛇纹石。这已由 Hall 等(1976) 描述, 其细节似利蛇纹石 6T, 尽管相当及时地不承认正叶蛇纹石, 但以后在研究工作中和文献中, 还有人坚持用这个不恰当的术语, 导致近年来多次的混乱。

Yada (1967, 1971) 使用高分辨电子显微镜拍摄了纤蛇纹石的横切面图, 他进一步采用象处理技术, 在斜纤蛇纹石和正纤蛇纹石中分辨出 Si 和 Mg, 结构层在 c 轴的排列清楚地分辨出。并确认了 Whittaker (1953) 用 X 射线衍射指出的结构细微特征。进一步确认了 Kunze (1961) 提出的叶蛇纹石具有波状结构。

Middleton 等(1976) 用电子衍射研究了个别的副纤蛇纹石纤维, 首先从标准的纤蛇纹石中获得没有附加反射的、一个完全的衍射图, 确认了 Whittaker (1956 c) 早期的 X 光工作。研究结果指出, 副纤蛇纹石可以有从单一的圆柱体到占主要的多边形的结构范围。它类似于所描述的波伏棱形的斜纤蛇纹石和正纤蛇纹石 (Middleton 和 Whittaker, 1976; Cressey 和 Zussman 1976)。

Peterson 等(1979) 提出了关于水镁石和三水铝矿的结构和蛇纹石平整结构的分子轨道计算。一些结构已被 Radoslovich (1963 a, b) 和 Wicks, Whittaker (1975) 研究了。

来自加拿大几个产地的纤蛇纹石石棉的穆斯鲍尔效应, 已被 Blauw, Stroink、Leiper 和 Zentilli 发现。Fe²⁺ 仅仅存在于八面体位置, Fe³⁺ 分布于八面体和四面体间。在蛇纹石中, 铁的氧化态倾向已被 Whittaker (1970) 讨论过。

1980 年 5 月在意大利 Turin 召开的第四届国际石棉会议, 关于蛇纹石矿物学方面共提出 5 篇论文, 其中 Yada 等(1980) 所著《纤蛇纹石在原子分辨下的直接观察》, 采用了光学过滤方法和象处理技术研究纤蛇纹石结构, 用完好面和逐步移动面的模型代替了真的圆柱体晶格, 把象处理同象的计算机模拟进行比较。解释了硅氧四面体和水镁石八面体的位置在纤蛇纹石的每个联结层中的相对关系、发现了正纤蛇纹石与斜纤蛇纹石结构差异的直接证据, 即正纤蛇纹石的两层结构层之间具有 180° 旋转, 而在斜纤蛇纹石中的两层结构层间没有 180° 旋转。同时也分析了副纤蛇纹石的晶格象。同时在《叶蛇纹石在原子分辨下直接观察》一文中, 他发现叶蛇纹石有两个结构特征: 1) 附加点显示了 $14.6 \times 10^{-10}m$ 周期的两层结构; 2) 在电子衍射图中常观察到嵌入的条带, 类似于在 (001) 面上所形成的显微双晶。

Baily (1980) 指出, 蛇纹石的晶体形态和结构包括平面的 (利蛇纹石、镁绿泥石和八个未定名的铝种)、交替波 (叶蛇纹石) 和圆柱卷曲 (纤蛇纹石)。这些差别 Bates (1951) 和 Roy 及 Roy (1954) 作过解释, 由四面体和八面体层横向大小之间相配程度所引起。他根据蛇纹石的晶体化学特征将蛇纹石族矿物归纳为 13 个种, 即: 斜纤蛇纹石 (Clinochrysotile)、正纤蛇纹石 (Orthochrysotile)、副纤蛇纹石 (Parachrysotile)、叶蛇纹石

(Antigorite)、镁利蛇纹石 (Magnesian lizardite)、镁绿泥石 (Amesite)、铝利蛇纹石 (Aluminian lizardite)、镍利蛇纹石 (Nickelian lizardite)、磁绿泥石 (Berthierine)、锌镍绿泥石 (Baumite)、铁蛇纹石 (Greenalite)、肾硅锰矿 (Caryopilite)、绿锥石 (Cronstedfite)。他指出,在纤蛇纹石和叶蛇纹石中很少有或没有四面体的代替,所以富 Si 的四面体层的横向尺寸小于富 Mg 的八面体层。就纤蛇纹石来讲,通过四面体的倾斜,1:1 层发生卷曲,来实现四面体和八面体的结合。在圆柱卷层中,外边是较大的八面体,纤蛇纹石被卷曲成同心(同轴)的圆柱体、螺旋的、多螺旋的和锥套锥的形式。Pundsack(1956)指出,紧密堆垛的纤蛇纹石圆柱体管状模式的密度太大,电子显微象表明,除了多数管是空心外,的确有的管被外来物质充填,经超声波处理分离后,充填物质的电子衍射表明为非晶质 (Martinez 等 1964)。

Yada (1971) 指出,个别纤维的直径从一个样品到另一样品是可变的,但最常见的外径值在 $220-270 \times 10^{-10}\text{m}$ 内,它的内径为 $70-80 \times 10^{-10}\text{m}$,有的纤维外径大于 $350 \times 10^{-10}\text{m}$,似乎由于生长条件的变化,通过不连续的增长而形成。Jagodzinski 等 (1954) 曾推测,在纤维中包括径向和轴向位错两种生长机理。Wicks (1979) 指出纤蛇纹石的直径个别约达 $1 \text{万} \times 10^{-10}\text{m}$ 。

