

# X射线衍射粘土矿物分析制样方法\*

李 国 刚

(中国科学院海洋研究所)

X射线衍射仪分析是多相粘土矿物分析的重要手段。其分析结果的优劣,除了仪器条件的选择和图谱分析方法之外,样品的前处理及定向片制作的好坏都是重要的操作步骤。国外许多同行在制样方面曾做过不少工作,提出了一系列的制样方法。本文重点介绍作者在工作中所使用的制样方法和程序。

## 一、国外定向片制作方法

国外自六十年代以来出现了几种较新颖的制片方法。

X射线衍射仪粘土矿物分析制样方法大致有两种。一种是按制样时所使用的材料来分类,另一种是按操作方法来分类(表1)。

为了解各种材料的X射线衍射性质,从而提供制样用材选择的资料,图1汇集了十二种材料的X射线背底扫描图谱。从这些背底图谱的状况来看,金属膜和玻璃片的背底较平滑而稳定,是两种比较理想的材料。至于有机膜,其背底一般起伏较大,样品应制得稍厚些,以消除背底的干扰衍射。

## 二、定向片制作的实验操作流程与定向样品的厚度控制法

多相粘土矿物X射线衍射仪分析制样过程中,定向样品厚度控制的重要意义已有许多文献提及。图2是作者分析北部湾海区的一个表层样品。使用抽滤的方法制作了3 $\mu$ , 5 $\mu$ , 10 $\mu$ , 50 $\mu$ , 70 $\mu$ , 110 $\mu$ , 130 $\mu$ , 150 $\mu$  8个不同厚度的定向抽滤片。有机滤膜为上海第四制药厂生产。使用日本产 D/max—YA 型旋转阳极X

射线衍射仪。上述8种定向片及滤膜(空白)上机后,得到了9条衍射谱线。为了对比,这9条谱线一并绘于图2中。从图2中可见:①样品膜层太薄,滤膜背底干扰衍射明显,从2 $\theta$ (14—16 $^\circ$ )区间内可以看出,样品越厚,此区间内样品的衍射线越低,当样品的厚度超过

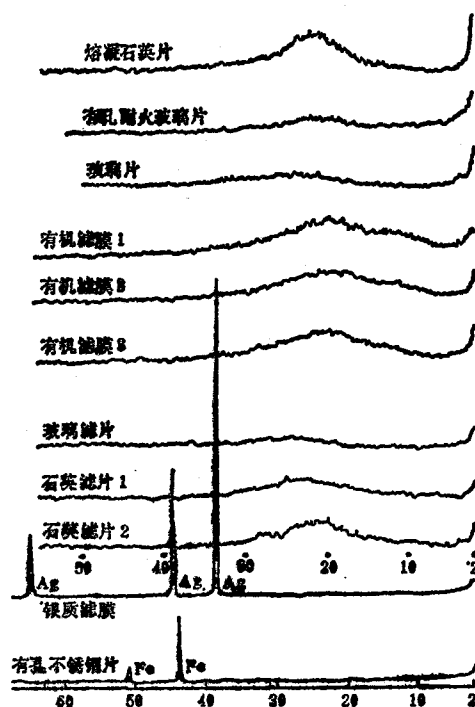


图1 几种制片材料的X射线衍射背底(Cu K $\alpha$  30K counts/3s—2 $^\circ$ 2 $\theta$ /cm)

Fig. 1 X-ray diffractions of substrates for oriented sample mounts (Cu K $\alpha$  30K counts/3s—2 $^\circ$ 2 $\theta$ /cm).

\* 本文承秦蕴珊、陈丽蓉、郑开云、杨作升、包于进等老师的热情帮助,在此一并致谢。

表 1 制样方法分类  
Table 1 Classification of sample mounts.

分类方法	大 类	小 类
按制样用材分类	玻璃片	偏光显微镜用载物片 高温玻璃片 有孔耐火玻璃片 玻璃滤片 熔融氧化硅片 (fused silica slides)
	石英片	熔融石英片 (fused quartz slides) 石英滤片
	陶瓷片	素瓷板 有孔陶片 有孔陶板 微孔瓷板
	金属片	银膜滤片 粘结有孔金属片 (sintered metal) 金属片 (无孔)
	有机片	根据所使用的有机滤膜的种类和规格可分为许多类。
按操作方法分类		沉积法 (sedimentation/settling) 离心法 (centrifuge onto substrate) 涂抹法 (paste/smear) 离心过滤法 (centrifuge through substrate) 抽滤法 (suction onto substrate) 抽滤移置法 (suction and transfer) 压力室法 (pressure cell)

