X射綫分析在岩礦工作中的應用

呂志雄　劉鷺玲

X射綫是當高速度的電子流作用於物質上的時候而發生的。本質上它與可見光一樣是電磁波的一種，不過其波長比起可見光來說是短得多，與晶格中原子之間的距離同爲一數量級的大小，所以不是肉眼所可能見到的。

它的最大的特點是具有穿透物質的本領，因此醫學家們首先用於生物機體的透視檢查。但很快就擴展到工業上用以對成品或金屬器材的檢查等方面。在結晶學上射綫晶體結構分析，早已爲人們所公認是研究晶體物質最有力的一種方法了。

X射綫是1895年物理學家倫琴所發現的。1910年俄國物理學家 П.И. 列別捷夫最先發表了關於利用晶體作爲X射綫衍射的主張。1912年爲勞埃所證實。隨後布拉格與吳里弗導出了晶體衍射的公式，這樣就奠定了 X 射綫研究礦物的基礎。

這裡我們將着重於X射綫衍射技術的多晶體研究方面在岩礦工作中的應用，作一粗略的介紹。

它的應用主要分爲下述幾點：

（一）物相鑑定：其方法是將被研究的多晶體試樣，或單一的大的晶體試樣，首先磨成粒度很細的粉末，與加拿大樹膠粘結於玻璃絲上壓成一直徑大約是0.3～0.5*mm*大小的圓柱狀，然後裝入照相機中拍照。X射綫經試樣衍射後從底片上獲得了衍射綫譜。量度底片上綫譜的位置，從而得出一系列的晶體格子平面間距 $d(A^\circ)$ 值和各條綫譜的相對强度 I/I_0，就可以知道被研究的試樣是什麼東西了。具體些說，就是：

1. 鑑定化合物：例如化學分析只能分析出一試樣中含有 Mg^{++}，Ca^{++}，SO_4^{--} 與 CO_3^{--}，但不知是何種化合物，而X射綫就能够告訴我們是$MgCO_3+CaSP_4$ 還是 $CaCO_3+MgSO_4$。又如用化學分析只能知道試樣中含有 Ca^{++}，Mg^{++}，CO_3^{--}，X 射綫則可以進一步告訴我們試樣是 $CaCO_3$ 與 $MgCO_3$ 的混合物還是（Ca, Mg）CO_3 固溶體。一個含釩鈦鐵礦標本，經光譜分析和化學分析只能確定其中含有鈦，而鈦在試樣中成什麼化合物存在，在顯微鏡下懷疑其中有金紅石，經X射綫分析，證明了金紅石的存在。

2. 區別多晶型的晶體：自然界的 SiO_2 系中，因物理，化學條件的不同，SiO_2 可以形成α—石英，β—石英，方石英，鱗石英等多種的多晶型晶體，藉X射綫的幫助我們可以獲得它們之間的區別。

（二）測晶格大小：根據粉末照片可以把每一衍射綫條的指數定出來（指標化），也就是明確那一綫條是由那一晶面衍射出來的。如*d*111，它的指標爲，111 即X射綫作用於晶體上是由 111 的一組晶面反射出來的綫條。最後由指標便可以根據不同的晶系運用不同的公式準確的求得晶格的大小。不過以粉末照片來定晶格的大小，只限於等軸晶系、六方晶系，三角晶系和四角晶系。而對稱性低之斜方晶系，單斜晶系和三斜晶系就感到很繁雜，甚至不可能。此時則可考慮利用單晶體照相法。

有許多結構相像而晶格大小有些不同的物質可以成爲替代式的固溶體，這時由於外來的原子的進入使得某晶體的晶格大小有了改變（即衍射綫條的移動）。這種改變是隨固溶體中所溶的成分成直綫的變化關係而改變，但並非全部固溶體都符合於這種關係。儘管如此，在一定條件下我們仍可以根據測得晶格大小的變化來進行固溶體的定量，提出有用的資料。

（三）測晶粒的大小：當多晶體試樣中的晶粒大於10^{-4}厘米，而試樣在X射綫照射下並不轉動時，則在照片上可看到一系列由點子湊成的衍射綫條。晶粒愈大，則受到一定面積的X射綫時，點子也愈少而大。如果我們用已知晶粒大小的試樣，拍背反射照片作出工作曲綫後，就可以找出試樣中晶粒的大小，對於晶粒小於10^{-5}厘米的試樣，照片上衍射綫條就成爲寬糊狀。這樣就可根據綫的寬糊程度由顯微光度計將綫形繪出。亦可以由一定的公式把晶粒的大小計算出來。