在叶蛇纹石中,一个类似的卷曲趋势通过四面体周期地倒置而中断,所以弯曲变化方向为 180° 。虽然周期倒置形成一个粗大的板状晶体,而实际结构具有沿 X 方向波间,周期约 $40 \times 10^{-10}\text{m}$ 超结构的交替波结构。在结构中,一些 Mg 和 OH 离子必定在四面体的倒置区中被缺少。所以,从理论上讲,叶蛇纹石的 Mg 和 OH 相对纤蛇纹石是不足的。叶蛇纹石,但不是所有叶蛇纹石,出现附加的少量 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子,在四面体中代替 Si,在八面体中代替 Mg^{2+} ,这些代替减少了四面体至八面体在这方向中的不吻合现象。Kunze (1961) 指出,阳离子代替应当有效地改变层的不相吻合的程度和层的弯曲半径。在叶蛇纹石中,通过层的倒置中断了层的卷曲。实际是由于结晶作用期间比纤蛇纹石有较高的压力所致。然而,在 Evans 等 (1976) 的人工合成数据的稳定范围的坡度表明,对叶蛇纹石在较高的温度下形成、为利蛇纹石和纤蛇纹石高温变质作用的变种,而不是一种应力矿物。

大多数利蛇纹石,镁绿泥石和其它的 Al 蛇纹石中也具有较大的 R^{3+} 对四面体和八面体的代替。在镁绿泥石中和其它铝蛇纹石中,四面体横向尺寸等于或大于相应的八面体。这种层彼此能通过它们的厚度或四面体的旋转来调节。

Povlen 型纤蛇纹石,由 Krstanovic 等 (1964) 根据它的电子显微象为板条状形态特征而命名的。它的晶体结构已为 Whittaker 等用 X 射线衍射和电子衍射等方法研究过。与纤蛇纹石相比,它的特点是外径较粗,大于 $500 \times 10^{-10}\text{m}$,一般为 $700-2000 \times 10^{-10}\text{m}$ 电子衍射和纤蛇纹石相同,有层线分布的衍射斑,但它有 hkl 反射,按对称也可分为斜纤和正纤。

近年来江绍英等 (1981) 首先进行了中国北方白云岩型纤蛇纹石的矿物学研究。系统地报导了典型白云岩型石棉矿床纤蛇纹石矿物特点,发现了吉林集安的石棉矿,一些采区以正纤蛇纹石为主 ($>80\%$) 的集合体,个别纤维束可富集到 90% ,首次提出它的 X 射线衍射谱,红外吸收光谱及螺旋结构的电子衍射谱,在电子衍射谱上发现 a 轴与纤维轴之间有一倾斜角,在 $0-3.5^\circ$ 间变化。在国内第一次报导了副纤蛇纹石及其它纤蛇纹石(斜纤、正纤)的各

种电子衍射谱(卷曲式、螺旋式)。对不同结构类型的红外光谱、热转变做了合理的分析。

李幼琴等(1981)系统地研究了我国主要石棉矿区的蛇纹石矿物的红外吸收光谱,提出了蛇纹石矿物族的红外光谱及相变特征,并结合结构类型进行了分析,同时对加热的红外光谱及相变特征及共生矿物的红外光谱都进行了论述,他们第一次提出四川石棉矿纵纤蛇纹石石棉样,经红外吸收光谱和 X 射线衍射鉴定大都与水镁石共生,其中有的以水镁石为主,含有少量纤蛇纹石,有的是斜纤蛇纹石与水镁石的混合,有的样纤蛇纹石、水镁石、方解石各占1/3。更正了前人一直认为四川石棉矿纵棉中水镁石罕见的看法,引起了工业部门的高度重视。

在“蛇纹石的电子显微镜研究”中杨大宇等(1983)报导了正纤蛇纹石的二维晶格象(纵断面),清楚地显示了间距为4.5、 $4.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 和 $7.3 \times 10^{-10}\text{m}$ 的二维晶格象,也报导了所观察到正纤蛇纹石的螺旋生长形态和位错。

在开展四川石棉矿蛇纹石矿物学的研究中,江绍英等(1982)发现蛇纹石与其它矿物形成两种新型的规则混层矿物:七埃绿泥石(叶蛇纹石)/膨胀绿泥石(S(An)—Cg)和绿泥石/叶蛇纹石(C-An)两者都具有明显的d(001)约等于 $32 \times 10^{-10}\text{m}$ 的反射。同时还发现一种深绿色粗纤维的纤蛇纹石为Povlen型羟基纤蛇纹石。刘维等(1984)对Povlen型羟基纤蛇纹石提出了系统的矿物数据,拍摄了 $d=1500 \times 10^{-10}\text{m}$ 清晰的二维(4.5 、 $7.3 \times 10^{-10}\text{m}$ 横切面晶格象,其横切面呈圆形及多边形两种。并发现其横切面多边形外带的利蛇纹石各种堆垛形式。

在红外光谱研究方面,对与纤蛇纹石共生矿物谱形的特点及变化和影响纤蛇纹石Si—O伸缩振动吸收强弱,谱形变化的各种因素进行了分析和论证。

在 X 射线衍射方面,我们获得全国主要石棉矿区蛇纹石(特别是纤蛇纹石)的1000多张谱图,总结了在 X 射线衍射谱上如何根据各自的特征反射将斜纤蛇纹石。正纤蛇纹石、Povlen型纤蛇纹石、利蛇纹石、叶蛇纹石加以区别,提出了它们的谱图及数据。以上结果都得到了电子衍射的证实。

通过 X 射线衍射、红外光谱及差热分析,确定了纤蛇纹石结晶的好坏,提出了一套方法,对工业上合理使用石棉以及解释石棉的物理性能之间的差异都起了重要作用。

通过 X 射线衍射、差热分析和化学分析确定了纤蛇纹石中水镁石和磁铁矿的含量。

中国科学院地球化学研究所朱和宝,在对蛇纹石矿物的近代矿物学研究方面:如光吸收谱、晶体场的理论解释、穆斯鲍尔效应、核磁共振、电子顺磁共振等也进行了系统而深入的研究。

现代观点认为,蛇纹石矿物性质方面已取得化学的、物理学的研究结果。采用各种常规手段和近代手段如电子显微镜、电子探针。近代矿物物理方法,与 X 射线衍射、红外光谱、热分析等相结合,已成为研究蛇纹石矿物极重要的手段,研究结果对于不同蛇纹石矿物的生成条件和工业应用可提供极重要的信息和依据。