50 $\mu$ 时, 此区间内的衍射线基本稳定在一条线上, 这说明滤膜的背底干扰已经消除; ②样品太厚, 使“超低角度区的背底过高, 从 $2\theta$  (3—8°) 区间内, 可以看出随制样厚度的增加, 背景明显抬高的情形; ③厚度增加,  $2\theta \approx 5^\circ$ ,  $2\theta \approx 9^\circ$ ,  $2\theta \approx 12^\circ$  三个峰的积分强度 (面积) 都随之增加, 但增加的幅度并不一致。很明显, 靠近零度的峰的积分强度增加得较快。从以上三点结论可以看出, 在定量X射线衍射粘土矿物分析中, 制样厚度的控制是重要的。

制样厚度的控制已引起许多学者的重视。

现在常用的制样厚度控制方法是, 把小于 $2\mu$ 的样品离心出来, 烘干, 称取所需要的量, 进行再分散, 然后制作定向片。这种方法存在以下缺陷: ①操作费时费力; ②分散处理次数过多, 容易引起矿物内部结构的变化, 影响分析结果的真实性的; ③有些样品一经烘干处理, 很难再分散良好, 甚至不可能在不破坏粘土矿物内部结构的情况下把样品分散开。为了避免以上问题而又能够控制样品用量 (即制样厚度), 作者设计了测定制样用悬浮液 (即已提取出的含有小于 $2\mu$ 粘土样品的悬浊液) 的浓度以控制

制样用量, 并制作蜡槽以控制制样面积的操作程序。经工作中检验, 效果是令人满意的; 同一个样品, 重复做两个相同厚度的片子, 其衍射图谱几乎完全一样, 再现性很好。

为清晰起见, 作者把操作方法总结为四个操作程序表。表 2 为粘土制样操作总程序表, 分为 10 个操作步骤, 操作方法与要求简要地列在右栏内。表 3 为浓度测定的重要操作程序, 为表 2 中操作步骤 6 的详细操作程序。表 4 为制样面积控制操作的重要程序, 介绍如何制作蜡槽以及如何制得一块已知厚度的玻璃定向片。表 5 为用抽滤方法制作定向片的操作程序。

### 三、制样厚度的设计与实验用量的计算

在进行制样操作前, 应该先确定制多厚的定向片合适。从图 2 可以看出, 厚度超过 50 $\mu$  的定向片, 已基本没有滤膜背底衍射干扰。这就使我们想到, 如果样片材料的衍射背底不平

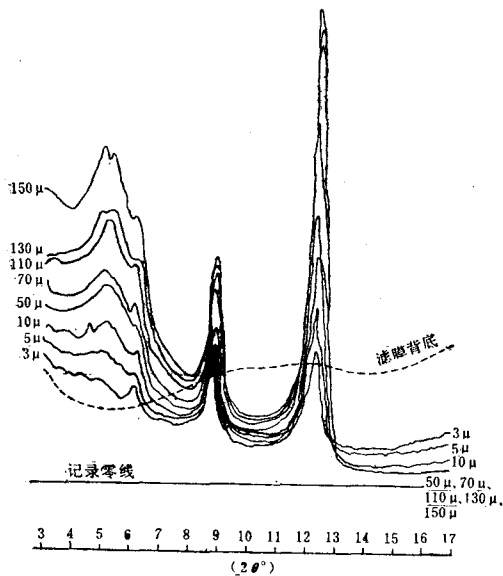


图 2 不同厚度的定向片 X 射线衍射图谱对比  
Fig. 2 X-ray diffraction comparison scans of oriented sample with different thickness

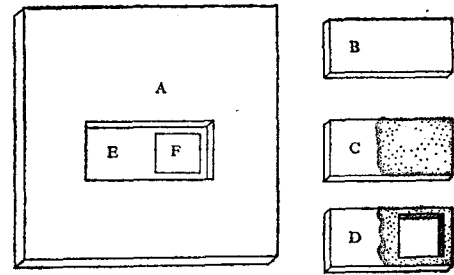


图 3 固定框与玻璃片蜡槽刻制示意  
A: 固定框; B: 玻璃片; C: 涂蜡玻璃片; D: 刻制好的玻璃片蜡槽; E: 固定框中的玻璃片固定槽; F: 固定槽中的色斑, 其色彩透过玻璃片和蜡层, 成为刻制蜡槽的依据  
Fig. 3 Sketch of making fixer stencil and glass slide with a small wax trough.

A: fixer stencil. B: glass slide. C: glass slide with wax cover. D: glass slide with a small wax trough. E: fixer trough in the fixer stencil used to fix glass slide. F: spot coloured in the fixer trough. According to the border of the spot we cut the wax cover to get a small wax trough.

