

文章编号: 0254 - 5357(2009)05 - 0452 - 05

粉晶 X 射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用

庞小丽¹, 刘晓晨², 薛 雍¹, 江向锋^{1*}, 江超华³

(1. 北京北达燕园微构分析测试中心有限公司, 北京 100871;

2. 北京大学交叉技术学院, 北京 100081; 3. 北京大学化学学院, 北京 100081)

摘要: X 射线衍射是测定物质结构的主要分析手段, 广泛应用于物理学、化学、医药学、金属学、材料学、工程技术学、地质学和矿物学。文章综述了粉晶 X 射线衍射法在造岩矿物、黏土矿物、岩组学、类质同象和结晶度的测定等领域发挥的重要作用。随着测量技术的发展, 粉晶 X 射线衍射在矿物结晶过程中的研究、矿物表面研究、矿物定量相分析和矿物晶体结构测定方面均有新的应用。

关键词: 粉晶 X 射线衍射; 岩石学; 矿物学; 黏土; 矿物

中图分类号: P575.5; P58 文献标识码: A

Application of Powder X-ray Diffraction in Petrology and Mineralogy

PANG Xiao-li¹, LIU Xiao-chen², XUE Yong¹, JIANG Xiang-feng^{1*}, JIANG Chao-hua³

(1. Beijing Microstructure Analytical Laboratory, Beijing 100871, China;

2. Academy of Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100081, China;

3. College of Chemistry, Peking University, Beijing 100081, China)

Abstract: Powder X-ray diffraction is one of the key analytical methods for measurement of material crystal structure and plays an important role in the studies on physics, chemistry, medicine, metallography, material science, engineering and technology, petrology and mineralogy. In this article several applications of powder X-ray diffraction in petrology and mineralogy, such as studies on rock-forming minerals and clay minerals, petrofabrics, isomorphism and crystallinity measurement, were introduced. As the development of measurement technology, the new application expectation in research of mineral crystallization process, mineral surface property, quantity analysis of mineral phases and measurement of crystal structure of minerals were also put forward.

Key words: powder X-ray diffraction; petrology; mineralogy; clay; mineral

矿物是由地质作用或宇宙作用形成的、具有一定的化学成分和内部结构、在一定的物理化学条件下相对稳定的天然结晶态的单质或化合物, 是构成岩石和矿石的基本组成单位。构成岩石的矿物, 称为造岩矿物, 如常见的石英 (SiO_2)、正长石 (KAlSi_3O_8)、方解石 (CaCO_3) 等。造岩矿物绝大部分是结晶质。对矿物成分、结构和性质的研究是矿

物学和岩石学的重要研究内容。X 射线衍射分析方法简单、分析成本低、对样品无损、数据稳定、权威性高、分析速度快、分析范围广, 已发展成为一项普遍开展的常规分析项目, 广泛应用于结晶样品的物相定性、定量分析和结晶度测定以及晶胞参数测定等方面, 在岩石学和矿物学研究中被广泛应用。根据矿物的 X 射线衍射分析结果, 可以推测矿物

收稿日期: 2008-05-26; 修订日期: 2008-12-08

作者简介: 庞小丽 (1981 -), 女, 河北邢台人, 硕士, 结构化学专业, 从事多晶材料 X 射线衍射分析和研究。

E-mail: xiaoli_pang2000@yahoo.com.cn.

通讯作者: 江向峰 (1973 -), 男, 北京人, 助理工程师, 从事多晶材料 X 射线衍射分析和研究。E-mail: jxf@msal.net.

