

蒙脱石、高岭石和伊利石 X 射线衍射定量分析

王 琦^{1,2}, 马 龙², 黄康俊², 雷志远^{1,3}, 谢淑云¹

(1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710054; 3. 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵州 贵阳 550004)

[摘 要]黏土矿物的组成和含量变化与其形成时的气候、环境密切相关,是重建古环境演化的有效代用指标,因此黏土矿物定性尤其是定量分析显得尤为重要。然而,常用的定量分析方法不能直接应用,且定量分析软件在使用过程中存在误差传导效应。为此,本研究基于X射线衍射分析,针对常见的黏土矿物(蒙脱石、高岭石和伊利石),建立了两种简便的定量分析方法:一、建立了黏土矿物含量与特征衍射峰面积的定量关系;二、建立了黏土矿物-石英含量比值与特征峰面积比值的定量关系。同时,为检验定量分析方法的可靠性,分析了已知混标和自然风化壳样品。结果表明,定量分析软件对高岭石、石英定量分析结果与真值差异较大(高岭石可达23%,石英则大于9%),而伊利石定量差值小于5%。相比之下,本文建立的两种方法对蒙脱石定量分析误差较大,但对高岭石、伊利石以及石英的定量分析结果与真值差均小于5%;根据两种定量方法计算化学风化指标——高岭石/伊利石含量比值(Kao/Il)更加准确、符合客观事实。因此,在实际应用过程中,定量分析软件和本文建立的两种分析方法可共同使用,以提高黏土矿物定量分析准确性。

[关键词]黏土矿物;定量分析;风化作用

[中图分类号]P575.5;P578.963;P578.965 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2021)-01-0071-08

1 引言

黏土矿物在自然界广泛分布,是 $<2\ \mu\text{m}$ 、具有无序过渡结构的层状、层链状硅酸盐(高翔,2017)。常见的黏土矿物有蒙脱石、伊利石、高岭石、蛭石等。作为化学风化的典型产物,黏土矿物的类型、含量和比值可以有效的指示大陆/海洋的风化过程、示踪古环境演变(董红梅,2009;方谦等,2018;孙庆峰等,2011;王颖等,2018;赵德博等,2015;Chamley,1989)。例如,高岭石属于T-O型层状硅酸盐,一般形成于风化后期,指示了强烈的化学风化作用;在南海陆架冰期沉积物中,高岭石/蒙脱石含量升高反映了冰川时期强烈的硅酸

盐风化(Frings,2019;Zhao et al.,2018);伊利石形成于相对干冷的环境,其结晶程度随温度降水的升高而降低,因此可以用于指示环境的温湿状况(方谦等,2018);蒙皂石族等属于海底热液自生黏土矿物,含量变化可反映海底热液活动等(吕华华,2011)。此外,由于不同黏土矿物所携带负电荷的能力不同、导致其吸附阳离子的能力有差别,因此黏土矿物的形成和转变过程被认为是风化过程中控制金属稳定同位素(如,Mg、Sr、Zn、Cu、K、Ca等)分馏的重要因素(Guo et al.,2019;Strandmann et al.,2020;Teng,2017)。综上,黏土矿物的定性尤其是定量分析是古环境研究中基础而又极为重要的工作。