滑或有明显突起, 应该尽量把片子制得厚一些, 这对于一些样品量较少的分析项目是不适宜的; 如果样片材料的背底衍射很平滑, 如图 1 中的银膜, 则不必把片子制得太厚, 可适当薄一些, 这对于一些样品量较少的分析项目(如悬浮体中的粘土矿物分析)是很合适的。根据作者的经验, 制样厚度一般应控制在 30—50 $\mu$  之间。

实验中可以根据以下公式进行厚度设计:

$$H = (C_{测} \cdot V) / (S \cdot P_{设}) \quad (1)$$

式 (1) 中, H 为定向片制样的设计厚度, 可根据分析要求和样品量而定;  $C_{测}$  为制样时所用的悬浮液的测定浓度 (见操作程序, 表 3); V 为制样时所用的悬浮液的体积; S 为制样面积 (定向粘土膜的大小), 对玻璃片沉淀法来说, S 即为蜡槽的底面积, 对于抽滤法来说, S 即为有效抽滤面积;  $P_{设}$  为粘土样品定向干燥后的密度。

表 2 X 射线衍射仪粘土矿物分析制样操作程序

Table 2 Operating procedure of sample mounts for X. R. D. clay mineral analysis.

编 号	操作步骤	操 作 方 法 与 要 求
1	取 样	根据所需分析的项目及样品的粗细, 估计出原样的用量后, 再进行取样, 应注意取样的代表性。
2	分散处理	根据原样的性质决定是否需要采用以下处理: 蒸馏水浸泡, 洗盐, 用化学试剂除钙、铁、有机物, 超声振荡。
3	提 取	可用Stocks法提取小于 $2\mu$ 的样品, 也可试用其它方法, 操作要细心、准确。
4	浓 缩	最好使用大容量较高速的离心机。
5	收 集	将离心出的样品分出一部分烘干, 留作其它分析用; 另一部分制成分散良好的悬浮液, 装瓶收集。
6	浓度测定	见密度测定操作程序(表3)。
7	移 取	按设计用量用移液管将悬浮液准确移取于另一套容器内。设计用量计算方法见本文第三部分。
8	浓 缩	此操作视制片方法而定, 如果使用玻璃片, 则需把悬浮液浓缩到蜡槽能容下为止; 抽滤法不用此操作。
9	分 散	浓缩后的悬浮液有时是需要再分散的。
10	制 片	见制样操作程序(表4和表5)。

表 3 制片用悬浮液浓度测定操作程序

Table 3 operating procedure of surveying concentration of suspension.

编 号	操作步骤	操 作 方 法 与 要 求
1	悬浮液	取出表3中步骤5所制得的分散良好的悬浮液, 待测。
2	移 取	用5ml或2.5ml的移液管准确移取1ml或2ml 悬浮液于事先已编号、称量过的、干燥洁净的10ml小试管中。
3	烘 干	将小试管(盛有悬浮液)放在铁制或铝制的试管架上, 成批地送入恒温箱中, 烘干。温度在60—80℃之间。
4	干 燥	把已烘干的小试管移入干燥器内, 稳定, 以备称量。
5	称 量	要用万分之一的天秤, 称出小试管的毛重, 如果有电子天秤, 则省时省力。
6	计 算	计算出悬浮液的浓度 <sup>1)</sup> 。

$$1) \text{ 浓度计算公式为: } C = \frac{W - W_0}{V}$$

式中, C 为所测定的悬浮液的浓度(即每毫升粘土样品的含量); V 为移取的悬浮液的体积, 一般为1或2ml;  $W_0$  为小试管净重; W 为移入悬浮液的小试管干燥后的重量(毛重)。

公式(1)从理论上讲是很准确的, 而实际上,  $\rho_{\text{设}}$  是难以准确确定的。对于一般性的分析项目, 我们可以参考粘土矿物的比重值, 假

设  $\rho_{\text{设}}$  为2.6, 2.7, 2.8等等, 然后代入公式。

公式(1)可以转换成下式:

$$V = (S \cdot H \cdot \rho_{\text{设}}) / C_{\text{测}} \quad (2)$$

表 4 玻璃自然定向片制作程序

Table 4 Operating procedure of oriented sample mounts with glass slide in air.