晶体的形成温度、压力等条件,对于矿物成因和成矿、成岩作用过程的研究都具有重要的意义^[1]。

自20世纪初X射线粉末衍射技术的首次出现后,X射线衍射得到了突飞猛进的发展,应材料分析研究的需求,集中收集已知物相的衍射图谱很有必要。1941年,在美国材料试验协会(ASTM)的赞助下,美国道氏化学公司(Dow Chemical Co.)将1938年起由J. D. Hanawalt等人收集整理标准衍射数据以3 inch×5 inch的卡片形式再版,作为第一集粉末衍射卡(PDF Set 1)发行。同时成立的粉末衍射化学分析联合委员会继续编辑粉末衍射卡,至1955年陆续出版至第5集(Set 5)。至此,已收录了约4500张卡片,习称ASTM卡。在多个专业团体的支持下,于1969年成立了粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)。1978年,为了将这项科学工作扩大至全球联合,该组织更名为国际衍射数据中心(ICDD)。全球几千位科学家经过近30年的努力工作,至2007年底粉末衍射文件(PDF)中已包含580000多个衍射数据条目。每一个数据条目包含衍射数据、晶体学、参考文献和实验、仪器、样品条件,以及标准格式精选的物理性质。数据库中收录了25861条以上的矿物和矿物相关条目,覆盖了95%以上的分类矿物种类。数据库还包涵将要分类的矿物、合成、夹层和固熔体等不同的物质类型。通过一系列的温度和压力参数,标定了许多普通矿物的性质。正是这些工作使得粉末衍射文件(PDF)的有效性得到了国际范围的广泛认可^[2]。本文综述了地质样品的X射线粉晶衍射数据的标准化采集方法及其在岩石学和矿物学分析工作中的应用。

1 地质样品衍射数据的标准化采集方法

X射线衍射数据的采集方法分为二维成像法和衍射仪扫描法,其中依靠测角仪通过扫描方式进行测量的扫描法使用最为普遍。近年来,二维成像法采集衍射数据主要通过平面探测器完成,如二维多斯正比计数器探测器、成像屏(Imaging Plate)、电感耦合器件(CCD)面探测器等。尽管该类配置的粉末衍射仪数量很少;但其在微区衍射、原位衍射、织构研究等数据采集等方面有广泛的应用。在常规衍射数据采集中,大多还是采用测角仪扫描法的设备,即常规的粉末X射线衍射仪,如日本理学、帕纳科(原飞利浦)、布鲁克(原西门子)、日本岛津、北京普析通用、丹东方圆、通达、奥龙等公司制造的粉末X射线衍射仪。各衍射仪厂家均采用欧洲标准的衍射用

X光管,X光焦斑尺寸为1 mm×10 mm常规焦点或0.5 mm×10 mm细焦点或2 mm×10 mm大焦点;仪器的光路结构基本相似,扫描半径175~240 mm,两组索拉光栅,配固定宽度或自动变宽的狭缝(发散狭缝的长度均为9 mm)。这样近似的结构设计使衍射试验在不同厂家的衍射仪间平行完成的结果是基本相同的。现代的衍射仪无论是哪种型号,其衍射角的测量准确度均可达到优于 $0.01^\circ(2\theta)$,衍射数据的“质量”主要取决于衍射强度的计数。使用高功率旋转阳极(12/18 kW)X射线发生器(如日本理学或布鲁克的高功率衍射仪),光源强度更可达常规X光管光源(2 kW)强度的4~5倍,可以有效地提高衍射测量的速度和微量样品的检出限。近年来,很多配置了具有很好能量分辨能力的半导体探测器或半导体条栅阵列探测器的衍射仪,由于检测效率高,可以得到高于碘化钠闪烁计数器3~4倍甚至100倍的接收强度。

由衍射仪获得的被测样品的原始衍射数据,是由一组按固定角度间隔顺序采集的强度数据。强度单位为计数(counts)或每秒计数(cps),相邻两个强度数据的角度间隔即“采数步宽”。根据这组数据便可以绘制出以X轴为衍射角度轴、Y轴为强度轴的衍射图谱。分析人员对该衍射图谱和标准衍射图谱(PDF卡片)进行比对,完成被测样品的定性分析工作;通过测量该衍射图谱的特定衍射峰面积,进行各组成物相之间的相对含量的定量测定。如今衍射图谱的比对与测量工作基本上都是通过计算机辅助处理软件完成的。X射线衍射图谱的数字化采集与计算机辅助分析在近20年得到了重大的发展,不但各衍射仪的生产厂商推出了大量的与其仪器配套的衍射图谱的辅助分析软件,更出现了可以读取文本格式和多种衍射仪厂商数据格式衍射数据的专业粉末衍射分析软件,如MDI Jade、X Pert HighScore、POWDER-X、EVA等,使得粉末衍射分析方法的实施或应用更为简便。