二 蛇纹石矿物的结构

概述:现在已充分证明,所有蛇纹石矿物,不管是否具纤维状特征,都属层状结构(图1—1),与高岭石类似(Warren, Hering 1941, Aruja 1943, Whittaker 1953)。理想

结构由复合层组成，属三八面体型，每一个复合层（结构单元层）有二种结构：一个是SiO₄四面体连接成网状（Si₂O₅）_n，在层中所有的四面体朝向一方，由水镁石连接，在水镁石层中，一个方向上每三个羟基中的二个被硅氧四面体角顶的氧代替，由于水镁石层和磷石英层的大小显著不同（磷石英层为5.0×8.7×10⁻¹⁰m，水镁石层为5.4×9.3×10⁻¹⁰m）这样蛇纹石矿物常常出现偏离简单结构的情况，导致了结构和形态上的差异，结构单元层之间相互叠置时，也可产生层状矿物中常出现的各种有序和无序的堆垛，形成蛇纹石的多型。为了补偿基本结构层间不相适应的情况，可有三种方式：1) 同时或分别地在四面体层中Si离子被较大的离子代替，而在八面体层中的Mg离子被较小离子代替；2) 使八面体层或四面体层变形，通过增强层间键力保持平衡；3) 结构单元层弯曲，使八面体层居外，四面体层居内。对于蛇纹石矿物可以按上述三种方式单独或混合出现。

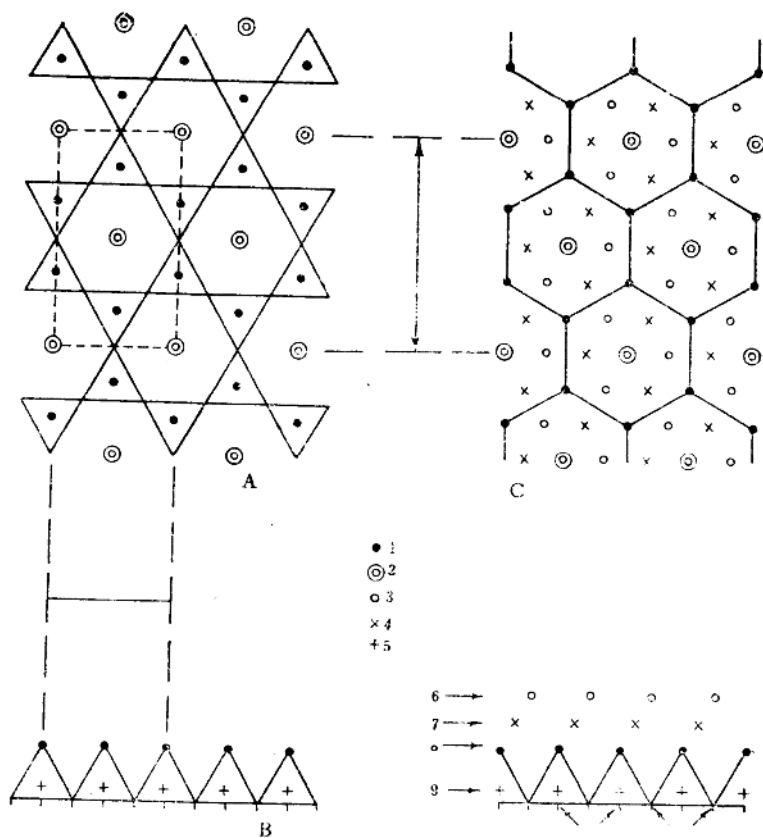


图 1-1 蛇纹石层的结构

1—两层共有的O； 2—水镁石层底部的OH； 3—水镁石层顶部的OH； 4 Mg + Si； 5—Si； 6—每一晶胞有3(OH)； 7—每一晶胞有3Mg； 8—每一晶胞有2(O)，1(OH)； 9—每一晶胞有2Si

1. 斜纤蛇纹石 Mg₃Si₂O₅(OH)₄

纤蛇纹石 2M_c， a≈5.34×10⁻¹⁰m b≈9.25

c≈14.65， β=93.3°

纤蛇纹石 $1M_{c1}$ $a \approx 5.35 \times 10^{-10}m$, $b \approx 9.25$, $c \approx 7.33$

斜纤蛇纹石是形成丝状纤蛇纹石石棉(温石棉)的主要成分,在致密块体或碎裂样品中,也作为细小纤维产出。纤维由圆柱体卷层的1:1层组成。固定的单纤维 X 射线衍射与绕纤维轴旋转 360° 的单晶 X 射线衍射图相似,由尖锐的 hol 和 hko 反射组成。由来自魁北克 Thetford 一个样品的 $60\bar{1}$ 反射漂移可以断定,圆柱体卷层的末端是不相配的,形成平行纤维方向与一个单位晶胞重叠的螺旋状 (Whittaker 1956 a),这个重叠预示了纤维内、外半径的平均值为 $84 \times 10^{-10}m$ 。

根据 ool 反射的宽度和 hko 反射位置的漂移可进一步断定,许多样品的纤维壁厚,明显地稳定在约 $7.3 \times 10^{-10}m$ 层的10倍厚,内、外直径平均约 $180-250 \times 10^{-10}m$ (Whittaker 1957, Toman and Frueh 1968, a, b)。这些计算值与观察值十分一致。不同的样品,显示出平行于纤维轴不同程度的轴无序。纤维的方向总是沿 $5.3 \times 10^{-10}m$ 轴重复,对层状硅酸盐来讲,为 a 重复。