目前,X射线衍射(XRD)是黏土矿物定性、定

[收稿日期]2020-09-20 **[修回日期]**2021-01-29

[基金项目]黄土与第四纪国家重点实验室开放基金(SKLLQG1818)。

[作者简介]王琦(1993—),女,硕士在读,主要从事大陆风化过程中镁同位素行为研究。

[通讯作者]马龙(1989—),男,讲师,主要从事第四纪气候变化研究。

量分析常用的手段(高翔,2017)。随着矿物晶体数据库构建逐渐完善,黏土矿物定性分析已变得成熟简单可行,但定量分析还存在较大问题。一般而言,XRD 定量分析是基于矿物的体积或重量与衍射强度成正比,因此通过混合相中衍射强度大小可以求得物相的体积分数或质量分数(赵瑶等,2018)。基于此,建立了外标法、参比强度法、矿物强度因子法等矿物定量分析方法。外标法是将待测样品某物相衍射峰与其纯矿物(外标物质)同一衍射峰强度作比,直接得到其百分含量,此方法适用于两相混合物(吴建鹏等,2006)。参比强度法(K 值法)是将刚玉作为内标,确定矿物某衍射强度与刚玉衍射强度比值 K,再根据待测矿物与刚玉衍射峰强,定量计算矿物含量。但是,黏土矿物需粒度分选,刚玉作为内标难以研磨至与黏土矿物粒径一致,影响测试准确度,且样品无法回收(周翔等,2018)。矿物强度因子法是利用黏土矿物独特的强度因子进行定量计算,选择黏土矿物不易受矿物化学组分影响的(060)衍射峰为定量峰以及 10% 氧化锌作为内标,峰强之比与含量之比的比值即为矿物强度因子,未知样品利用特征强度因子与衍射强度之比定量计算矿物含量,该方法准确度较高且适合多相物质,但矿物强度因子法数据库有待进一步完善(周翔等,2018)。此外,布鲁克公司研发的 Total pattern analysis solution(TOPAS)软件,利用其对衍射图谱进行全谱线性拟合及结构分析,达到定量分析的结果。该方法能够校正仪器、光源、温度等外部干扰因素以及矿物择优取向等问题,对于矿物相简单、结晶度较好的样品,可以提高拟合度和定量分析的精确度(邢文忠等,2018)。但是,由于实际

地质样品矿物相复杂,应用 TOPAS 软件定量分析过程中却存在很多问题。例如,笔者在处理大量自然风化壳样品数据过程中,发现无法通过已精修的模板替换数据达到定量分析的目的,误差可达 5% 以上,且累计替换次数越多,误差越大。尤其是高岭石精修中存在含量突变(5–70%)的情况,从而影响其它物相的定量分析结果。同时如果样品中含有磁铁矿(Fe_3O_4),导入结构文件或精修过程中会出现磁铁矿含量接近 100%,而其它矿物含量接近 0 的状况。因此,目前已有的黏土矿物定量分析方法并不能直接应用于本实验室实际研究。

为此,基于 XRD 物相定量分析的理论基础,本研究选取三种常见的黏土矿物(高岭石、伊利石和蒙脱石),建立了两种简便的定量分析方法:(i) 单矿物的含量与峰面积的定量关系;(ii) 含量比与峰面积比的定量关系。此外,根据建立的定量关系,分析了已知的混合样和自然风化壳样品,对比 TOPAS 定量分析结果,验证定量分析方法的可靠性与准确性。

2 材料与方法

2.1 实验材料

实验材料为单矿物和野外自然样品。单矿物包括蒙脱石、高岭石、伊利石三种典型黏土矿物,以及石英和单晶硅粉,五种单矿物典型的衍射峰信息如表 1 所示;野外自然样品为峨眉山玄武岩风化残余物(P-3、P-9),P-3 相比 P-9 更接近于地表。

表 1 蒙脱石、高岭石、伊利石、石英和硅粉的特征衍射峰

Table 1 The characteristic diffraction peaks of the Montmorillonite, Kaolinite, Illite, Quartz and Silicon power

矿物	英文简写	特征晶面	特征峰 $2\theta/^\circ$	晶面间距 $d/\text{\AA}$
蒙脱石	Mont	(001)	5.709	15.4972
高岭石	Kao	(001)	12.429	7.1158
		3.5733	(002)	24.898
伊利石	Ill	(001)	8.899	9.9288
石英	Q	(100)	20.859	4.2550
		3.3435	(101)	26.639
硅粉	Si	(111)	28.531	3.1312

其中,蒙脱石(Mont)产于美国德克萨斯州冈萨雷斯县始新世杰克逊组曼宁层,特征晶面(001)、晶面间距 15.50Å;高岭石(Kao)产于美国

乔治亚州华盛顿,特征晶面(001)、晶面间距 7.12Å;伊利石(III)产于我国河北承德围场,特征晶面(001)、晶面间距 9.93Å(图 1a)。

石英(Q)在沉积物中普遍存在,由于其理化性质稳定、抗风化能力强,且衍射强度大、特征峰明显,适合作为内标物质。石英的特征晶面为(100)和(101),对应晶面间距为4.26Å和3.34Å。尽管石英的(100)与(101)晶面的衍射峰面积都可用于定量统计分析,且结果差别不大,但由于自然样品石英(100)晶面的峰面积与黏土矿物在同一数量级,因此本文选择了石英的(100)晶面作为参考。

