

粘土沉积物 XRD 定量分析方法

邓学能

(西南冶金地质科学研究所)

提要 从理论上推导了无序混合层粘土矿物混层比 f 与 XRD 视面网间距 d 之间的近似函数关系, 制定出 I/S 混层矿物的 $d-f$ 换算表; 通过对济阳物陷泥质岩石的研究, 从一种新的途径求出了粘土矿物的强度因子, 提出混层矿物 XRD 强度因子与混层比的线性关系式。根据不同的制样方法, 利用微机运算, 可以对粘土沉积物中的 6 种或 10 种矿物进行大量快速的定量分析。

关键词 粘土矿物 X 射线衍射 定量分析

作者简介 邓学能 男 28 岁 硕士 沉积岩石学

利用 X 射线衍射(XRD)外标方程对粘土样品进行矿物定量分析, 必须首先求出各矿物对同一参考物的比强度或强度因子。但是由于粘土样品很难分离出单矿物, 且粘土矿物的组成和结构变化很大, 因而难以按一般的方法求取强度因子。在生油盆地泥质岩中, 往往存在伊利石/蒙脱石(I/S)混层矿物, 这样在 XRD 定量分析中又遇到了两个问题: 一是混层比的定量确定, 传统的方法是从 Jonas & Brown(1959)的三角图上查得, 既不方便也不精确。Sordon(1980)提出了一种比较精确的方法, 却不适合大量样品的研究。另一个问题是 I/S 混层矿物的强度因子是多少? 至今还没有人对此作出回答。

1 无序混合层粘土矿物混层比的确定

1.1 基本公式

Hendricks & Teller(1942)首次对混层矿物的衍射过程作了定量的数学处理, 得出无序混层矿物的衍射方程为:

$$\Phi = \frac{2P_A P_B \sin^2[\pi r(D_B - D_A)]}{1 - 2P_A P_B \sin^2[\pi r(D_B - D_A)] - P_A \cos(2\pi r D_A) - P_B \cos(2\pi r D_B)}$$

P_A 和 P_B 分别为 A 和 B 类层的比例, D_A 和 D_B 分别为 A 和 B 类层的层间距。 $P_A + P_B = 1$, $r = 2 \cdot \sin\theta/\lambda$ 。

Reynolds(1980)指出, Φ 乘以 Ⓢ 因子和硅氧骨架的 $|G|^2$ 因子可能更能代表衍射的强度, Brown & MacEwan(1951)就作了这样的修改, 指出混合层结构的 X 射线反射的强度公式为:

$$I = Fe^2 \text{Ⓢ} \frac{2f(1-f)\sin^2\pi(d_2 - d_1)/d}{1 - 2f(1-f)\sin^2\pi(d_2 - d_1)/d - f\cos 2\pi d_1/d - (1-f)\cos 2\pi d_2/d}$$

其中: f —较大面网间距层的比例; d —混合层的视面网间距; d_1 —较大面网的间距; d_2 —较小面网的间距; Fe —结构因子; Ⓢ —洛仑兹偏振因子。

根据这个方程, 当 f 一定时, I 为 d 的函数。只考虑第一个衍射峰, 在峰位时函数 $I(d)$ 的微

商为零,这样就可能求出 f 与 d 的关系。

对于 Φ 因子,有两种形式:

$$(1) \mathcal{H} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad (2) \mathcal{H} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta}$$

(1)式为单晶衍射形式,(2)式为无定向粉末衍射形式。Brown & MacEwan(1951)认为,粘土定向片的衍射更近于单晶衍射,因而采用了 \mathcal{H} 的第(1)种形式来计算衍射曲线。但是,根据 Reynolds(1965,1967,1969)和 Reynolds & Hower(1970)以及 Reynolds(1976)的研究表明,定向粘土样品洛仑兹因子的形式很接近于无序粉末样品的公式: $L = 1/(\sin 2\theta \sin \theta)$,只有在极端定向时(定向指数 $S < 5$): $L = 1/\sin 2\theta$ 。一般情况下,玻璃片定向样品不会达到非常完美的定向,对于大多数的研究,应用无序粉末形成只产生很小的误差。