在结构中,每一层八面体的阳离子占据相同的位置。由于卷曲的结果,连续层之间有连续改变重合,所以层之间的正常氢键未显示出来 (Wicks和Whittaker, 1975)。相反,相邻层被固定在 X 方向,并通过波形底面氧表面平行于纤维。其中投影 O (1) 原子固定在下层表面的 OH 群的上方,OH 群的排列平行于绕纤维卷曲的 Y 方向扩展,即沿纤维轴 $a/2$ 间隔上。在 Y 方向相邻层的配置中具有无序。Wicks 等 (1975) 认为,弯曲氧表面是四面体和八面体的横向尺寸不相配的直接原因。除了所述的卷曲效应外,也有人认为,是由八面体 Mg 阳离子面压缩的弯曲引起,同样,在 Z 方向的半径中引起底面氧的弯曲。

在纤蛇纹石中,相邻层的堆垛包括弯曲底面氧表面,在很大程度上受空间堆垛控制而不受氢键位置控制,所以,扩大理论上的多型对面结构并不合适。Whittaker (1953, 1956 a) 通过对斜纤蛇纹石强的 hol 反射分析指出,为了使相对的 O 和 OH 表面在空间固定一起,上层沿 $+x$ 平行于圆柱体轴漂移(图1-2),通过较小的变化 ($0.078a = 0.417 \times 10^{-10}m$, 得出 $\beta = 93^\circ 16'$ 。在相邻层中变化的方向有 $\delta = 0.019$, $a = 0.101 \times 10^{-10}m$ 附加较小的畸变漂移,所以关于 β 角没有肯定的结果。但 δ 漂移不产生沿 Z 轴的二层重复,仅通过极少的奇数反射来确定,这些反射相对于偶数反射是相当弱的。Wicks (1975) 使用了 $2M_{c1}$ 符号来叙述这个圆柱体结构(这里的角注 c 代表圆柱体,2 代表二层一重复, M 为单斜晶系)。第二个理想的单斜两层结构,假定 β 约 $90^\circ 4'$ 。正如 δ 漂移的方向一样,其中八面体阳离子位 I 和 II 在相邻层交替了。

Shitov 等 (1966) 叙述了三个一层单斜纤蛇纹石样品, β 角接近 $106^\circ 5'$, 此结构没有详细测定,可能相应于 Wicks 和 Whittaker 的 $1M_{c1}$ 模式,每层(理想的 $\beta = 94^\circ 1'$ 或 $106^\circ 4'$) 间具有 $0.417 \times 10^{-10}m + \delta$ 漂移, $1M_{c1}$ 结构与 $2M_{c2}$ 的区别,在于前者仅有较小畸变的 δ 漂移,在连续层中不改变方向,因此每层是相同的。Wicks 等 (1975) 指出,第二个一层圆柱体的结构规定,每层间具有 $0.417 \times 10^{-10}m - \delta$ 漂移的 $1M_{c2}$,理论上也是可能的。这个结构的 β 角接近 92.5° 。控制小的 δ 漂移方向的原因尚不清楚。

Faust 等 (1969) 叙述了一个天然镍斜纤蛇纹石类似物,定名为镍纤蛇纹石。 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 纤蛇纹石类似物已由 Noll 等 (1960) 和 Jasmund 等 (1970) 人工合成。

2. 正纤蛇纹石 $Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4$

$$a \approx 5.34 \times 10^{-10}m, b = 9.2, c = 14.63, \beta = 90^\circ$$

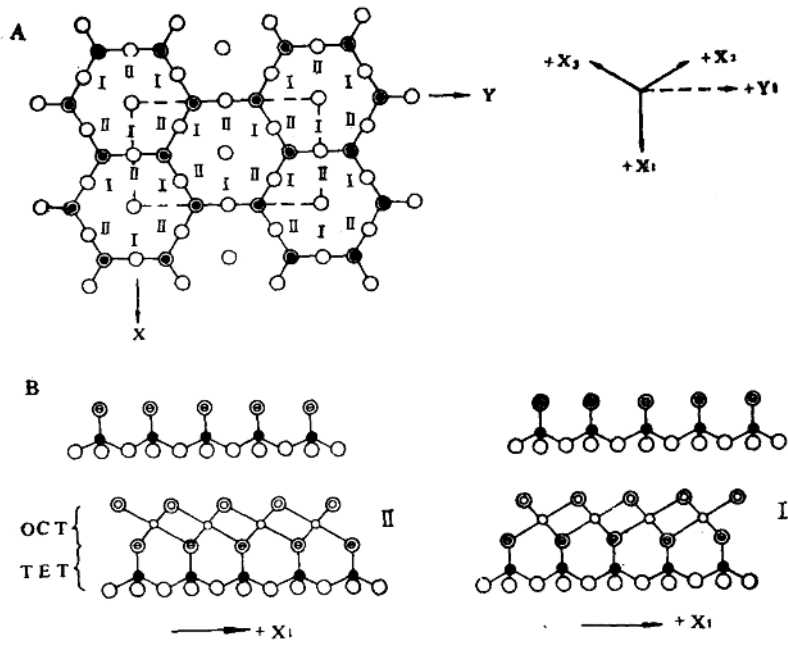


图 1-2 (a) 对于 1:1 层四面体网上部的八面体阳离子位置 I 和 II 位的确定, 以固定六方轴为准
 (b) 八面体层针对固定的 X_1 在相反方向倾斜, 由八面体阳离子位 I 或 II 的占据引起 (Bailey, 1969)

