

粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的应用*

廖立兵^{1,†} 李国武¹ 蔡元峰² 黄俊杰³

(1 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院 北京 100083)

(2 南京大学地球科学系 南京 210093)

(3 国土资源部南京地质矿产研究所 南京 210016)

摘要 文章简单介绍了粉晶 X 射线衍射在岩石矿物学研究中的主要应用. 指出粉晶 X 射线衍射不仅在矿物的定性/定量分析、晶胞参数测定、类质同像研究、多型研究、有序/无序结构研究、岩组学研究等传统领域继续发挥着重要作用, 在矿物结晶过程和相转变研究、矿物表面物相研究、矿物缺陷研究和矿物晶体结构测定等新领域也展现出广阔的应用前景.

关键词 粉晶 X 射线衍射 矿物 岩石

Application of powder X-ray diffraction in mineralogy and petrology

LIAO Li-Bing^{1,†} LI Guo-Wu¹ CAI Yuan-Feng² HUANG Jun-Jie³

(1 School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(2 Department of Earth sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(3 Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract The application of powder X-ray diffraction in mineralogy and petrology is reviewed. It is shown that powder X-ray diffraction not only continues to play an important role in the traditional fields of phase identification, quantification and cell parameter determination, studies of isomorphism, polymorphism, polytype and order/disorder phenomena in minerals, petrofabrics and so forth, but have also found applications in the field of crystallization processes, phase transformation and surface study of minerals as well as in defects investigation and structure determination of minerals.

Keywords powder X-ray diffraction, mineral, petrology

地壳由矿物、岩石组成,对其成分、结构和性质等的分析是矿物学、岩石学的重要研究内容. X 射线衍射技术特别是粉晶 X 射线衍射技术自发明以来就被应用于矿物、岩石研究,包括广泛应用于矿物的定性、定量分析、晶胞参数测定、类质同像研究、多型研究、有序-无序结构研究等. 随着大功率 X 射线源和衍射仪技术的发展和运用,粉晶 X 射线衍射在矿物、岩石研究中的应用领域也得到进一步扩大,例如粉晶 X 射线衍射已被应用于矿物结晶过程和相转变研究、矿物表面物相研究、矿物缺陷研究、岩组学研究和矿物晶体结构测定等等. 粉晶 X 射线衍射提供的丰富信息对于了解矿物成因、探讨成矿、造岩作用以及矿物岩石的应用研究都具有重要意义. 本

文简单综述粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的主要应用及进展.

1 矿物定性、定量分析

矿物的 X 射线定性相分析指的是用粉晶 X 射线衍射数据对样品中存在的矿物相进行鉴别. 岩石往往由多种矿物组成,岩石学研究经常需要鉴定岩石中的矿物组成,特别是含量较少的矿物组分,因此矿物定性分析是粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的最主要应用. 此外,由于天然矿物成因、成分

* 2007-02-17 收到初稿, 2007-03-19 收到修改稿

† 通讯联系人. Email: lbliao@cugb.edu.cn

复杂,同族矿物的不同矿物种以及同种矿物的不同变体往往很难用其他方法区分,粉晶 X 射线衍射便成为最有效的分析方法。矿物粉晶 X 射线衍射数据库的不断丰富以及计算机检索技术的发展,使矿物的 X 射线定性相分析更加便捷,而大功率 X 射线源的出现则使微量矿物的发现与鉴定成为可能。

很多粉晶 X 射线定量相分析方法,如直接分析法、内标法、基体清洗法(K 值法)、增量法(冲稀法)、无标样法等,都已被应用于矿物的定量相分析中,但由于矿物标样难以获得以及对样品和实验要求高等原因,相对于定性相分析,矿物的粉晶 X 射线定量相分析应用较少。最近的应用多集中于岩石和土壤中的粘土矿物定量分析方面^[1,2],但由于粘土矿物成分、结构易变,择优取向明显,分析结果误差较大。

2 矿物有序度研究

天然矿物成分复杂,广泛存在由于离子占位而引起的结构有序/无序现象。晶体结构从无序转变为有序,可能引起晶胞扩大、对称性改变和相应物理性质的变化。有序/无序与矿物的成因及环境等因素有关,因此研究有序/无序对于推测矿物成因、岩石和矿床形成条件等都有重要的意义。