现在粉末衍射分析工作可以分割为原始衍射数据采集和衍射数据处理两个相对独立的部分,使得粉末衍射分析方法的实施可以不受自身设备条件的限制,成批的大宗地质样品能够在短期内快速完成粉末衍射分析。以北京的一家按商业模式运行的专业粉末衍射实验室为例,该单位装备有两台高功率转靶衍射仪、一台XD/3型2 kW衍射仪,提供专业X射线粉末衍射分析的商业化服务。实验室配备了实验设备的专业维护人员和实验人员,保证了衍射

实验设备以良好的状态高效运行,有效地降低了运营费用,提高了试验及分析水平。对于成批的大宗地质样品,使用标准化,即使用同一的扫描条件同时在几台衍射仪上进行数据采集,由专业分析人员进行衍射图的分析处理,因而能够快速地在短期内完成成批的大宗地质样品的粉末衍射分析;对零散的样品,该中心可以随时提供机时,使用户能够及时获得衍射数据,也可以为用户同时提供数据分析服务。现在该中心每天平均能完成50份粉晶衍射分析报告,衍射仪装备的能力可以实现日完成样品扫描200件以上。可见,X射线衍射分析不再是专业研究单位才能享用的条件,对于所有有分析需求的用户,应用X射线衍射方法已经成为一种测试速度快、分析数据可靠、测试费用低的分析方法。

2 粉晶X射线衍射技术在岩石分析中的应用

2.1 造岩矿物研究

造岩矿物是构成地壳的主要矿物,对其成分、结构和性质等分析是矿物学、岩石学的重要研究内容。由于粉晶X射线衍射分析方法简便、快速且结果较为准确,可以弥补显微镜下无法辨别、化学法无法快速直接进行矿物定量的缺憾,可以为橄榄石、辉石、闪石、长石、石榴子石成分测定以及碳酸盐矿物提供准确的测试数据,对岩石的成因、演化、成矿条件的研究提供依据^[3]。

2.2 层状硅酸盐矿物和黏土矿物研究

黏土矿物在自然界分布广泛,其颗粒通常很细,大部分虽呈结晶质,但在一般偏光显微镜下难以辨认,电子显微镜下仅可见假六方薄板状和鳞片状晶形。矿物成分主要是含水的层状铝硅酸盐,绝大多数具层状结构,低级晶族,如常见的高岭石族、伊利石族、蒙皂石族、绿泥石族矿物等。只有少量黏土矿物如坡缕石-海泡石族矿物呈层链状结构。

X射线衍射分析是鉴定黏土中的矿物成分应用最为广泛的方法。X射线衍射分析不仅用于黏土矿物的鉴别,而且在一些特殊应用中也得到广泛的应用。例如,在石油地质研究中,利用沉积岩中自生黏土矿物伊利石进行X射线衍射分析,对解决地层的成岩作用过程和成岩程度、研究其埋藏或剥蚀程度、进而探讨其烃源岩有机质成熟度提供科学依据^[4]。在环境地质研究中,黏土矿物的有序性-无序性的变化是与其形成时期的地质条件、气候环境条件直接相关。如伊利石的结晶程度研究有助于解释其形成时的气候条件^[5]。在应用矿物学中对于含蛭石晶

层的大片状间层矿物,可以根据定向晶片X射线衍射图谱确定样品间层结构特征,研究和揭示晶片中不同晶层的间层结构特点等。

对黏土矿物的实际衍射图谱拟合,可以得出相对完整、准确、系统的黏土矿物学结构、结晶度、粒度、应变和含量信息(参数),可系统地进行结晶度、粒度/应变、定量综合分析,并可应用于相应的成岩作用、变质作用、盆地成熟度、构造应力场等分析研究领域。

