X 射线衍射在盐湖研究中的应用

杨波

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘 要:对X射线衍射仪的工作原理、物相定性、定量分析方法进行了扼要介绍,同时详细论述了X射线衍 射仪在盐湖地质(盐类矿物、盐湖粘土矿物、盐湖沉积矿物与古气候古环境关系)、盐湖化工(镁水泥、锂离子 电池和晶须材料)和水盐体系相图研究中的应用。

关键词:X 射线衍射仪;盐湖;应用

中图分类号:P575.5 文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2014)04-0067-06

X 射线衍射仪是利用衍射原理,精确测定 物质的晶体结构、织构及应力,精确进行物相定 性和定量分析的大型精密仪器。1912 年劳厄 衍射实验的成功,为 X 射线衍射分析的应用开 辟了广阔的前景。根据衍射花样可以进行晶体 和非晶体的结构测定,研究与结构和结构变化 相关的各种问题^[1]。随着仪器设备及技术手 段的进步,X 射线衍射分析的应用已渗透到物 理、化学、地质、天文、生命科学、材料科学、石油 化工、金属冶金、医药等行业^[2-7],是非常重要 的近代物理分析方法。

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、X 射线测 角仪、辐射探测器、测量电路等部分组成,自动 化程度高,方便、快速,强度数据精确。通过数 据处理软件,可获得样品中很多结构信息。X 射线的波长 λ 和晶体内部原子面之间的间距 d相近,晶体可以作为 X 射线的空间衍射光栅, 即一束 X 射线照射到物体上时,受到物体中原 子的散射,每个原子都产生散射波,这些波互相 干涉,结果就产生衍射。衍射波叠加的结果使 射线的强度在某些方向上加强,在其它方向上 减弱。分析衍射结果,便可获得晶体结构。其 分析原理是晶体衍射基础的著名公式—布拉格 方程:2 $d\sin\theta = n\lambda^{[1]}$ 。 特征 X 射线及其衍射 X 射线是一种波长 (0.06~20 nm) 很短的电磁波,能穿透一定厚 度的物质,并能使荧光物质发光、照相机乳胶感 光、气体电离。用高能电子束轰击金属靶产生 X 射线,它具有靶中元素相对应的特定波长,称 为特征 X 射线。如铜靶对应的 X 射线波长为 0.154 056 nm。对于晶体材料,当待测晶体与 入射束呈不同角度时,那些满足布拉格衍射的 晶面就会被检测出来,体现在 XRD 图谱上就是 具有不同的衍射强度的衍射峰。对于非晶体材 料,由于其结构不存在晶体结构中原子排列的 长程有序,只是在几个原子范围内存在着短程 有序,故非晶体材料的 XRD 图谱为一些漫散射 馒头峰^[8]。

粉末衍射卡片(Powder Diffraction File,简称 PDF)是进行物相分析的基本数据库。物相分析分定性分析和定量分析^[3,7]。定性分析是把对样品测得的点阵平面间距及衍射强度与标准物相的衍射数据相比较,确定测试样品中存在的物相;定量分析则根据衍射花样的强度,确定测试样品中各相的含量。X 衍射在盐湖成因、盐湖卤水成盐规律、卤水结晶析出物确定、盐湖卤水资源、盐湖高值化新材料制备等方面有着广泛的应用,下面分别作简单的介绍。

收稿日期:2014-03-06;修回日期:2014-07-28

基金项目:中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目"在X射线衍射仪上建立一套盐类矿物的标准数据库"资助 作者简介:杨 波(1957-),男,高级工程师,主要从事盐湖地质及X射线衍射研究、测试工作。