X 射线衍射是研究矿物有序/无序结构的重要方法,目前广泛应用于粘土矿物、造岩矿物、硫化物和碳酸盐矿物等的研究。

粘土矿物由于结晶细小、结构复杂多变而成为矿物学研究的重要内容之一,并已发展成为一门独立的分支学科——粘土矿物学。混层粘土矿物是结构最复杂的粘土矿物,它是由不同的粘土矿物结构单元层按不同的比例(混层比)和顺序(规则和规则型)堆积而成。粉晶 X 射线衍射是测定混层比的最有效手段。混层矿物的 X 射线反射由 A、B 两种不同结构单元层的同级或非同级反射重叠而成,混层矿物的 $d_{A/B(001)}$ 位于 $d_{A(001)}$ 和 $d_{B(001)}$ 之间,衍射峰位置及强度取决于 A、B 的种类和相对含量,因此通过观察混层矿物的衍射峰形并测量 $d_{A/B(001)}$ 值,可测定混层矿物类型和混层比。

粘土矿物中阳离子类质同像置换普遍,引起结构畸变和结晶度变化,其特征峰的峰高/峰宽比可反映矿物的结晶度。例如,蒙脱石的(020)衍射峰的峰高(H)与 2/3 高处的宽度 W 之比(H/W)可作为衡量其 b 轴有序度的指数。蒙脱石 b 轴有序度的变化

可反映蒙脱石结构层中异价阳离子置换情况以及由活化引起的八面体 Al^{3+} 溶出等造成的结构畸变大小。

造岩矿物中的有序/无序多见于长石、辉石等矿物中。长石有序度的本质是长石晶格中 Al 的占位率。通常采用 Kamencev 和 Cmetannikova (1977) 的计算方法求取长石中 Al 在 T1o、T1m、T2o、T2m 中的分配率,用 Thompson 系数 $Y(0.11)$ 和 $Z(0.13)^{[3]}$ 来衡量长石有序化程度的高低。斜长石的有序程度可表现为晶系的变化,无序的斜长石为单斜晶系,有序的斜长石降低为三斜晶系,过渡状态的斜长石用三斜度来表征。X 射线衍射常用 $\Delta X = 12.5(d_{(131)} - d_{(1\bar{3}1)})$ 来求得长石的三斜度。

碳酸盐矿物白云石,其结构中的 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 在 c 轴方向呈有规律的交替排列,理论上完全有序的白云石应按化学式 $(Ca, Mg)_2CO_3$ 来组成,但随着过量 Ca 的增加,有序度下降。白云石 Ca、Mg 有序化通常会产生(015)、(021)等有序化衍射线,可以用 $I_{(015)}/I_{(110)}$ 来表征白云石的有序度(在 $CuK\alpha$ 时 $2\theta_{(015)} = 35.39^\circ$, $2\theta_{(110)} = 37.3^\circ$), $I_{(015)}/I_{(110)} = I_{35.3^\circ}/I_{37.3^\circ}$ ^[4]。

3 矿物类质同像替代研究

类质同像是矿物中极为普遍的现象,也是引起矿物化学成分变化的主要原因。类质同像还与矿物形成温度、压力等外界条件有关。如闪锌矿中铁含量的变化,反映了矿物形成温度的变化。因此研究矿物的类质同像对了解元素赋存状态以及矿物的生成条件等有重要意义。

类质同像的实质就是矿物中不同成分的相互替代。原子半径不同的成分替代往往会使得矿物的晶胞参数发生微小的变化。利用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 值是研究类质同像的通用方法。Rietveld 结构精修对于类质同像中原子的占位研究也有及其重要的作用^[5]。