编 号	操作步骤	操 作 方 法 与 要 求
1	固定框	如图3A, 取一块木板, 中间凿一个槽, 其大小与玻璃片等大, 在槽底的一端的适当位置, 涂上一块与制样面积等大的色斑。
2	玻璃片	可以定做, 也可以用载物片自行割制, 如图3B。
3	洗 涤	用洗涤剂将玻璃片洗一次, 然后用水冲净, 凉干。
4	涂 腊	把白净的石蜡放入小烧杯中, 加热使之熔化, 趁热用小毛刷把腊涂在玻璃片上, 如图3C所示。
5	刻 制	将涂好腊的玻璃片放入固定框的槽内, 用胶纸固定住, 再用直尺和尖刀按色斑的大小刻出腊槽, 如图 3D。
6	擦 洗	刻制好的腊槽内留有腊迹, 应用酒精棉擦洗干净, 擦洗的另一个目的是检查腊框是否牢固。
7	注 液	将制好的干净规整的带有腊槽的玻璃片, 放在平稳的实验台上, 向槽内注入悬浮液, 不得留有气泡。
8	凉 干	将平台上放有样片的部分适当掩盖, 避免落入灰尘和阳光直射。
9	除 腊	待样品干好后, 用小尖刀小心地去除腊框。
10	收 藏	做好的玻璃自然定向片即可收藏于薄片盒内保存, 以备上机分析。

表 5 用抽滤法定向片的操作程序

Table 5 operating procedure of sample mounts using method of suction.

编 号	操作步骤	操 作 方 法 与 要 求
1	滤膜处理	滤膜种类不同, 前处理方法也不一样, 详细操作见滤膜使用说明。
2	安 装	见抽滤设备安装说明。
3	注入液体	如果悬浮液较稀, 用量较多, 应分几次加入, 每次加入的量应足以把抽滤面积盖住。
4	抽 滤	开启真空泵, 进行抽滤, 真空泵的大小应视滤膜的性能而定。
5	干 燥	抽滤好的滤膜一般应放在恒温恒湿器中干燥, 温度在60℃左右, 湿度为60%。
6	粘 贴	把干燥好的样片膜, 用胶水压贴到另一块干净的玻璃片上。
7	裁 整	把没有贴上的部分剪掉, 再用利刀把边缘裁整齐, 注意边缘不能有翘起, 表面要平整。
8	收 藏	制好的样片, 收入样片盒内保存, 以备上机分析。

式(2)的意义在于确定制得S大小, H厚的密度为 $\rho_{\text{设}}$ 的定向粘土膜, 应该使用浓度为 $C_{\text{测}}$ 的制样悬浮液的体积。

实际上, 按式(2)所求算的制样用量V来制样, 并不能得到与设计厚度H一样的定向求算用量来操作, 把这块粘土膜的断面移至体

粘土膜, 这是因为 $\rho_{\text{设}}$ 是估计值, 与实际情况有偏差。校正 $\rho_{\text{设}}$ 的偏差可以用以下两种方法: ①预先制得一片粘土膜, 稍厚些, 用重液来测定 $\rho_{\text{设}}$ 的真实值 $\rho_{\text{实}}$ , 而后用这个真实密度值 $\rho_{\text{实}}$ 来代替 $\rho_{\text{设}}$ , 代入式(1)中求算出真实的制样厚度; ②先制一片较小的粘土膜(按式(2)

视显微镜下测定其实际制样厚度 $H_{实}$ ,然后由下式求出粘土膜的真实密度值 $\rho_{实}$ 。

$$\rho_{实} = (C_{测} \cdot V) / (S \cdot H_{实}) \quad (3)$$

用式(3)所求得 $\rho_{实}$ 代替 $\rho_{设}$ 代入式(2)中, 求出样品用量, 进行操作即可制得一片与设计厚度基本相符的定向粘土膜了。

需要说明的是, 一般分析项目(如某一海区的粘土矿物分析)是不必知道定向粘土膜的

准确厚度的, 而只需样品厚度的一致。这样, 如果可以假定某一批样品的实际密度基本一致, 则 $\rho_{设}$ 即使与 $\rho_{实}$ 有偏差, 制样厚度也可以是一致的, 只是实际制样厚度 $H_{实}$ 与设计厚度 $H_{设}$ 之间有一个系统的误差。对于准确的厚度试验或各个样品的实际密度不一致(如较长的地层柱中的样品), 上述准确控制实际制样厚度的操作是必要的。

## ORIENTED SAMPLE MOUNTS FOR THE ANALYSIS OF CLAY MINERALS BY X-RAY DIFFRACTION

Li Guogang

*(Institute of Oceanology, Academia Sinica)*

### Abstract

The article presents a series of operating procedure of oriented sample mounts for the analysis of clay minerals by X-ray diffraction. Operating in such a procedure, a piece of oriented clay film with a certain sample thickness is obtained which is helpful to the quantitative analysis of clay minerals by X. R. D..