对于结构因子 F_c ,前人没有直接代入公式进行计算。笔者对伊利石/蒙脱石(10 Å/15.4 Å)混层矿物,曾加入了层因子 G 进行计算,除在 $f > 90\%$ 和 $f < 12\%$ 时导出的方程有合理的解外,绝大部分值域内都没有合理的解。因此,这里主要采用了以下强度公式:

$$I = \mathcal{H} \Phi$$

$$\mathcal{H} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta}$$

$$\Phi = \frac{2f(1-f)\sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d}{1 - 2f(1-f)\sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d - f\cos 2\pi d_1/d - (1-f)\cos 2\pi d_2/d}$$

1.2 f — d 计算公式

当 $I = \mathcal{H} \Phi$ 的微商为零时,衍射曲线第一个峰峰位的 d 值与 f 是一一对应的。对上述公式求微商推导出表达 f 与 d 的关系的一元二次方程:

$$A f^2 + B f + C = 0$$

其中: $A = 2NP^2$

$$B = KLM(d_2 - d_1) - A - (NL - 2KR)P$$

$$C = (NQ + 2Kd_2 \sin 2\pi d_2/d)P - KQM(d_2 - d_1)$$

A、B、C 中:

$$K = \pi(8d^3 - 4\lambda^2 d + \lambda^4/d) \quad L = \cos 2\pi d_1/d - \cos 2\pi d_2/d$$

$$M = \sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d \quad N = 16d^4 - 2\lambda^4$$

$$P = \sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d \quad Q = 1 - \cos 2\pi d_2/d$$

$$R = d_1 \sin 2\pi d_1/d - d_2 \sin 2\pi d_2/d$$

1.3 I/S 混层矿物的 d — f 换算表

主要依据上述公式,利用微机运算结果,编制出伊利石(10 Å)/蒙脱石(15.4 Å)混层矿物的 d — f 换算表(表1)。其中 $f < 12\%$ 为加入 G 因子的运算结果, $f = 12-32\%$ 间的值是根据两边的结果作图,从曲线的自然连续推出的。

2 XRD 矿物定量分析方法

2.1 基本原理

只要已知各矿物的强度因子,利用外标方程就能很快地求得矿物的含量。然而在绝大多数地质条件下,很难提取出纯一的粘土矿物,用常规方法难以求取这一系数。笔者采取了另一种

近似方法以求取济阳拗陷粘土矿物的强度因子,其基本原理是:如果样品的所有物相都能鉴定,并且除已知强度因子的矿物外,只有一种矿物的强度因子是未知的,那么用加内标法求出已知相的含量,进而得出未知相的含量,应用内标方程就能求出这一未知相的强度因子。

表 1 伊/蒙混层矿物视面网间距 d 与混层比 f 换算表(f 为蒙脱石层的百分比)

Table 1 d - f contrasting table for I/S (f represents the proportion of montmorillonite layer)

d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	d	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10.0	0	6	6	7	8	8	9	9	9	10	13.0	40	41	41	41	41	41	41	41	41	41
10.1	10	10	11	11	11	11	12	12	12	13	13.1	41	41	42	42	42	42	42	42	42	42
10.2	13	13	14	14	15	15	15	15	16	16	13.2	42	42	43	43	43	43	43	43	43	43
10.3	16	16	17	17	17	17	18	18	18	19	13.3	43	44	44	44	44	44	44	44	44	44
10.4	19	19	20	20	20	21	21	22	22	22	13.4	45	45	45	45	45	45	45	45	46	46
10.5	22	23	23	23	24	24	24	25	25	25	13.5	46	46	46	46	46	47	47	47	47	47
10.6	25	25	26	26	26	26	27	27	27	27	13.6	47	47	47	47	48	48	48	48	48	48
10.7	27	28	28	28	28	29	29	29	29	29	13.7	49	49	49	49	49	49	50	50	50	50
10.8	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	13.8	50	50	50	51	51	51	51	51	51	52
10.9	30	31	31	31	31	31	31	31	31	31	13.9	52	52	52	52	52	53	53	53	53	53
11.0	31	31	31	31	32	32	32	32	32	32	14.0	53	54	54	54	54	55	55	55	55	55
11.1	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	14.1	55	56	56	56	56	57	57	57	57	57
11.2	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	14.2	58	58	58	58	59	59	59	59	59	60
11.3	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	14.3	60	60	60	61	61	61	62	62	62	62
11.4	32	32	33	33	33	33	33	33	33	33	14.4	62	63	63	63	63	64	64	64	64	65
11.5	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	14.5	65	65	66	66	66	67	67	67	67	68
11.6	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	14.6	68	68	68	69	69	70	70	70	70	71
11.7	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	14.7	71	71	72	72	73	73	73	74	74	74
11.8	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	14.8	74	75	75	75	76	76	77	77	77	78
11.9	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	14.9	78	78	79	79	79	80	80	81	81	81
12.0	34	34	34	34	34	34	35	35	35	35	15.0	82	82	83	83	84	84	85	85	85	86
12.1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	15.1	86	86	87	87	88	88	89	89	89	90
12.2	35	35	35	35	35	35	35	35	36	36	15.2	90	91	91	92	92	93	93	94	94	95
12.3	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	15.3	95	96	96	97	97	98	98	98	99	99
12.4	36	36	36	36	36	36	37	37	37	37	15.4	100									
12.5	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37											
12.6	37	37	38	38	38	38	38	38	38	38											
12.7	38	38	38	38	38	38	39	39	39	39											
12.8	39	39	39	39	39	39	39	39	39	40											
12.9	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40											