单晶硅基本不会出现在自然样品中,实验最初打算将其作为内标物质,进行定量分析。但实际操作过程中发现,单晶硅衍射峰型尖锐,峰面积容易受其它因素(例如,制片、混合均匀程度等)影响,造成定量分析结果存在较大误差,因此不适合作为内标物质。此外,考虑到高岭石、蒙脱石、石英等矿物均为白色或浅色矿物,混合后不易判断是否混合均匀。而单晶硅粉为黑色,添加后可以有效地判断样品混合均匀程度。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备

单标制备:将蒙脱石(高岭石、伊利石)与石英按9:1,7.5:2.5,6:4,5:5,4:6,3:7,2:8,1:9的

比例,同时加入0.1g单晶硅粉在玛瑙研钵中混合均匀。由于自然样品除黏土岩外,单一黏土矿物含量普遍不超过50%,因此,在单标制备时,黏土矿物含量大于50%只设置3组(9:1,7.5:2.5及6:4),既可以保证足够数据量,又不会增加工作量。

混标制备:蒙脱石、高岭石、伊利石和石英按2:1:4:2,1:2:3:3,1:3:2:3,2:4:1:2的比例,同时加入0.1g单晶硅粉在玛瑙研钵中混合均匀。各混标分别命名为T1、T2、T3、T4,XRD衍射图谱如图1b所示。

玄武岩风化残余物矿物相复杂、黏土矿物含量较低,需分离黏土矿物后进行测试。首先,称取3g干燥粉末样品,先后分别30mL 15% H₂O₂和10mL 0.05 mol/L HCl溶液,水浴60℃加热2h,去除有机质和碳酸盐。其次,加入20mL 1g/L (NaPO₃)₆溶液(分散剂)搅拌,静置8h后离心10分钟(3600 r/min),将上清液转移至干净试管中,加入20mL 1g/L CaCl₂溶液(絮凝剂)静置后离心,沉淀固体主要为黏土矿物。最后,取部分样品超声震荡直接涂片,风干得到自然风干片,上机测试。待测试结束,将自然风干片放入底部盛有乙二醇的蒸发皿中,放入烘箱60℃加热8~12h得到乙二醇饱和片(赵德博等,2015)。自然样品乙二醇饱和片XRD衍射图谱如图1c、1d所示。

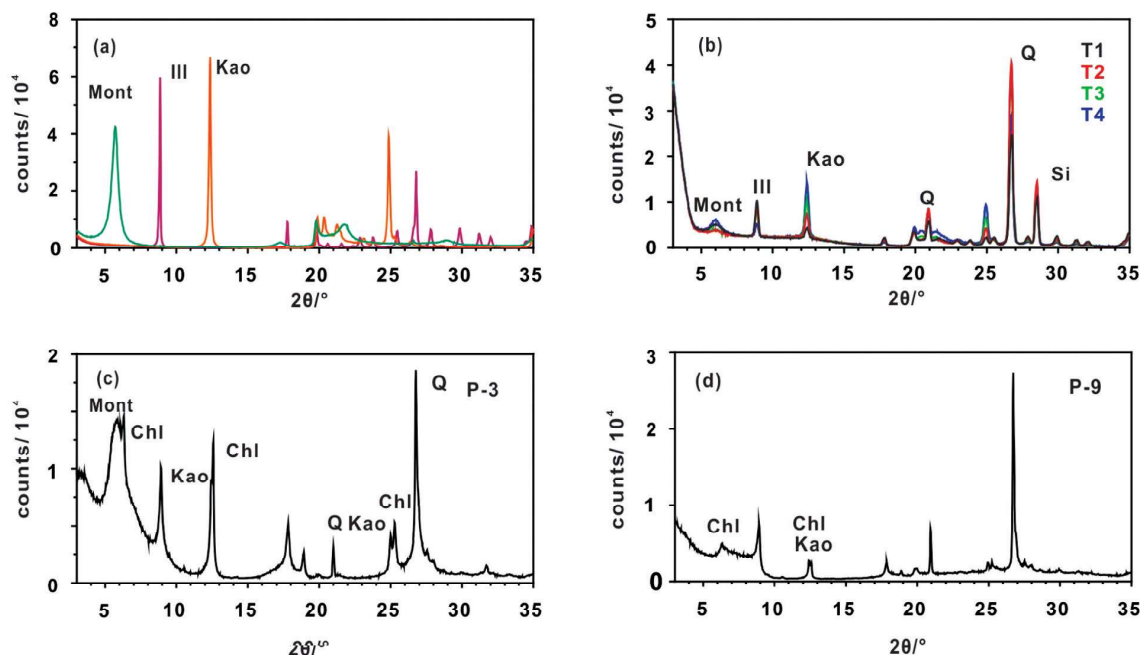


图1 X射线衍射图谱:(a)蒙脱石、高岭石、伊利石;(b)实验室混标;