2.3 矿物的类质同象和同质多象多型研究

类质同象是矿物中一种极为普遍的现象,它是引起矿物化学成分变化的主要原因之一。类质同象的研究有助于阐明矿床中元素赋存状态,寻找稀有分散元素,进行矿床的综合评价。同时由于类质同象的形成与矿物的生成条件有关,因而类质同象的研究有助于了解成矿环境。研究矿物的类质同象,对了解元素赋存状态以及矿物的生成条件等有重要意义。

粉晶衍射数据精确测定晶胞参数以及测量某些有特征意义的 d 值,是研究类质同象的通用方法,Rietveld结构精修对于类质同象中原子的占位研究也有极其重要的作用。

同质多象现象在矿物中也是较为常见的。例如,化学成分同为 Al_2SiO_5 的矿物,有3种同质多象变体,即蓝晶石、红柱石和矽线石,由于它们的出现与其形成时的外界条件密切相关,因此可以用来推测矿物形成时的物理化学条件。X射线衍射研究同质多象尤为有效。由于其同质多象结构的不同,这3种矿物具有不同的X射线衍射特征,因此可以很好地区分开来。同样地,X射线衍射也适用于两种不同结构的碳酸盐矿物方解石和文石的分析,对于云母多型的测定及鉴定也是较好的方法。

2.4 岩组学研究

利用粉晶X射线衍射法进行岩组学研究,有其自身的优势。它可以测量各种常见矿物的优选方位,包括一轴晶矿物、二轴晶矿物、均质矿物和不透明矿物,可以测量燧石、玛瑙、糜棱岩等细小颗粒的矿物的优选方位,测量结果准确可靠,从测量到最终形成极图均可自行进行。分析方法多样,可以对结果进行相互印证,例如极图法、反极图法、ODF函数法,能从不同的方面对岩石的变形机制和定向特征进行阐述。特别适合成分比较单一、结构构造比较均匀的各种岩石和矿石中的中、细矿物优选方位的测定。

2.5 成因矿物学和矿床成因研究

认识矿物的成因及矿床的成因,可以指导地质找矿中推测成矿规律和找矿方向。利用粉晶衍射进行矿物的晶胞参数精修、成分测定、有序无序、类质同象、同质多象的研究对矿物成因及矿床成因有重要的意义。如富铁橄榄石大多出现在岩浆演化的晚期,铁橄榄石产于矽卡岩和区域变质的富铁沉积岩中。闪锌矿中 Fe 含量的变化,反映了矿物形成温度的变化,而 Fe 的变化可以通过 X 射线衍射精修晶胞参数来进行测定。有序/无序与矿物的成因及环境等因素有关,对于推测矿物的成因、岩石和矿床的形成条件等都有重要的意义。铁橄榄石 (Fa) - 镁橄榄石 (Fo) 系列的橄榄石是基性、超基性岩的标志型矿物,其化学组成是结晶母岩浆分异阶段的指示剂等等^[6]。

3 粉晶 X 射线衍射技术在矿物分析中的应用

3.1 滑坡滑带土黏土矿物的定向性研究

滑带土几乎均为黏性土,组成滑带土的黏土矿物主要为伊利石、高岭石、蒙脱石和绿泥石等,非黏土矿物主要以石英、长石、云母和方解石等为主,由于其物理性质较差,往往是控制斜坡稳定的重要因素之一。黏土矿物的膨胀性在滑坡中起重要作用,在水的往返作用下,由于黏土矿物的涨缩性,导致土体涨缩变形和抗剪强度降低,因土的涨缩具可逆性和循环性,不断降低土的强度。当滑带土为黏性土并在结构上具有定向性时,更增加了其涨缩性。由于涨缩的往返进行,易在土体内部形成裂隙,有些裂隙相互贯通,在土体内部构成软弱结构面,水易随其下渗,更易造成滑坡。对黏性土定向性的研究始于 20 世纪 30 年代,当时主要利用光学显微镜对土样薄片和光片进行定向性研究;60 年代,由于电子显微镜特别是扫描电镜的应用,黏性土定向性研究取得很大进展;70 年代后期,由于计算机技术的不断提高,计算机图象处理系统引入到土的结构研究中,微观结构量化的研究取得实质性的进展,1973 年, Borodkina 和 Osipov 应用全自动 X 射线衍射分析仪对黏土微观结构的定向性进行了分析, Tovey 和 Osipov 等对黏性土微观结构计算机定量处理方面取得了重要进展^[7];80~90 年代,黏土微观结构定向性的研究取得了重大进展。在国内,微观结构定量研究起步于 20 世纪 70~80 年代,如谭罗荣^[8]和施斌等^[9]利用 X 射线衍射仪对黏土矿物空间排列进行定量测定;吴义祥^[10]和施斌等^[11-14]应用计算机