1 XRD 在盐湖地质研究中的应用

1.1 在盐类矿物研究中的应用

盐类矿物是由自然沉积和盐田蒸发生成, 是盐湖水分强烈蒸发,卤水浓度增高,先后从溶 液中析出结晶而成。目前发现的盐类矿物大概 有 300 余种,分为氯化物型、硫酸盐型、碳酸盐 型和硼酸盐型,对盐类矿物的研究是盐湖研究 的一个重要方面,而 X 射线衍射仪是研究盐类 矿物不可或缺的手段。在盐湖地质找矿中,经 常会使用钻探手段对某个沉积区域进行钻井, 以寻找有价值的矿物,如钾石盐或钾盐镁矾等, X 射线衍射仪即可以发挥很好的作用。通常在 钻探编录时,采集到的样品都是各种矿物的混 合体。由于 X 射线衍射分析具有对样品无破 环、用量少、速度快等优点,因此可先做 X 射线 衍射分析,根据 RIR 值法给出半定量结果;然 后可以根据衍射分析结果,确定在重点井深位 置,再去做化学分析或 X 荧光元素分析,这样 可以节省大量的成本,起到事半功倍的效果。 如果遇到疑难矿物或是对其中的某一种矿物感 兴趣,可以在光学显微镜下挑选结晶形貌相似 的矿物再做衍射分析,以确定该疑难矿物的种 类,有时衍射分析还需要结合化学分析或 X 射 线荧光分析去判定某一种矿物是否存在^[4-6]。

表1是笔者在察尔汗盐湖某钻孔中取样, 利用X射线衍射分析测试的沉积矿物衍射结 果,从表1中可以清晰、全面地了解该层位样品 的矿物组成及半定量结果。

表 1 察尔汗盐湖沉积物的 XRD 衍射分析

Table 1	The XRD	diffraction	analysis	of sec	diment	in	Qarhan	Salt	Lake	
---------	---------	-------------	----------	--------	--------	----	--------	------	------	--

标准卡片	矿物名称	化学式	半定量百分数/%
01 - 075 - 1654	白云石	$CaMg(CO_3)_2$	4
01 - 074 - 1904	石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	15
01 - 071 - 4662	石盐	NaCl	2
01 - 089 - 1961	石英	SiO_2	12
01 - 072 - 1652	方解石	CaCO ₃	7
01 - 084 - 0752	钠长石	$NaAlSi_{3}O_{8}$	31
01 - 089 - 7536	白云母	$\mathrm{KAl}_{3}\mathrm{Si}_{3}\mathrm{O}_{10}\mathrm{(OH)}_{2}$	23
01 - 080 - 1119	斜绿泥石	$(Mg, Fe)_{5} Al_{2}Si_{3}O_{10}(OH)_{8}$	5

1.2 在盐湖粘土矿物研究中的应用

粘土矿物的形成和稳定,除了必要的金属 离子外,还需要一定的环境。粘土矿物的重要 特点是类质同象取代比较普遍,而盐湖粘土矿 物又是长期处于高矿化度卤水的特定环境中, 盐湖卤水化学成分势必要影响粘土矿物的化学 成分、类型和属性。因此,利用 X 射线衍射仪 研究盐湖粘土矿物,为讨论盐湖形成演化过程 中某些沉积环境的变化,以及成矿条件提供科 学依据,这也是研究盐湖粘土矿物的重要目的。

粘土样品的制备按以下步骤进行。提取 <2 µm粘土试样,原样破碎,在 50 ~ 60℃下烘 干,根据所含可溶性盐类的多少,称取一定重

量。先加蒸馏水浸泡去可溶性盐类,然后加过 氧化氢(30% vol 以下)处理有机质至反应消 失,接着用稀盐酸(0.05 mol/L)除去碳酸盐,并 借助于离心机,用同样浓度的盐酸洗净钙离子, 再用蒸馏水洗净氯离子,最后低温烘干,上机测 试。因为粘土矿物的衍射峰都出现在35°以 内,所以测试时测量范围可以选择3~40°就可 以了。由于粘土矿物组成物相大多具有相近的 结构,鉴定时必须综合比较样品经不同物理化 学处理或不同分离手段之后衍射图的变化,并 参考其它实验方法的结果(如化学成分鉴定、 热分析、电子显微镜等)才能得出较为正确、详 尽的鉴定结论^[1,5]。