(c)自然风化壳样品P-3乙二醇饱和片;(d)自然风化壳样品P-9乙二醇饱和片

Fig.1 X-ray diffraction curves: (a) Montmorillonite, Kaolinite and Illite; (b) Mixed samples;

(c) Glycol saturation piece of nature sample P-3; (d) Glycol saturation piece of nature sample P-9

2.2.2 仪器参数

本实验是在西北大学国家大陆动力学重点实验室完成的,仪器为 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,测试条件如下:Cu K α 靶($\lambda=0.154\text{ nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围为 $3^{\circ}\sim 35^{\circ}2\theta$,扫描步长为 $0.02^{\circ}2\theta$,每步 0.6 s,狭缝宽度为 0.6 mm,索拉为 2.5° ,探测器为 Lynxeye_XE-T(2.9472°)。

2.3 分析方法

通过 DIFFRAC. EVA 软件,本研究统计了矿物

特征衍射峰的峰面积(表 2)。根据 Scherrer 公式,X 射线衍射谱带的宽化程度与晶粒尺寸大小以及晶体结构完整度有关,晶粒越小,结晶度越差,衍射线将变得弥散而宽化(吴政权等,2015)。相比于衍射峰强,峰面积受晶粒尺寸大小和晶体结构完整度的影响较小,能够较为准确地反映矿物的衍射强度。统计结果表明除蒙脱石外,其它矿物三次测试结果差异较小、重现性好;蒙脱石特征峰面积的相对标准偏差(RSD) $<10\%$,高岭土特征峰面积 RSD $<6.5\%$,伊利石和石英特征峰面积 RSD $<5\%$ 。

表 2 单矿物含量和特征峰面积

Table 2 Single mineral content and area of characteristic peak

高岭石	比例 (%)		三次峰面积均值 (cps $\times^{\circ}$)			蒙脱石	比例 (%)		三次峰面积均值 (cps $\times^{\circ}$)			伊利石	比例 (%)		三次峰面积均值 (cps $\times^{\circ}$)		
	矿物	石英	Kao	Q(100)	Si		矿物	石英	Mont	Q(100)	Si		矿物	石英	Ill	Q(100)	Si
K1	0.68	0.23	77.412	12.418	36.477	M1	0.82	0.09	171.413	4.080	24.882	I1	0.68	0.23	35.193	11.096	20.111
K2	0.45	0.46	45.164	23.961	34.551	M2	0.54	0.36	111.833	18.609	22.436	I2	0.45	0.45	19.657	21.315	19.895
K3	0.27	0.64	22.069	33.281	33.732	M3	0.36	0.54	76.098	28.269	23.896	I3	0.27	0.64	10.068	32.904	23.959
K4	0.82	0.09	72.500	5.222	35.203	M4	0.68	0.23	140.277	12.308	27.189	I4	0.82	0.09	49.213	4.694	17.114
K5	0.54	0.37	51.010	19.827	32.642	M5	0.46	0.45	96.083	22.396	23.792	I5	0.55	0.36	29.081	17.486	15.837
K6	0.37	0.54	25.460	26.645	29.142	M6	0.27	0.64	51.429	31.805	28.019	I6	0.36	0.54	17.906	26.749	18.362
K7	0.18	0.73	10.944	37.789	26.382	M7	0.18	0.73	32.502	38.321	25.040	I7	0.18	0.73	7.069	38.417	20.828
K8	0.09	0.82	5.722	40.098	24.143	M8	0.09	0.81	19.350	43.866	20.930	I8	0.09	0.82	2.563	42.770	26.262