2.2 济阳拗陷粘土矿物 K 值的求取

以石英为内标, Pawloski(1985)发表了根据内华达试验场地区的第三纪火山凝灰岩和第三纪—第四纪冲积物样品求出的 13 种矿物的强度因子。与前人相比,其测定程序更加严谨,结果也更可靠。高岭石、白云母、石英、长石、方解石及白云石这几种矿物的性质变化较小,因而认为它们的强度因子变化不大,在以下的计算中引用了他的数据。在整个求取 K 值的过程中,结果都很理想,对几百个样品的定量分析效果也很好,表明了采用上述系数的可行性。

将百余个泥岩样品进行粘土矿物分离后,对粘土部分全部进行 X 射线衍射研究,发现了一系列适合于用上述原理求取强度因子的样品,精心筛选了 24 件样品以求取蒙脱石(4 件)、

碎屑伊利石(6件)、绿泥石(5件)及伊/蒙混层矿物(9件)的K值(即强度因子)。这些样品中除已鉴定的物相外,很少有其它物相。

样品中均含有石英,用石英作内标必须先求出样中原有石英的含量。首先用原样作一衍射谱,设石英3.34Å峰的面积强度为 I_Q^0 ,某矿物A选定衍射峰的面积强度为 I_A^0 ,则根据内标方程有:

$$x_Q = X_A/k \cdot I_Q^0/I_A^0 \quad (1)$$

式中k为石英对矿物A的参比强度。

然后,称取y克样品,加入内标石英z克,则有

$$X_Q = (x_Q \cdot y + z)/(y + z) \quad (2)$$

x_Q 为原样中石英的含量,就是现在要求的值, X_Q 为加入内标后样品中石英的总含量。以下x与X的意义分别同上。

$$X_A = x_A \cdot y/(y + z) \quad (3)$$

用参入内标的样品作一张衍射谱,以 I_Q 和 I_A 分别表示石英和矿物A相应于方程(1)的对应峰的强度,则有

$$X_Q = X_A/k \cdot I_Q/I_A \quad (4)$$

将方程(1)、(2)、(3)、(4)联立求解,得出原样中石英的含量为:

$$x_Q = \frac{I_Q^0}{I_A^0} \cdot \frac{z}{y} / \left(\frac{I_Q}{I_A} - \frac{I_Q^0}{I_A^0} \right)$$

求出石英的含量后,根据其它已知的强度因子,用内标方程求出这些物相的含量,适当扣除少量未查知物相(3%左右),得出未知物相的含量,即可求出未知物相的强度因子。

采用无序粉末加压片法,所有衍射曲线均在同一实验条件下作出,选用的各矿物的特定峰列于表2。蒙脱石、I/S混层矿物、伊利石、绿泥石的K值计算结果见表3。

表2 选用的各矿物的特定峰

Table 2 The selected diffraction peak for each mineral

矿物	蒙脱石	伊/蒙	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	长石	方解石	白云石
hkl	001	001	001	001	004	101	002	104	104
d(Å)	14.8-15.4	10.2-15.1	10	7.2	3.52	3.34	3.1-3.25	3.03	2.88