图象处理技术对微观结构进行定量研究,取得了重大进展;王洪兴等^[15]根据小浪底库区庙上北滑坡滑带土黏土矿物的 X 射线衍射的定性定量结果,推测此处滑坡处于不稳定状态。

3.2 绿泥石中的 α -SiO₂ 的定量分析

绿泥石是含有铁、镁或锰的一族硅铝化合物的通称。自然界的绿泥石常与滑石、菱镁石、云母、石英等矿物共生,可用于食品、化妆、建筑装饰及一些高精尖产品制造业,其中 α -SiO₂ 的存在增加其研磨难度,造成仪器设备磨损度增大,给应用带来种种不便,还有研究认为石英存在对人的健康不利^[16],因此国外许多客户将绿泥石中的 α -SiO₂ 作为有害成分,要求控制其含量。而复杂矿物中少量 α -SiO₂ 用化学方法不易区分开。显然,在物质物相定量分析方面,X 射线衍射分析技术有着得天独厚的条件。国外学者采用 X 射线衍射标准加入法对白云石、滑石、方解石中的 α -SiO₂ 进行测定^[17],国内还未见这方面的报道。辽宁检验检疫局技术中心赵彤彤等^[18]采用标准曲线法可以较好地定量分析绿泥石中 α -SiO₂ 的含量,该方法测定快速方便,回收率高,重现性好。

3.3 碳砖的结晶度和石墨晶体的亚结构分析

为提高高炉寿命,曾用煅烧无烟煤研制优质碳砖。而碳砖的物相组成和石墨的亚结构(石墨化度、石墨晶体晶体学 c 轴方向的大小和结晶度等)对碳砖的性能都有影响。通过测量计算得出,石墨化度、石墨晶体晶体学 c 轴方向的大小和结晶度等对碳砖性能的影响主要体现在较高的导热性上,这是由石墨晶体的性质决定的。利用 X 射线衍射技术研究碳砖的结晶度和石墨晶体的亚结构,可为碳砖的研制提供依据^[19]。

3.4 环境岩土工程中岩土矿物成分分析

X 射线衍射分析是鉴定土中的矿物成分应用最为广泛的方法,特别是在环境岩土工程的研究与实践中,当涉及物理化学或化学过程时(例如垃圾填埋场工程、土及地下水污染治理等领域),必须使用 X 射线衍射分析探明土中的矿物成分及其相对含量^[20]。

3.5 材料的物相成分分析

测定水泥熟料中的物质组成和含量,常用的方法有 Bouge 法、显微镜统计法和 X 射线衍射法,通过对比发现 X 射线衍射法具有潜在的优越性。

在常规水泥混凝土路面质量检测方法中,采用回弹仪、射钉法和超声回弹法等只能确定水泥混凝

土的宏观强度,所反应的是一个综合的评定值,而引起材料强度或耐久性不足的具体原因则无法确定。采用X射线衍射技术分析路面水泥混凝土材料中的构成元素以及各元素存在状态,进而确定其材料性能并分析工程问题的具体原因,可找出产生问题的症结所在^[21-22]。

另外,采用X射线衍射通过点阵参数测量固溶体中固溶度的大小是简单易行的方法,测量结果可靠。例如,钢铁材料中的马氏体测定、陶瓷色料研究中离子固溶问题等。

总之,X射线衍射在材料分析中具有广泛的应用,不仅可以用来进行材料的物相分析和残余应力的分析,还可以对材料的结晶度、微晶大小以及晶体取向进行测量。随着技术手段的不断创新发展, X射线衍射技术在材料分析领域必将有更广阔的发展前景。