正纤蛇纹石是纤蛇纹石的斜方形式, 所研究样品是根据无螺旋 (即卷曲末端相配) 的圆柱体晶格。它在纤维或碎裂样品中少量存在。偶尔为主要成分产出。正如在斜纤蛇纹石中那样, 正纤蛇纹石的纤维轴与 X 结晶轴一致。在相对层的表面上, 底面氧相对于 OH 群排列, 与斜纤蛇纹石有相似的扩展和收缩。交替层旋转 180° (等于变换了八面体阳离子位 I 和 II)。然而, 小的漂移必然彼此消除, 使它们结合在一起, 得出 $\beta = 90^\circ$ 。然而, 因为相邻层中八面体阳离子位 I 和 II 的交替使正纤蛇纹石的两层特点比斜纤蛇纹石更明显 (hol, l 奇数反射更强) (Whittaker 1956 a)。其中 δ 形变的漂移向下 (undershifts), 在相反方向以 $0.4 \times 10^{-10}m$ 漂移, Wicks 等 (1975) 标明所观察的这个结构为 $2Or_{c1}$, 第二个结构标明为 $2Or_{c2}$, 除了 δ 向上漂移 (overshifts) 外, 相似于 $2Or_{c1}$ 。 $2Or_{c2}$ 结构在理论上是可能的, 应当通过不同的 2ol 强度来区别。

3. 副纤蛇纹石 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

$$a \cong 5.3 \times 10^{-10}m, b \cong 9.24, c \cong 14.7 \quad \beta = 90^\circ$$

副纤蛇纹石是纤蛇纹石种中的次要成分, 因纤维平行 Y 轴而不是沿 X 轴延长而命名 (Whittaker 和 Zussman 1956)。Whittaker (1956 c) 指出, 这种纤维具有平均半径约 $97 \times 10^{-10}m$ 的圆柱体螺旋形式, 为两层斜方形式结构, 正如在纤蛇纹石结构中一样, 层绕圆柱体壁随机地消失, 但这个方向是 X 而不是 Y。结合层的波形出现在沿纤维轴 Y 的 $nb/6$ 的间隔处, 而这个层通过这些间隔也随机地消失, 这意味着层状硅酸盐的正常强度的 hol 反射是缺少的。而通常弱的 okl 反射仅当 $K=6n$ 时存在。Whittaker 指出, 交替

层可以通过 $b/12$ 的相对漂移而消失。由于有用的反射很少，所以结构没详细测定。

4. 叶蛇纹石

$M[Mg_3(1-1/m)Si_2O_5(OH)_{1.3}(1-2/m)] \mid \Delta m = m, a/2 \cong m \cdot 2.55 \times 10^{-10}m$
空间群 $pm, p2/m, b \cong 9.23, c \cong 7.27 \text{ \AA}, \beta = 91^\circ 6'$ 。

采用叶蛇纹石名称与板状形态或碎裂蛇纹石相应，它也可以是粘土颗粒。沿 X 方向具有大的重复间距的超结构。Zussman (1954) 继承了 Onsager 早期的口头提示，用 X 射线和光学衍射显示了超结构必定由重复的波状结构引起。Kunze (1956, 1958, 1961) 做了更详细的结构分析，证明确切的模式为一个交替波形，其中 1:1 层的反向边在每个波零点处 (图1—3)。第一个相近的每半波其弯曲半径为 $70 \times 10^{-10}m$ ，与在纤蛇纹石圆柱体发现的半径相似，精细的研究表明，这个波稍微不对称。相邻的半波略有不同的弯曲半径。Kunze 所研究的样品中，在水平面上超结构 A 重复为 $43.3 \times 10^{-10}m$ ，或 8.5 倍于亚晶胞正常的 a 重复。相邻半波具有不同的宽度。由于在 $1/2$ 波中包括 9 个四面体，在另一方向仅有 8 个四面体，这就导致每半波平均有 8.5 个四面体或在全波中有 17 个四面体。因为一个四面体的边宽是 $a/2$ ，所观察 $A = 17 \times a/2 = 43.3 \times 10^{-10}m$ 的超结构，在八面体的 Mg 水平处仅相当于 $8a$ ，因而每个全波包括有 16 个八面体。为了连接 17 个四面体与 16 个八面体，在每个全波中 (即在图 1—3 线 QQ' 中) 倒置点处，四面体层要求结构变形。Kunze (1958) 指出，像 Onsager 预测那样，沿倒置线六方四面体环变到在 Y 方向交替的八方和四方环，在这些环中，有一半四面体指向相反的方向，如图 1—3 所示；在四面体 X 水平处，产生一个附加的 $a/2$ 呈全波重复 16 个八面体的 Mg 原子，沿 X 整个结构扩展为连续的正弦波。而一个 Mg 在弯曲线 (见图 1—3K 处) QQ' 处，作为相邻半波之间的连接桥。尽管层倒置，而 Mg 坐标仍属于八面体。Mg 在 QQ' 的 $1/3$ 处，通常由 $4OH + 2Or$ 变到相近的 $2OH + 4O_x$ 。正如沿全波所测量的一样，最上部八面体的 OH 表面的 X 水平处，仅有 15 个 $a/2$ 重复。为了在倒置区固定这些波形，这些桥的 Mg 原子最相近的变化，是由于一些 OH 群在 QQ' 处消失。由于存在两个而不是一个 Mg 原子桥，所以在 PP' 和 RR' 处弯曲点不等于 QQ' 。

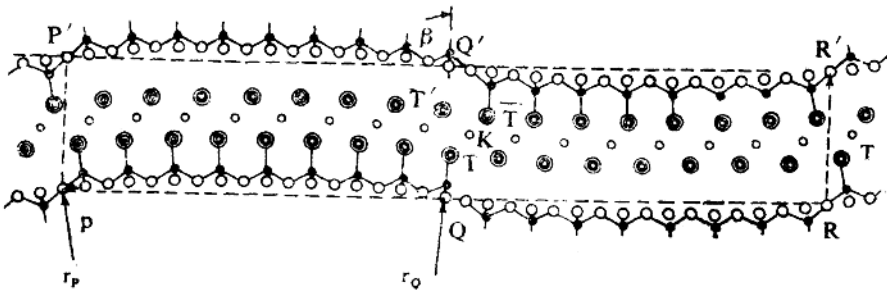


图 1—3 叶蛇纹石的交替波结构其中相邻半波的四面体指向不同的方向，样品中沿 PP' 和 RR' 朝向 X 方向， $A = 43.3 \times 10^{-10}m$ 的超结构包括 17 个四面体 16 个八面体 (参考 Kunze 1961)