将得出的全部9件样品的I/S混层矿物混层比f与强度因子K之间进行一元线性回归,得出:

$$K = 13.2736 - 12.6032f$$

相关系数为0.96,此线性关系很好。

I/S混层矿物XRD强度因子与混层比的这一线性关系式是计算济阳坳陷I/S混层矿物含量时所必需的。从它还可以推出另一个重要参数和一个更一般的公式。当f=89%时,从上式计算的K值已与蒙脱石相同,说明当混层矿物中一种端元组分的含量大于90%时,混层矿物的K值已与这种组分的端元矿物相同。在实际工作中,也无法在衍射曲线上将它们分开,甚至它们的其它性质也基本相同,这时已没有必要去区分它们了。因此,上述关系式适用于f=10-90%,并由此推得,f=10%时,成岩转化伊利石的K值为12.0132,这在理论上是一个

重要的参数。

如果设 K_1 为混层矿物中面网间距较大的组分的端元矿物的强度因子, K_2 为混层矿物中面网间距较小的组分的端元矿物的强度因子, 则根据上述公式可以得出混层矿物的 XRD 强度因子与混层比的一般关系式为:

$$K = K_1(100f - 10)/80 + K_2(90 - 100f)/80$$

它可能适用于任何两组分的无序混合层矿物。

2.3 粘土沉积物 XRD 矿物定量分析

根据以上求出的 K 值, 运用外标方程就可以快速地求出各矿物的含量, 计算公式为:

$$x_i = K_i I_i / \sum_{j=1}^n K_j I_j$$

由于上述强度因子是用粉末制样法求出的, 欲应用于定向衍射片, 显然只能计算层状硅酸盐相互的比例时, 定向效应才会相互基本抵消。因而对于定向衍射片, 只能计算蒙脱石、I/S 混层矿物、碎屑伊利石、高岭石、绿泥石、白云母共 6 种矿物的相对含量; 对于粉末制样法的衍射结果, 则可以计算出 10 种矿物的相对含量, 岩石的主要成分已基本得出。用于对粘土样品进行矿物定量分析的各矿物的 K 值列于表 3。

表 3 XRD 定量计算中应用的各矿物的 K 值

Table 3 The K values of minerals for XRD quantitative analysis

蒙脱石	2.0776	白云母	1.9180
I/S 混层矿物	$K = 13.2736 - 12.6032f$	石英	1.0000
碎屑伊利石	8.5421	长石	1.2774
高岭石	10.5970	方解石	0.6544
绿泥石	4.9979	白云石	0.3528

根据上标方法, 利用微机运算, 就可以进行大量粘土样品的矿物相对含量分析。笔者成功地计算了 160 个定向样品和 76 个无序粉末样品。

参 考 文 献

- Brindley G. W. (edited), 1951, The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London.
- Brindley G. W. & Brown G. (edited), 1980, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph No. 5.
- Pawloski G. A., 1985, Amer. Mineral. V. 70, p. 663-667.
- Srodon J., 1980, Clays and clay minerals, V. 28, p. 401-411.

A Method of XRD Quantitative Analysis for Argillaceous Sediments

Deng Xueneng

(South—West Research Institute of Metallurgical Geology)

Abstract

As we research argillaceous sediments containing some interstratified clay minerals by the method of XRD quantitative analysis, the first parameter that needs to determinate is the proportion (f) of two component layers. Theoretically, we led to an approximate functional relationship between the proportions (f) and the observed XRD layer spaces (d) of randomly interstratified clay minerals. Therefor we made out a $d-f$ contrasting table for illite/montmorillonite. The intensity parameter K of one mineral is the fundamental parameter for XRD quantitative analysis. Generally, researchers can't separate single clay mineral from argillaceous sediments. In this case, by a special way, we obtained the K values of clay minerals in Jiyang basin. The method of XRD quantitative analysis for argillaceous sediments have applied to hundreds of samples successfully. For the natural oriented section, we can more accurately obtain the relative contents of six minerals, including montmorillonite, I/S interlayer, clastic illite, kaolinite, chlorite and muscovite. For the random powder sample, we can obtain the relative contents of ten minerals, including quartz, feldspar, calcite and dolomite except for the six ones listed above. Only one diffraction profile of natural sample is necessary.