例如镁-铁橄榄石系列,由于镁、铁原子半径不同,根据粉晶 X 射线衍射精修的晶胞参数可以直接确定镁橄榄石 Fo(或铁橄榄石 Fa)的含量,或直接利用 d_{130} 来确定 Fo 含量。对于辉石族矿物,随着 Fe 对 Mg 的置换,晶胞参数 a、b、c 线性增加,a、b 增加的幅度大于 c,钙的替代引起晶胞变大而 Al 则变小。闪石族矿物的阳离子间替代复杂,可结合 a、b、c、 β 及某些特征衍射线(如(100)峰)的 d_{hkl} 值和强度 I_{hkl}

值确定闪石的种属,等等。

地壳中有许多元素很少或根本不能形成独立矿物,而主要是以类质同像混入物的形式赋存于其他矿物的晶格中,例如 Re 经常赋存于辉钼矿中, Cd、In、Ga 经常存在于闪锌矿中。因此,类质同像研究可帮助了解元素的赋存状态。

4 矿物晶体结构测定

通常情况下,矿物晶体结构主要是用 X 射线单晶衍射方法测定。然而由于自然条件下的晶体的不完整性,例如孪生、缺陷等的存在,以及一些矿物结晶细小,有时难以获得尺寸和质量满足单晶结构分析需要的矿物单晶体,此时需要运用粉晶 X 射线衍射法进行结构测定或精修。由于目前新发现的新矿物大多量少,且多为粉晶,因此粉晶 X 射线衍射成为新矿物结构测定的重要手段。例如新矿物 $\text{Ca}_{0.12}\text{Y}_{1.28}\text{TR}_{0.24}\text{F}_6$ 、Kozoite—— $(\text{Nd})\text{Nd}(\text{CO})(\text{OH})$ 、Renierite—— $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}(\text{Ge}, \text{As})\text{S}^{[6,7]}$ 等的结构均采用了粉晶衍射方法测定。2006 年,作者利用微量粉晶衍射方法得到的粉晶衍射数据,以合成 $\beta\text{-FeSi}_2$ 为结构模型,用 Rietveld 全谱拟合方法成功精修了发现于我国西藏罗布莎地区的地幔合金新矿物罗布莎矿($\beta\text{-FeSi}_2$)的晶体结构(图 1),新矿物计算理论分子式为 $\text{Fe}_{0.83}\text{Si}_{2.00}$,属斜方晶系,空间群为 Cmca $a = 0.98362\text{nm}$, $b = 0.78301\text{nm}$, $c = 0.78655\text{nm}$, $z = 16$ 。结构精修发现 Fe 有明显的占位不足,并且这种不足只表现在 Fe2 位置上,结构中 Fe2 有明显的空位缺席构造特征。该精修成果得到了国际新矿物命名委员会的认可。

5 岩组学研究

在岩石变形的过程中,矿物颗粒经历了晶内塑性流动(滑移和位错)、晶粒间的滑动和旋转、碎裂、重结晶以及新矿化等作用。岩石中矿物存在优选方位是变形岩石中普遍存在的特征。岩石组构是指岩石的所有组成部分的形态及特征,以及它们在空间上的分布和定向。在微观领域,主要指变形岩石中矿物的结晶学要素及光性要素的空间分布及其定向排列规律^[8]。