3 结果与讨论

3.1 定量曲线的建立

蒙脱石、高岭石、伊利石和石英的特征峰面积随着含量的增加而线性增加,二者呈现显著的正相关($R^2>0.91$, $p<0.0001$),据此建立了特征峰面积与含量的线性回归方程,定义为方法一(图 2)。此外,蒙脱石、高岭石、伊利石与石英的特征峰面积比值随着含量比值的增加而逐渐增加,二者显著正相关($R^2>0.98$, $p<0.0001$),据此建立了二者的线性回归方程,定义为方法二(图 3)。将混合样品(T1-T4)投点到定量曲线上时(图 2,3),发现混合样品基本都位于 95%的置信区间内。

3.2 定量表征

3.2.1 计算方法

由于自然样品存在绿泥石,且与高岭石在 $7.1\text{ \AA}$ 处的衍射峰重合,但可参考 $3.57\text{ \AA}$ (高岭石)与 $3.53\text{ \AA}$ (绿泥石)处衍射峰的峰强之比

(Biscaye, 1965),求得高岭石的峰面积,公式如下:

$$S_{\text{Kao}} = S_{7.1\text{ \AA}} / (h_{3.53\text{ \AA}} / h_{3.57\text{ \AA}} + 1)$$
 其中 S 为峰面积, h 为峰高。

根据蒙脱石、高岭石、伊利石以及石英特征衍射峰面积,利用图 2 中的线性公式、即方法一,计算混标和自然样品中各黏土矿物的含量。此外,根据蒙脱石、高岭石、伊利石对应特征衍射峰面积分别与石英峰面积的比值,利用图 3 中的线性公式,计算各黏土矿物与石英含量的比值,再利用已知石英含量求得各黏土矿物含量(方法二)。绿泥石含量由高岭石含量间接求得。混合样品、自然样品衍射峰参数见表 3。

3.2.2 混标

方法一、方法二以及定量软件 TOPAS 对混标计算结果如表 4 所示。对于蒙脱石,方法一定量计算结果均低于真实值,相差 3.6% 到 11.6% 之间。较方法一,方法二定量计算结果更低、与真值差异更大,这是由于纯矿物蒙脱石衍射峰晶型较好,而混合样品中蒙脱石衍射峰弥散而宽化,两者之间存在不匹配的情况。TOPAS 软件定量计算结果更接近真实值,但也存在一个明显问题, T1 和

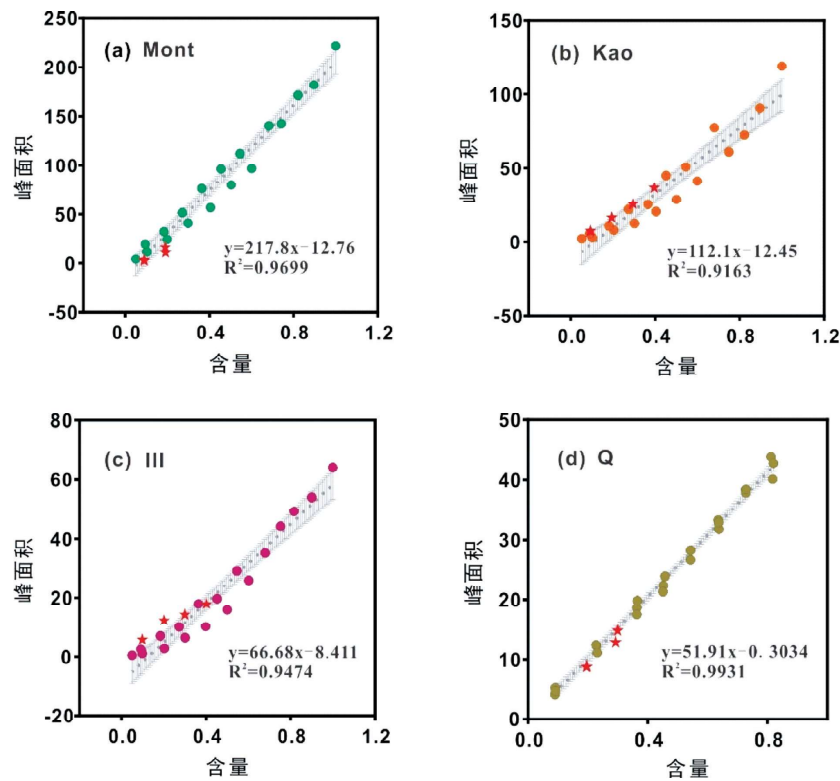


图 2 单矿物含量与特征峰面积的定量关系

(方法一):(a) Mont、(b) Kao、(c) Ill 和(d) Q;虚线为最佳线性拟合;阴影区为 95%的置信区间;红色星号代表混合样品

Fig. 2 Quantitative relationship between the mineral content and the area of characteristic peak