（四）物相定量：當試樣中含有多種礦物組份時，粉末照相也可以進行各個組份的定量分析。其方法是依精確度的不同而有不同的方法，最粗略的是在

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

前述的物相鑑定之後（定性的），按複相中各相的對應衍射綫的强度之比來估計它們之間的相對含量。因爲試樣中某一成份的含量愈多，它的衍射綫也是愈强的。測衍射綫的强度有很多方法，如在照片上可以用肉眼估計或用顯微光度計法測量，也可以不用照相而用計數器直接量得。一般說利用眼估强度定量法還是比較實用的。此法可以分爲：①對應綫法，②加內標準物法，③分離標準物法。而以採用加內標準物法較多。選擇標準物時的原則是它的吸收係數應與被測物之吸收係數相近，且兩組衍射綫條不能相壓，同時量要配得準，混合要均勻。在照片上估計衍射綫的强度時，要在同一照片上拍攝幾條露光時間不同的楔形强度小條，將所欲測定之試樣與標準物之相應的衍射綫强度和楔形强度小條的强度作比較，由於事先試樣與標準物已配成了一系列不同含量比，於是可以得到一系列的相對强度比值，做出工作曲綫。然後便可以根據工作曲綫，定出某一試樣在複相試樣中的含量。

總的來說，由於影響衍射綫强度的因素太多，以致X射綫定量的準確度是很差的，而所用的方法不同也都會有所出入。

除了上面提到的幾點應用之外，我們也可利用X射綫對人體進行透視照相的原理來對一些不透明的礦石作顯微照相。此法與普通的光學顯微鏡僅能攝取試樣薄片的表面組織結構是不同的。因爲X射綫可以穿過試樣，並且隨着試樣內礦物成份吸收係數的不同，而在底片上顯出試樣內部的組織結構。

X射綫分析在岩礦工作中的應用是有它特殊的地方的，特別是對於多呈微晶或隱晶質的粘土礦物，在顯微鏡難以分辨的情況下，是可以指望X射綫得到幫助的。然而X射綫分析不能單獨用來解決問題，我們應該看到其優越的一面，但也必須與其他分析方法很好配合使用，互補長短，以便使礦物鑑定工作得出正確的結論。

在岩礦工作中應用X射綫分析在國外已廣泛的受到了研究部門或有關工業部門的重視和使用，並且積累了許多寶貴資料，如 A.S.T.M. 卡片，包括了有機物的，無機物的以及礦物的好幾千個粉末衍射數據。這些都給我們開展物相鑑定工作提供了很多便利條件。目前隨着國家工業建設的發展，不少單位已開始或正在考慮採用X射綫分析方法。同時，在國內也試製了供晶體結構分析用的X光機。因此，可以相信，在祖國偉大的建設高潮中，這方面的工作也將會蓬勃的開展起來。

（上接26頁）

在碳酸塊中測定鐵 爲了在石灰石，白雲石和其他碳酸岩中測定全鐵量，我們曾研究了，容量和比色法的快速半微量化學分析法。容量法定鐵時稱取 0.5～1*g* 試樣，以重鉻酸鉀滴定，比色法定鐵時則稱取 0.1*g* 試樣。

由一次稱樣測定碳酸塊中的硫和磷 爲測定碳酸塊中十萬分之幾的硫和磷，擬定和運用爲實驗室生產實踐所需的稱取0.2*g* 試樣的快速分析法。硫在水醇介質中用比濁法測定，磷的測定方法見參考文献〔5〕。

〔譯者註：用磷釩鉬酸比色法來測定磷〕

在碳酸塊、和塊水中的矽酸 審查和確定了呈矽鉬酸化合理物的形式的矽酸測定法。

鈦 爲了測定鈦擬定了呈過鈦酸形式的快速比色測定法，根據試料的組成來決定試樣究竟用硫酸煮沸分解或用焦硫酸鉀或以氫氧化鈉熔融來分解。

在一次稱樣中測定氧化亞鐵和全鐵量試樣以塊酸分解後，用重鉻酸鉀或高錳酸鉀滴定氧化亞鐵，然後按照法因別爾格〔7〕的方法加入硫氰酸銨，立刻很快的用三价鈦滴定。在稱取 0.5 克試樣時可獲十分滿意的結果

在一次稱樣中測定銅、鈷和鎳 就像氟碘塊基性醋酸塊法測定銅那樣分解 0.1 克試樣，銅是用滴定法測定的，滴定後的溶液加入硫氰化銨用酒精稀釋到溶液體積達 10*ml*，過濾，在濾液中測定鈷和鎳。

由於半微量化學實驗技術具有很大的價值，所以採用 0.1 克稱樣的單元素快速測定法目前在分析中具有鞏固的基礎並爲分析家們所公認。

現在方法研究方向應當是解決由一次稱樣中測定兩個或更多的元素的問題，並且要避免用冗長而繁複的分離和析出干擾元素而多次處理基本溶液的操作。在一次稱樣中測定銅和鋅的方法，即爲該法之例，在氟碘量法中分別測定這些元素的含量時，這個方法具有足够的靈敏度和可靠的準確度。

分析家們用大量稱樣的辦法來提高測定準確度的想法非但未獲證實，且耗費了時間和材料。適量的稱

（下轉25頁）

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net