岩组学由 B. 桑德尔创立于 20 世纪 30 年代。他提出的变形岩石组构及其几何分析、以及运动学解释的基本原则是研究变形岩石和变质岩的一次重大

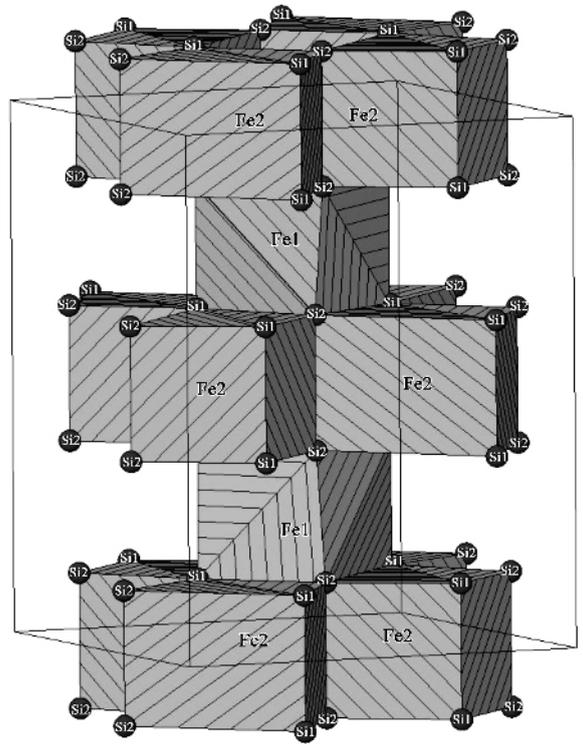


图 1 新矿物罗布莎矿的晶体结构

革新,并在早期地质实践中获得成功。1963 年, F. J. 特纳和 L. E. 韦斯阐述了变质岩发育地区宏观构造的研究方法,并对变形岩石组构的对称及其运动学和动力学意义、分析程序和方法进行了较全面的总结和评价。何作霖在 20 世纪 40 年代初将岩组学和费氏台技术全面引入中国,并创制了 X 射线组构照相机,开展了粗、细粒岩石组构的研究。

岩组学研究的粉晶 X 射线衍射法的主要优点是:

(1)应用范围广。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。可以测量像燧石、玛瑙、糜棱岩等颗粒细小的矿物的优选方位^[9]。

(2)从测量到最终形成极图均可自动进行,准确可靠。

(3)有多种分析方法,包括极图法、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。

(4)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、细粒矿物优选方位的测定。

粉晶 X 射线衍射法对成分复杂、结构严重不均一的岩石以及岩石中特定的晶粒的测定存在不足。

近年来,随着计算机技术的发展,岩组学的研究也随之发展,主要表现在以下三方面:

(1)控制技术:早期的织构仪控制技术比较简单,面网的确定(2θ)、倾角的确定(α 角)、本底的确定等均需手工完成。现在计算机可以实现测量参数的自动确定,避免了人工调节带来的不确定的误差,保证了测量的精度。另外计算机自动调整不仅使操作人员的安全性大大提高,而且还节省了大量时间。

(2)数据采集及存储:早期测量的织构信息大多为模拟信号,利用记录仪进行记录,后来发展为磁带机记录,这些数据通常是一次性,无法实现数据共享,可利用的程度较低。目前已实现计算机对数据进行实时接收,自动存储,而且存储格式多样,可以为不同用户所采用。

(3)数据处理:早期测量数据的数据处理必须由专业人员完成。首先在记录纸上进行数据的去本底,归一化,然后将归一化的数据转移到乌氏网上进行投影,再根据各投影点的强度进行等值线勾绘,从而确定测量面网的空间分布特征。一个熟练的专业人员需要一小时以上时间方能完成。目前数据处理工作可由多种专门组构分析软件或其他专业作图软件完成,极大地提高了工作效率。

总之,目前的X射线岩组学测量工作越来越简便,为越来越多的地质工作者所熟悉和使用。

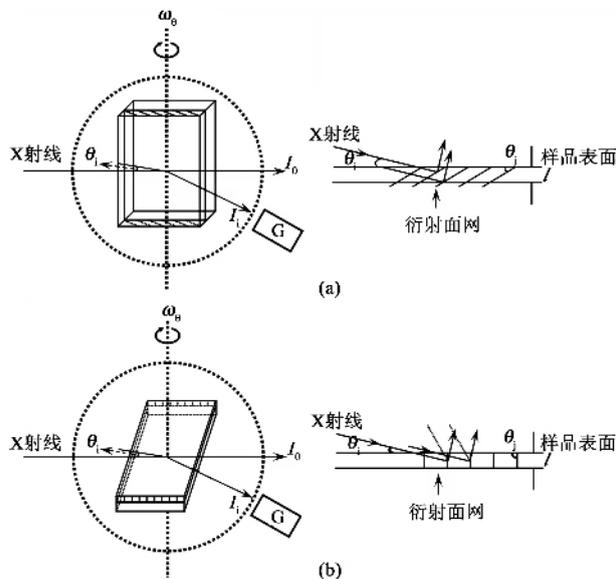


图2 掠入射X射线衍射的两种模式 (a)样品表面平行 ω_0 轴 (b)样品表面垂直 ω_0 轴(ω_0 为测角计系统的样品台的转轴, I_0 为入射X射线的强度, I_r 为衍射线的强度, G 为探测器, θ_i 为入射X射线的掠射角, θ_r 为衍射线的反射角, l 为样品厚度)