由于层相互连接，在两个倒置点处和弯曲不显示正常的氢键，所以叶蛇纹石的结构不能用面多型的方式讨论。反向波引起层轻微的位移其结果为单斜， β 角为 $91^\circ 6'$ 。亚晶胞

($5 \times 9 \times 10^{-10} \text{m}$)保持C一心，而超结构反射接近的间距为 $h+k=2n+1$ ，干扰了这个衰减。Kunze (1958) 测定了 $43.3 \times 10^{-10} \text{m}$ 样品的空间群为 Pm ，他 (1961) 指出，在重复的超结构中，甚至有许多四面体可能属于 $p2/m$ 空间群，在许多叶蛇纹石的 X 射线照片中，沿 Z 的条纹表明，相邻层堆垛中有随机的现象。二层 C 重复的三斜叶蛇纹石是假定的，理论上可能，但在自然界未发现。

超结构交替波常常沿 X 方向观察到，显微形态为板状，非常为长条状或在平行于波形 (Y 方向) 凸出和凹入延长处裂开。Kunze (1958) 指出，在成分上小的差异将改变波的弯曲半径和超结构 A 重复的大小。虽然在全波中样品的 $A=43.3 \times 10^{-10} \text{m}$ 和 17 个四面体 ($a/2$ 宽度) 的结构已测定，而相应于不同四面体数 (m) 的相似波可能具有超结构重复 $Am=m \cdot a/2$ 。Zussman 等 (1957)，Chapman 等 (1959)，Kunze (1961) 和 Shitov 等 (1966) 记述了许多不同的样品，用电子衍射和电子光学条纹测量，超结构重复值从 18 到 $110 \times 10^{-10} \text{m}$ 以上，大多数值在 $25.5 \times 10^{-10} \text{m}$ 和 $51 \times 10^{-10} \text{m}$ (即 $m=10-20$) 之间。Kunze (1961) 已预计，当相邻半波等于四面体数 ($m=2n$) 时，在所有 p、Q 和 R 三个倒置点处，层的反向将要求四方和八方四面体环 (图 1-4)。

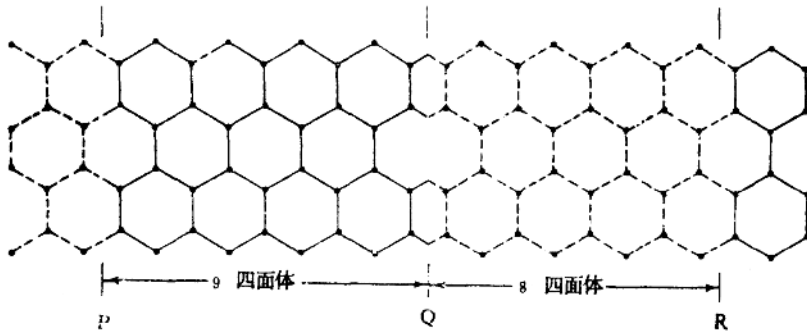


图 1-4 在叶蛇纹石中沿图 1-3 倒置线 QQ' 六方环变为四方和八方环，在相邻半波中四面体交替向上 (实线) 和向下 (点线) (参考 Kunze 1961)

理想的结构 $A=43.3 \times 10^{-10} \text{m}$ ，包含 17 个 Si 四面体，16 个 Mg 和上部 15 个 OH 群。相应的理想成分为 $17(O_3 + Si_2 + O_2OH) + 16Mg + 15(OH)_5 = 17(O_3 + Si_2 + O_2OH + Mg \frac{48}{17} + (OH) \frac{45}{17}) = Mg_{2.8235} Si_2O_5 (OH)_{3.647}$ 。叶蛇纹石具有超结构重复的不同值和在全波中有不同的四面体数 (m)，必有不同的理论成分： $m[Mg_{3(1-1/m)} Si_2O_5 (OH)_{1+3(1-2/m)}]$ ，对于任一 m 值，这些成分相当于从理论化学式 $m[Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4]$ 中排除了 $Mg_3 (OH)_6$ ，当 $m=10$ 和 $m=20$ 时，成分分别是 $Mg_{2.70} Si_2 O_5 (OH)_{3.40}$ 和 $Mg_{2.85} Si_2 O_5 (OH)_{3.70}$ 。

5. 镁利蛇纹石 $Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4$

利蛇纹石-1T 空间群 = $p31m$

$$a=b=5.31, \quad c=7.31 \times 10^{-10} \text{m}, \quad \gamma=120^\circ$$

利蛇纹石-2H 空间群 = $p6_3cm$

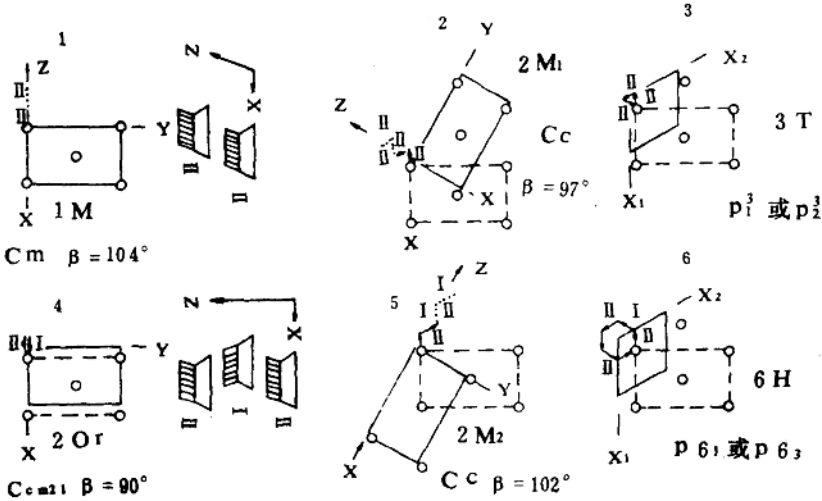
$$a=b=5.31, \quad c=14.62 \times 10^{-10} \text{m}, \quad \gamma=120^\circ$$