1.3 在盐湖沉积矿物与古气候古环境关系研 究中的应用

在盐湖形成过程中盐类矿物的组成受环境 气候变化的影响明显,分析盐湖形成过程中的 盐类矿物组合,便可以根据盐类矿物的组合反 演出盐湖演化过程中的盐度变化,从而推断气 候的干湿变化。Liu等^[11]对柴达木盆地东端茶 卡盐湖晚冰期以来各种矿物(碎屑岩矿物、碳 酸盐矿物、其他盐类矿物)进行了系统的 XRD 半定量分析,并根据碎屑岩矿物相对于盐类矿 物的比例、在不同盐度条件下形成的盐类矿物 的相对多少,重建了晚冰期以来茶卡盐湖的盐 度演化及其对气候变化的响应。

碳酸盐沉积是湖泊沉积物中的重要组成部分,它的形成受气候条件、地质条件、湖水的物理化学性质以及生物活动等多种因素的控制。 通常湖泊碳酸盐主要由方解石(低镁方解石、 高镁方解石)、文石、白云石等矿物构成,它们 的结晶程度、种类及含量的变化,能够反映湖水 的物理化学性质。利用化学分析方法可以确定 碳酸盐含量的总量,却不能辨别碳酸盐的矿物 类型,X射线衍射仪恰好可以分析地质样品中 同质异构体的碳酸盐^[9]。通过X射线衍射仪 分析湖泊沉积物中各种碳酸盐含量的变化,能 够为我们反演其形成时的古气候环境条件,从 而为分析当时的气候变化提供科学依据。

青藏高原有许多封闭的咸水湖泊,其沉积 速率比较快,甚至有些湖泊出现年纹层,这些年 纹层通常由冬季形成的层和夏季形成的层构 成。由于冬、夏季气候条件的差别,冬、夏季形 成层的矿物组成有可能存在很大的差别,传统 的粉末衍射仪无法对样品进行分层测量;这种 情况下,可以通过对沉积物样品进行注胶、制 片,并采用一种特殊的样品台对每一层矿物的 含量进行 XRD 测量,从而根据冬、夏季形成的 层的矿物不同,探讨年纹层的形成机制^[9-10]。

2 水盐体系相图研究中的应用

水盐体系相平衡理论是探讨天然盐类沉积 和转变规律的理论,应用相化学理论和相图数 据,可以确定卤水在蒸发和冷冻过程中液相的 浓缩路线和析盐顺序,是研究盐类矿床沉积规 律及研究古气候的依据之一,对盐湖卤水和固 体沉积盐类矿产资源的利用具有理论和实际指 导意义。盐湖卤水资源的分离提纯离不开相应 卤水体系相平衡与介稳相平衡的研究^[12]。

纵观国内外盐湖资源开发的历程,不难发 现不同地域的盐湖资源综合利用均是建立在相 应盐湖卤水体系相平衡研究的基础之上,而相 图是一个物质体系的相平衡与热力学变量关系 的一种图表达形式,在水盐体系相化学研究中, 涉及相转变前后平衡共存相的组合和相成分。 水盐体系中与液相平衡的固相物质,随水盐体 系的不同而不同,简单的水盐体系与液相平衡 的固相一般以纯盐、复盐或水合盐的形态存在, 还有一类水盐体系平衡固相会是固溶体(固态 溶液)。水盐体系相平衡及相图的研究,离不 开对不同结晶区与液相共存固相组成的确定, 对平衡固相物种的准确确定关系到水盐体系相 平衡理论的正确性以及盐湖卤水结晶相区和结 晶析盐规律的正确与否。例如桑世华等^[13]对 交互四元体系 Li⁺, Na⁺//SO₄²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 288 K 进行的介稳相平衡研究中,体系介稳平 衡中的复盐 Li₂SO₄·Na₂SO₄ 就是依据 X 衍射确 定,同时通过 X 衍射还确定了该体系硼酸盐的 平衡固相为 Li, B₄O₇·3H₂O₂Na, B₄O₇·10H₂O, 其 完整分子式为 Li₂ [B₄O₅(OH)₄] · H₂ O 及 Na₂[B₄O₅(OH)₄]·8H₂O,从另一个角度说明该 体系达到固液平衡时,液相中不同形式聚合的 硼氧配阴离子发生缩聚或解聚反应而以 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 形式存在。