6 矿物表面物相研究

上世纪80年代发展起来的掠入射X射线衍射法被材料科学家和物理学家用于研究薄膜材料的膜相和衬底晶格的匹配度,研究多层膜的法向方向分布情况^[10-14]。图2给出了掠入射衍射的两种模式:图2(a)是样品平面平行 ω_0 轴的情况,图2(b)是样品平面垂直 ω_0 轴的情况。

矿物在自然界的化学风化过程中,在矿物与溶液的反应过程中和在矿物与湿润空气的接触过程中,因与周围介质之间的元素交换、迁移、沉淀而在其表面出现新生矿物。在矿物表面形成的新生矿物可能形成一层或数层风化膜,如斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿等铜、铁硫化物矿物的表面的锈色等,它阻隔了矿物和介质的离子交换,减缓了矿物的风化速度。由于矿物风化膜一般比较薄,常规的X射线衍射方法很难奏效。随着同步辐射光源的出现和X射线衍射仪系统的完善以及掠入射衍射研究方法的提出,研究矿物表面相组成以及物相在法向方向的分布均已成为可能^[15]。

矿物表面风化膜相组成的鉴定可以参照传统的未知物相鉴定方法。但由于矿物表面风化膜的矿物可能具有一定的择优取向,如石膏在黄铁矿表面形成(020)的择优取向,因而其相鉴定方法与传统的鉴定方法略有差异。分三种情况(1)完全随机取向。采用传统方法鉴定(2)一定程度的随机取向。先用传统方法对未发生随机取向的物相作出鉴定,然后参照某些矿物的特征衍射筛选剩余物相(3)完全择优取向。利用矿物的特征衍射,如方解石的(104)衍射、石膏的(020)衍射、粘土矿物的底面衍射等进行筛选性鉴定。对矿物表面风化膜的相及相定向鉴定要求深入了解该矿物的产出状态和环境。

7 矿物相转变研究

矿物相转变包括化学组成不变仅晶体结构发生改变(即同质多相转变)和成分与结构均发生改变两种类型。矿物相转变可用粉晶X射线衍射方法研究。如Sheng^[16]等提出以蜗牛壳中文石向方解石转变的地层界线来进行地层对比,为第四纪地层对比提供了一个新思路。而粉晶X射线衍射已成为研究粘土矿物相转变的最重要手段。

近年来发展的出射束斑仅为 $300\mu\text{m}$ 的微光源

和二维位敏探测器使得用粉晶 X 射线衍射研究 α -石英向柯石英的转变成为可能,这种研究可为解释板块的折返过程提供理论支持^[17]。而同步辐射光源因其高亮度、束斑大小可调、射线波长可按需选择等更是受到科学家们的青睐。谢先德等^[18]、陈鸣等^[19]利用该技术成功地鉴别出陨石冲击熔脉中数十微米尺度上的铬铁矿、磷灰石的高压同质多相体。对于陨石、下地幔中的高压矿物的相转变研究是了解地球演化史的最微小但却是最重要的窗口。

8 矿物结晶过程研究(原位实验)

掠入射 X 射线衍射方法的提出和强 X 射线光源的出现使得对矿物结晶过程的研究成为可能。近年来,众多学者^[20-25]已利用掠入射粉晶 X 射线衍射方法对固-液界面进行了研究。2006 年 De Marco 等^[25]利用波长为 1.000 Å 的同步辐射 X 射线、以 0.6° 掠入射于黄铁矿的表面,研究了黄铁矿电极在电介质溶液中的原位氧化过程,其文中给出的黄铁矿电极在 pH 值为 10.5 的 0.1M NaCl 和 0.01M NaHCO₃ 溶液中氧化了 20、40 和 100 分钟后所得到的原位 X 射线衍射图上,出现了除黄铁矿以外的数条衍射线,推断在电极表面出现了 FeSO₄·Fe(OH)SO₄·2H₂O 和 Fe(OH)₂ 等物相。结晶过程是一个动态过程,高亮度的 XRD 光源和高灵敏度、高效率的二维探测器是获得高质量衍射数据的保证。