镁利蛇纹石常常有少量的 Al 或 Fe 对 Si 和 Mg 的代替，在细粒蛇纹石块体中，它是

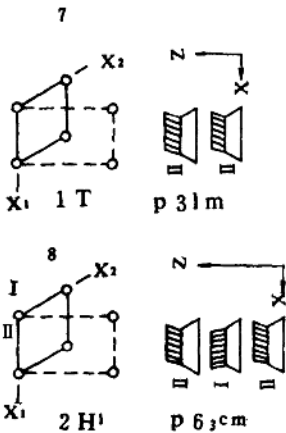
最多的变种。Whittaker 和 Zussman (1956) 把利蛇纹石确定为具有一层正交单位晶胞的板状蛇纹石。后来, Wicks 和 Whittaker 介绍了利蛇纹石名称, 并扩展到所有平面蛇纹石结构。

Rucklidge 等 (1965) 检查了来自康沃尔群 Kennack Cove, Lizard 区 1T 利蛇纹石小晶体, 发现它偏离了理想的 1T 结构 (图1—5) 不少。这些晶体宏观上为球形, 可能由于晶体中有少量的四面体和八面体代替所引起。个别层有40%的可能性以 $\pm b/3$ 随机消失。

1 间层沿 X 轴漂移



2 无漂移



3 间层沿 Y 轴漂移

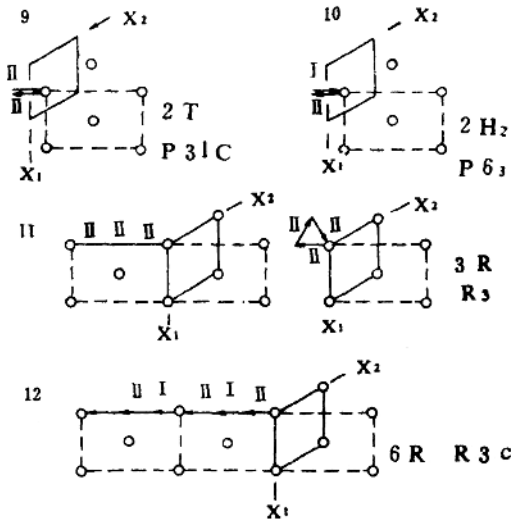


图 1—5 12个理想的 1:1 多型的偏离 (由Bailey 1969修正)

因而导致了 $K \approx 3n$ 反射的条纹（有关正交晶胞的指标）平行于 Z ，一些晶体出现了附加的反射，在理想的 $1T$ 结构所得出的那些反射位置的中间，它们也可能是锐的或漫散射。这些附加点加上 hol 和 $h\bar{o}l$ 反射强度是不相等的。有人认为，在晶体中有小晶畴存在。一些晶畴仅在 I 位中有定向的八面体层，另外一些仅定向在 II 位，而第三类型的晶畴有 I 和 II 八面体位 ($2H_1$ 次序) 完全规则的交替。在第三种晶畴类型比例中，从晶体到晶体的变化和八面体位 I 和位 II 规则地交替，为观察的漫散射度和附加点位置的变化所引起，即 hol 和 $h\bar{o}l$ 的强度不等。

Krstanovic (1968) 检查，来自南斯拉夫 Avala 山的无序利蛇纹石，部分二维结构的修正仅采用 hol 反射表示，八面体 Mg 阳离子位于一个平面内，比角顶氧加上内部 OH 阴离子更靠近上部 OH 阴离子面。归结于八面体阳离子位置的 I 和 II 位随机的通过整个晶体并加上层间随机以 $b/3$ 漂移。 hol 和 $h\bar{o}l$ 反射强度相等。由于 I 和 II 型层相等，无最大的漫散射，指示了一个 2 层 Z 轴周期。与 Kennack Cove 的利蛇纹石结构相似。

来自南斯拉夫 Radusa Chromite 矿山的其它无序利蛇纹石晶体，有不等的 hol 和 $h\bar{o}l$ 强度。由于采纳了不等的 I 和 II 型八面体取向的数目 (Krstanovic 1968)，出现 hol 和 $h\bar{o}l$ 强度之间偏离最大的晶体，因此显示仅包含一种接近 $1T$ 结构层型。接近端员的两个这种晶体的部分结构分析指出，无三方对称，而在很大程度上是结构变形。尤其是 1:1 层以八面体 Mg 阳离子不共面的方式弯曲，而底面氧在 Z 方向以 $0.4 \times 10^{-10}m$ 分开。与在纤蛇纹石中观察层的间距相似。