3 在盐湖化工中的应用

3.1 在镁水泥研究中的应用

盐湖卤水提钾过程产出大量的氯化镁、硫酸镁副产物,以察尔汗盐湖为例,每生产1t光 卤石,就会有10t左右的氯化镁产出,为氯化镁 寻找出路是盐湖资源综合利用过程中一个亟待 解决的重大课题。与水氯镁石制备金属镁、氢 氧化镁、氧化镁和镁盐晶须等产品相比,发展氯 氧镁水泥及其建筑材料制品,并用于盐湖地区 的建筑承重结构,具有技术相对简单、应用流程 相对较短、氯化镁用量较大和就地转化利用的 优势;然而在氯氧镁水泥材料的研制过程中,由 于科研人员尚未从根本上解决其吸潮返卤、抗 水性差和变形等缺点,限制了该材料的广泛应 用。李颖等^[15]通过研究氯氧镁水泥水化历程、 相转变规律及水化动力学,考查氯氧镁水泥水 化历程的影响因素,探讨氯氧镁水泥在不同阶 段的反应机理,对预测和改进氯氧镁水泥的性 能提供了理论依据。在上述研究过程中,X射 线衍射仪作为一种重要的物相鉴定和物质结构 分析方法,结合 Retvield 结构精修和物相定量 分析方法,在镁水泥材料形成机理、水化历程等 方面的研究中具有不可替代的作用。

1)确定水化产物及其晶体结构。目前已 根据镁水泥材料水化体系中已发现并稳定存在 的水化产物的 X 射线粉晶衍射数据,解析出晶 体结构,为进一步研究镁水泥材料提供了基础 数据。

2)研究镁水泥材料的水化机理。利用 X – ray 连续跟踪物相变化的方法,可以确定镁水泥 材料在水化初期各水化阶段的物相组成及其变 化规律,从而确定水化过程中的水化放热规律 和强度发展规律的化学本质。

3)研究外加剂改善镁水泥材料性能的机 理。晶体结构是决定物质性质的重要因素,通 过结构精修的方法研究外加剂对镁水泥材料中 水化产物晶体结构的影响,可分析镁水泥材料 改善抗水性等性能的原因。

4)分析镁水泥材料的力学性能影响因素。 镁水泥材料水化产生特定的水化产物后,材料 才能表现出优异的力学性能。结合物相定量分 析的结果,可了解影响镁水泥材料力学性能的 因素。

5)分析镁水泥材料的失效规律。镁水泥 材料中的水化产物发生碳化或被水分解后,将 丧失强度而失去使用价值。利用 X 射线衍射 分析可跟踪镁水泥材料在各种环境条件下的相 转变规律及其速率,从而得出材料的失效规律 并提出耐久性评价方法^[14-16]。

3.2 在锂离子电池材料研究中的应用

在我国青藏高原盐湖卤水中蕴含着丰富的 锂资源。锂作为一种新型的能源材料越来越受 到科学家的重视。锂离子电池材料的研究是国 际上新能源材料研究领域争夺的一个制高点。 在锂离子电池材料的研究中,X射线粉末衍射 仪可以进行电池材料的合成表征以及负极材料 的石墨化度计算、比容量的评估;还可以应用 XRD 的原位分析技术,研究锂离子电池材料在 充放电过程中正负极材料的结构变化和相态转 化,从而研究锂离子电池材料的结构稳定性;同 时也能用 X 射线衍射技术来进行锂离子电池 的热失效分析,如对燃烧的残留物进行 X 射线 衍射分析,判断失效原因是否由于过冲、过放或 者过热、内短路等因素引起的;X 衍射还可以通 过对锂离子电池生产的负极取向程度的分析, 来决定级片压实工艺等。总之,X 射线衍射分 析在锂离子电池新材料研究,在锂离子电池材 料结构相态分析以及失效分析、工艺控制方面 都有非常重要的作用^[17]。