综上所述,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 射线衍射除在矿物种属确定、类质同像和结晶度研究、岩组学研究和有序/无序测定等传统领域继续发挥重要作用外,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。

参 考 文 献

- [1] Kahle M , Kleber M , Jahn R. *Geoderma* ,2002 ,109(3 - 4) : 191
- [2] Hutton A C , Mandile A J. *Journal of African Earth Sciences* , 1994 23(1) 51
- [3] Shaocong L. *Chinese Journal of Geochemistry* ,1999 ,18(4) : 361
- [4] 曾理 ,万茂霞 ,彭英. *天然气勘探与开发* ,2004 ,27(4) :64 ,72 [Zeng L , Wan M , Peng Y. *Natural Gas Exploration & Development* ,2004 27(4) 64 ,72 (in Chinese)]
- [5] Yamazaki S , Toraya H. *J. Appl. Cryst* ,1999 ,121(13) 51
- [6] Terada Y , Nakai I. *American Mineralogist* ,2000 85 :1076
- [7] Bernstein L R , Reichel D G , Merlino S. *American Mineralogist* ,1989 74 :1177
- [8] 姜光熹 ,魏大海 ,曲伟. *X 射线岩组学*. 北京 :地质出版社 ,1997 [Jiang G X , Wei D H , Qu W. *Petrofabrics Studied by means of X-ray Diffraction*. Beijing :Geological Publish House , 1997 (in Chinese)]
- [9] 修连存 ,黄俊杰 ,俞正奎等. *地球科学* ,2000 ,25(1) :107 [X L C , Huang J J , Yu Z K *et al.* *Earth Science-Journal of China* , 2000 25(1) :107 (in Chinese)]
- [10] 姜晓明. *物理* ,1996 25(10) :623 [Jiang X M. *Wuli(Physics)*1996 ,25(10) :623 (in Chinese)]
- [11] Baumbach G T , Lübbert D , Pietsch U *et al.* *Physica B* ,1998 , 248 343
- [12] Lhotka J , Kužel , Cappuccio G *et al.* *Surface and Coatings Technology* ,2001 ,148 96
- [13] Salluzzo M , Fragneto A , de Luca G M *et al.* *Thin Solid Films*. 2005 ,486 :178
- [14] Macdonald J E , Durell M , Trolley D *et al.* *Radiation Physics and Chemistry* ,2004 ,71 811
- [15] Cai Y F , Pan Y G , Xue J Y. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006 70(18) Suppl1 :A79 (Abstract)
- [16] Sheng X F , Chen J , Cai , Y F *et al.* *Chinese Science Bulletin* , 2005 50(9) 891
- [17] 苏文辉 ,刘曙娥 ,许大鹏等. *自然科学进展* ,2005 ,15(10) : 1217 [Su W H , Liu S E , Xu D P *et al.* *Progress in Natural Sciences* 2005 ,15(10) :1217 (in Chinese)]
- [18] Xie X D , Minitti M E , Chen M *et al.* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002 66(13) 2439
- [19] Chen M , Shu J F , Xie X D *et al.* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003 67(20) 3937
- [20] Sathiyarayanan S , Sahre M , Kautek W. *Electrochimica Acta* ,1998 43(19-20) 2985
- [21] Sathiyarayanan S , Sahre M , Kautek W. *Corrosion Science* , 1999 41(10) :1899
- [22] De Marco R , Pejčić B , Prince K *et al.* *Analyst* 2003 ,128 :742
- [23] De Marco R , Jiang Z T , Pejčić B *et al.* *Electrochimica Acta* , 2006 51(23) :886
- [24] De Marco R , Jiang Z T , Pejčić B *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* 2005 ,152(10) :B389
- [25] De Marco R , Jiang Z T , Martizano J *et al.* *Electrochimica Acta* ,2006 ,51 5920