4 结语

粉晶X射线衍射是矿物、岩石学研究的重要手段。随着实验技术的发展,粉晶X射线衍射在矿物种属确定、类质同象和结晶度研究、岩组研究和有序/无序测定等传统领域继续发挥重要的作用,在矿物结晶过程研究、矿物表面研究、矿物定量相分析和矿物晶体结构测定方面也均有新的应用。可以预见,粉晶X射线衍射将在矿物岩石学研究中发挥更重要的作用。

致谢:本文成文的过程中得到中国地质大学(北京)李国武教授的热情帮助与鼓励,特致衷心的感谢。

5 参考文献

[1] 马礼敦.近代X射线多晶体衍射——实验技术与数据分析[M].北京:化学工业出版社,2004:541-550.

[2] International centre for diffraction data, ICDD overview, JCPDS-ICDD, Newtown Square, USA, 2003[EB/OL]//国际衍射数据中心(ICDD)官方网站 http://www.icdd.com/综述.

[3] 廖立兵,李国武.X射线衍射方法与应用[M].北京:地质出版社,2008:119-120.

[4] 刘国生,朱光,王道轩,朱漫兰,宋传中.合肥盆地东部朱巷组X射线衍射分析及其油气意义[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2003,26(1):32-36.

[5] 陈涛,王河锦,张祖青,王欢.浅谈利用黏土矿物重建

古气候[J].北京大学学报:自然科学版,2005,41(2):309-314.

[6] Hiroaki Sato,贺云龙.玄武质岩石中橄榄石斑晶的NiO-Fo关系——原始岩浆组分的指示剂[J].世界地质,1993(1):48-49.

[7] Tovey N K. Quantitative analysis of electron micrographs of soil structure [C] // Proceedings of the International Symposium on Soil Structure. Sweden: Gothenburg, 1973:176-184.

[8] 谭罗荣.粘性土微观结构定向性的研究[J].科学通报,1981,(4):46-49.

[9] 施斌,李生林.击实膨胀土微结构与工程特性的关系[J].岩土工程学报,1988,10(6):80-87.

[10] 吴义祥.工程粘性土微观结构的定量评价[J].地球学报,1991,12(2):147-155.

[11] 施斌,水汀.一种测定粘性土微观结构定向性的新技术——D/MAX III A型全自动织构测角仪[J].水文地质工程地质,1991,18(6):58-59.

[12] 施斌.粘性土微观结构定向性的定量研究[J].地质学报,1997,71(1):36-44.

[13] 施斌.粘性土微观结构简易定量分析法[J].水文地质工程地质,1997,24(1):7-10.

[14] 施斌,李生林,Tolkachev M.粘性土微观结构的SEM图像的定量研究[J].中国科学,1995,25(6):666-672.

[15] 王洪兴,唐辉明,晏同珍.小浪底库区庙上北滑坡滑带土黏土矿物定向性的X射线衍射研究及其对滑坡的作用[J].矿物岩石,2004,24(2):26-29.

[16] 刘秉慈.人类确定致癌物石英的研究进展[J].中华劳动卫生职业病学杂志,2000,18(1):60.

[17] Gary P Tomaino. Quantitative determination of quartz in calcite, dolomite and talc by powder X-ray diffraction analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 286: 75-80.

[18] 赵彤彤,欧阳昌俊,聂东锐,曹冬梅.X射线衍射定量分析绿泥石中的 α -SiO₂[J].中国非金属矿工业导刊,2003,37(6):37-44.

[19] 李长一,周顺兵.煅烧无烟煤的X射线衍射研究[J].物理测试,2003,17(5):17-18.

[20] 丁佩民,张其林.土中矿物的X射线衍射分析及在环境岩土工程中的应用[J].青岛建筑工程学院学报,2002,23(1):12-16.

[21] 廖绍锋,陈阳星,李化建.X射线衍射定量分析在水泥熟料分析中的应用[J].建材技术与应用,2004(6):11-13.

[22] 张季如,陈超敏,管昌生.路面水泥混凝土质量检测的X射线衍射分析[J].广西工学院学报,2001,12(4):29-32.