6. 镁绿泥石 $[(Mg, Fe^{2+})_{2.0}Al_{1.0}](Si_{1.0}Al_{1.0})_2O_5(OH)_4$

空间群 = $C1$ $a = 5.319$, $b = 9.208$, $c = 14.060 \times 10^{-10}m$

$\alpha = 90^\circ 01'$, $\beta = 90^\circ 27'$, $\gamma = 89^\circ 96'$

镁绿泥石是少见的板状蛇纹石，通常呈六方柱状平行 Z 轴延长，四面体和八面体中有大量的 Al 代替。多年来，这个矿物被认为是绿泥石系列内的端员成分。Gruner (1944 a) 曾指出，它是以 1:1 层型为基础。Gruner (1944 a) 和 Brindley 等 (1951) 观察了镁绿泥石晶体，发现常常显示了 $K \approx 3n$ 反射，而随机层有以 $\pm b/3$ 移动的征兆，表明许多镁绿泥石晶体规则层的堆垛是基于 $2H$ 层次序的畸变。Steinfink 等 (1956) 根据理想的 $2H_2$ 空间群 ($p6_3$) 修正了来自苏联 Saranovskoye 铬铁矿床的镁绿泥石晶体结构，未发现四面体或八面体阳离子的有序化。他们叙述了所观察的 (001) 六次二轴双晶面，归结于天然的二轴变形，然而，Hall (1974) 指出，来自南极洲镁绿泥石中的二轴双晶是常见之事而不能归因于形变。虽然双晶的晶体产生一个平均的衍射对称，即六方对称。而个别的双晶切割了较大的集合体。光轴角 $2V$ 始终接近 20° ，为轻微的三斜单位晶胞几何对称和三斜衍射对称。虽然结构没有得到完全修正，但 Hall 仍把三斜对称归结于四面体和八面体阳离子的有序化引起。在两层结构中，有六个独立的八面体，观察到两个八面体尺寸小于其余 4 个。认为较小的八面体富 Al，而较大的八面体富 Mg，四面体阳离子有序化的图象存在于理想的 $2H_2$ 结构中。相邻层的四面体应当彼此相等。实际上有不同的 Si、Al 成分，也就是说有不同的 T—O 键长。

现已发现几个这样的镁绿泥石晶体，它们以规则层的堆垛次序区别于 $2H_2$ 结构。Steinfink 发现一个 $2H_1$ 的镁绿泥石晶体，其理想空间群为 $p6_3cm$ 。Hall 等 (1976) 叙述了来自 Antarctica 镁绿泥石晶体中层的次序像理想的 $6R$ 多型的次序那样，据它们的光性消

光图提出一个低于斜方的真实对称。Stedman 等 (1962) 报导了一个不同于前者的 6 层三斜结构, 仅稍微偏离菱面体 R_3 对称, 这一结构可看作理想的 $2H_1$ 的三次螺旋轴操作的结果。这样就产生层的堆垛次序问题, 对零层来讲, 层间沿 Y 以 $b/3$ 规则交替漂移。Baily 认为, 层重叠的各种混合类型不能考虑作为堆垛次序的结果 (由 Hall 等 1976 命名的 $6R_2$), 也不包括在它的理想结构之中。常常共同具有 I 和 II 八面体阳离子位的规则交替特征的 $2H_2$ 结构。除了指示附加的堆垛次序 $K \approx 3n$ 反射外, 所有的 X 射线粉末图将是相同的。

镁绿泥石含 Mn^{2+} 的类似物被命名为柯绿泥石 (Peacor 等, 1974), 除了晶体中显示堆垛无序外, 可分辨出相当规则的二层和六层堆垛形式。二层形式的空间群 $\rho 6_3$ 与 $2H_2$ 多型相同, 即在镁绿泥石中是最多的。Stedman 等 (1962) 在镁绿泥石中所发现的 6 层形式和以上所述的相似。镁绿泥石的 Zn 类似物已命名为硅锌铝石 (Chukhrov 和 petrovskaja 1971)。

7. 铝利蛇纹石 $[Mg_{3-x}(Al, Fe^{3+})_x](Si_{2-x}(Al, Fe^{3+})_x)O_5(OH)_4$

Gillery (1959) 通过水热合成, 研究了在蛇纹石中 Al 对 Mg 和 Si 的代替, 铝利蛇纹石在 $500^\circ C$ 以下形成。也许是一个准稳定的结晶产物。高于 $500^\circ C$ 后, 稳定形式则是一个类似绿泥石成分的产物。他发现, 在 Mg 系列的末端, 1T 利蛇纹石是主要的多型。在 $(Mg_{3-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O_5(OH)_4$ 成分中, 随着 Al 代替的量大约从 $x=0.25$ 到 $x=1.00$ 增加而六层形式增多。Radoslovich (1963 b) 曾指出, 由于 Al 代替的值较大, 使四面体层的横向尺寸比八面体层的横向尺寸大。所以, 必须通过四面体的旋转来减小四面体的横向尺寸, 从而实现与八面体的连接。因此, 六方环变为复三方, 有利于 $3n$ 周期的多层结构形成。一层结构应当在低 Al 代替时最有利于形成, 而四面体环基本是六方。Gillery 把 6 层结构当作 6(3) 型, 因为它的强反射类似于一个三层正方 (或一层单斜) 结构的反射。

Baily 等 (1960) 曾论述过一个天然产出的铝蛇纹石 (它们为 F 型), 它的粉末图象与 Gillery 人工合成的六层矿物相似。Baily (1969) 把 F 型鉴定为 1M 或 3T 多型。Jahanbagloo 等所述的利蛇纹石单晶, 出现一个明显九层或十八层重复的附加弱反射, 在所有这些样品中, 指标为 201 和 131 的强反射正六方晶胞表明, 在第一层中占据了相同的八面体位。

在自然界, 大量多层利蛇纹石是六层正六方结构, 它首次由 Brindley 等 (1954) 叙述产自 Shetland 岛中的安斯特 (Unst) 区的样品。以后, 来自其它产地的具有宽范围 R^{3+} 代替的相同结构, 也有了报道成分为 $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$, 已由 Roy 等 (1954) 人工合成。可能的成分 $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ 和 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, 已由 Jasmund 和 Sylla (1971, 1972) 人工合成。

Hall 等 (1979) 测定了 6(2) 或 Unst 型蛇纹石的结构, 它们称为利蛇纹石 $6T_1$ 。在六层晶胞中的前四层等同于镁绿泥石中的 $2H_2$ 层的次序。其中层间以 $+b/3$ 和 $-b/3$ 交替地漂移, 其它两层像在 $2H_1$ 多型中那样, 对零层漂移来讲, 具有相同的次序。在连续层中, 八面体阳离子位 I 和位 II 规则地交替。

8. 镍利蛇纹石 镍绿泥石系列 $(Mg_{3-x}Ni_x)Si_2O_5(OH)_4$

Maksimovic (1973) 指出, 在平面利蛇纹石中, Ni 对 Mg 以任意量呈类质同象代替, 当 Ni 的成分多于八面体阳离子总数一半时, 称作镍蛇纹石。Brindley 等 (1975) 曾研究了