3.3 在晶须材料研究中的应用

晶须是指直径几微米,长几十微米的单晶 纤维材料,是具有优良力学性能的增强材料。 在晶须材料的制备、形成机理的研究中,利用 XRD 可以分析不同浓度、不同温度、不同反应 时间、不同升温条件下形成的产物结晶形态以 及组成,依据 XRD 和 SEM 的结果,结合物料反 应条件的变化,确定不同配比条件下晶须产品 的晶型及结晶度,指导晶须材料的制备实验,通 过对中间产物和产品进行 XRD 定量或半定量 分析,探讨晶须生长机理,最终对晶须产品生长 机理、制备条件、晶须质量的控制提供依据。

例如在硼酸镁晶须合成研究中发现,硼酸 镁晶须的质量不稳定,合成条件的控制不一时, 晶须产品就会出现缺陷,出现非晶须杂质多及 颗粒、团块、断晶等问题,致使晶须产品在应用 于复合材料中时复合材料性能不稳定。通过改 变物料配比,可有效改善硼酸镁晶须的品质。 利用硼酸镁晶须的 XRD 衍射图谱,可以看到硼 酸镁晶须沿[010]轴向生长形成纤维状,XRD 衍射图谱与硼酸镁粉晶比较,平行于[010]轴 向的(201)面、(40-2)面衍射强度强,而横截 过[010]轴的(012)面衍射强度较弱。(201)面 与(40-2)面衍射强度明显强于01-086-0531,而(012)面与01-086-0531相比也有明 显减弱,表明制备的产品具有纤维状结构,为硼 酸镁晶须。

在对硼酸镁晶须制备扩大实验中发现,在 制备得到的硼酸镁晶须产品中会出现一些劣质 的晶须,这部分晶须的出现,会影响晶须的品 质。经 XRD 分析,发现这一类劣质晶须为方硼 石。 $M_{g_2}B_2O_5$ 与方硼石大多数衍射峰位置接 近,由于偶合难于分开,但 d 值为 3.49 的 (202)面衍射峰(2 θ = 25.5)为方硼石特有,这 是从 XRD 衍射快速判断 $M_{g_3}B_7O_{13}$ Cl 存在的依 据^[18]。

4 物相定量分析

X 射线衍射强度和结晶物质的体积成正 比。根据这一关系人们建立了比较成熟的物相 定量分析方法。如内标法、外标法、基体冲洗 法、绝热法、直接比较法等;但是这些方法有些 计算繁琐,有些需要做标准曲线,非常麻烦。大 多数情况没必要知道物相中的绝对含量,只要 知道各项之间的相对含量也就足够了。近年来 随着计算机技术的发展,人们开发出了一种简 单、快速给出物相的半定量结果的方法,即参比 强度法。



图1 XRD 衍射半定量分析、化学分析和能谱分析的结果比对

从内标方程或外标方程的应用,可以了解 到有可能和有必要建立一种标准化的比强度数 据库,以便随时都能够利用 X 射线衍射仪的强 度数据进行物相的定量分析。如今 JCPDS 协 会约定以刚玉($\alpha - Al_2O_3$)为参考物质,以各物 相的最强线对于刚玉的最强线的比强度*I*/*I*col 为"参考比强度"(RIR),并将 RIR 列为物质的 多晶 X 射线衍射的基本数据收入 PDF 卡片中。 根据 RIR 的定义可知,其数据值可以由理论计 算或通过实验直接测定得到。在实际应用时, 只要将 RIR 值选择正确并统一,还是能够得到 非常满意的结果。图1为利用 XRD 衍射分析、 化学分析和能谱分析对国外某钻孔中的钾矿物 中的钾离子的百分含量的测定结果的比对图, 其中 XRD 衍射分析的结果是将定量分析的钾 矿物换算成钾离子的百分含量,从图中可以看 出,3 种分析方法的钾离子的百分含量的趋势 是一致的,这说明 XRD 衍射定量分析能够得到 比较满意的结果^[3,7]。

Fig. 1 The comparison of K^+ contents determined by XRD semi-quantitative analysis, chemical analysis and spectrum analysis respectively

5 其它方面的应用

X 射线衍射仪还可以配置低温装置,模拟 测量在野外低温环境下矿物的生长规律和晶型 变化,也可以配置高温装置来测量矿物或化合 物在高温下的相变及失水过程。

参考文献:

- [1] 俞旭,江超华.现代海洋沉积矿物及其X射线衍射研究
 [M].北京:科学出版社,1984.
- [2] 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.
- [3] 刘粤惠,刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北 京:化学工业出版社,2003.
- [4] 李秉孝,杨波,王克俊. 我国首次发现卤钠石[J]. 科学 通报,1990,22:1728-1728.
- [5] 徐昶. 中国盐湖粘土矿物研究[M]. 北京:科学出版社, 1993.
- [6] 何法明,刘世昌,白崇庆,等. 盐类矿物鉴定工作方法手册[M]. 北京:化学工业出版社,1985.
- [7] 浙江大学. X 射线衍射手册理学电机[M]. 杭州:浙江大 学,1987.
- [8] 赵杰.材料科学基础[M].大连:大连理工大学出版社, 2010:45.
- [9] 杨波,刘兴起,王永波.湖泊沉积物碳酸盐含量的 XRD 定量分析-以青藏高原北部可可西里库赛湖沉积为例

[J]. 湖泊科学,2014,4.

- [10] 杨波. 多晶矿物及化合物的 X 射线衍射定性分析方法 [J]. 盐湖研究,1999,7(3):66-69.
- [11] Liu X, Dong H, Rech J A, et al. Evolution of Chaka Salt Lake in NW China in response to climatic change during the Latest Pleistocene-Holocene [J]. Quaternary Science Reviews, 2008, 27: 867-879.
- [12] 刘俊梅,水盐体系相平衡实验研究现状[J]. 化学工程与 装备,2010,1,144-145.
- [13] 桑世华,虞海燕,蔡冬珠.Li⁺, Na⁺//SO4²⁻, B₄ O₇²⁻-H₂O 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究[J]. 无机化
 学报,2005,21(9):1316-1320.
- [14] Runevski T, Dinnebier R E, Freyer D. Dehydration of the sorel cement phase 3Mg(OH)₂ · MgCl₂ · 8H₂O studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction and thermal analyses[J]. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2014, 640(1):100 – 105.
- [15] 李颖,余红发,董金美,等. 氯氧镁水泥的水化产物、相转变规律和抗水性评价方法的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11):1465-1473.
- [16] 余红发,董金美,刘倩倩,等.高性能玻璃纤维增强氯氧
 镁水泥的加速寿命试验与微观机理[J].硅酸盐通报,
 2012,01):111-116.
- [17] 顾千华,郭佳丽,吴凯,等. XRD 在锂离子电池中的分析 应用[J]. 帕纳科第 12 届用户 X 射线仪器技术交流会 论文集,138-145.
- [18] 许兢,陈庆华,钱庆荣. 尿素水解法制备晶须碳酸钙[J]. 结构化学,2003,22(2):233-237.

The Introduction and Application of X-ray Diffraction in the Salt Lake Research

YANG Bo

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: The working principle, phase qualitative and quantitative analysis methods were briefly introduced in this paper. Meanwhile, the application of X-ray diffraction in salt lake geological and chemical were detailedly discussed, and the application in phase diagram of water-salt system was analysed as well. Among them, salt minerals, clay minerals of salt lake and the relationship between the sedimentary mineral of salt lake and paleoclimate or paleoenvironment belonged to theresearch fields of salt lake geology. The salt lake chemical included three aspects, which were magnesium cement, lithium ion battery and whisker, respectively.

Key words: X-ray diffraction; Salt lake; Application