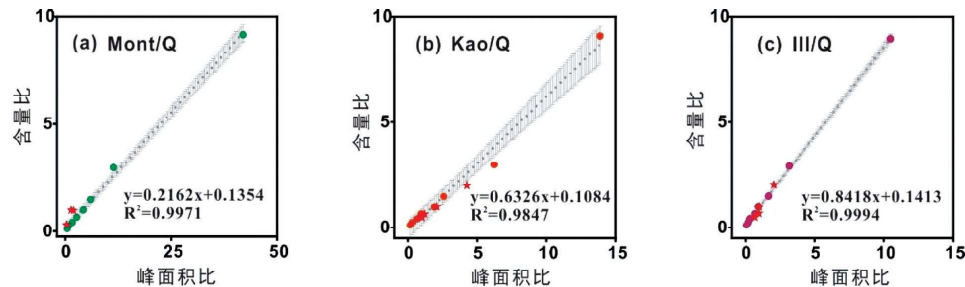


图 3 矿物含量比值与特征峰面积比值的定量关系

(方法二):(a) Mont/Q、(b) Kao/Q 和(c) Ill/Q;虚线为最佳线性拟合;阴影区为 95%的置信区间;红色星号代表混合样品

Fig. 3 Quantitative relationship between the mineral content ratio and the area ratio of characteristic peak

表 3 混合样、自然样黏土矿物及石英含量与特征衍射峰参数表

样品 类型		比 例 (%)				三次峰面积均值 (cps [°])			
		Kao	Mont	Ill	Q	Kao	Mont	Ill	Q
混合样	T1	0.099	0.201	0.402	0.197	8.733 3	12.131	17.967	8.790 8
	T2	0.199	0.100	0.300	0.302	17.677	3.555 5	14.332	14.854
	T3	0.300	0.100	0.201	0.295	26.576	4.828 3	12.390	12.950
	T4	0.401	0.200	0.099	0.199	37.610	17.286	5.952 6	8.850 6
自然样	峰高 (counts)					7.1Å 混 合峰			
				3.53Å	3.57Å	Mont			
	P-3				3 708.22	1 780	31.247	10.358	19.017
	P-9				2 562.19	2 444.83	6.249	0	13.289
									5.773 8

表 4 混合标样中黏土矿物含量的定量计算结果(%)

Table 4 Quantitative results of clay mineral content in mixed standard samples (%)

方法	样品	蒙脱石	差值	高岭石	差值	伊利石	差值	石英	差值	Kao/Ill
实际混合比例	T1	20.14		9.87		40.18		19.74		0.25
	T2	9.96		19.92		29.98		30.18		0.66
	T3	9.97		30.01		20.14		29.51		1.49
	T4	20.04		40.08		9.87		19.94		4.06
方法一	T1	8.56	(11.58)	10.09	0.22	36.75	(3.43)	17.52	(2.22)	0.27
	T2	5.65	(4.31)	19.13	(0.79)	28.78	(1.20)	29.20	(0.98)	0.66
	T3	6.37	(3.60)	34.57	4.56	27.94	7.80	25.53	(3.98)	1.24
	T4	11.12	(8.92)	50.68	10.60	14.11	4.24	17.63	(2.31)	3.59
方法二	T1	7.60	(12.54)	8.95	(0.92)	32.62	(7.56)	17.52	(2.22)	0.27
	T2	5.46	(4.50)	18.50	(1.42)	27.84	(2.14)	29.20	(0.98)	0.66
	T3	5.52	(4.45)	29.91	(0.10)	24.17	4.03	25.53	(3.98)	1.24
	T4	9.83	(10.21)	44.82	4.74	12.48	2.61	17.63	(2.31)	3.59
TOPAS 定量	T1	14.51	(5.63)	4.63	(5.24)	38.83	(1.35)	29.45	9.71	0.12
	T2	11.11	1.15	5.15	(14.77)	25.91	(4.07)	43.14	12.96	0.20
	T3	14.79	4.82	7.95	(22.06)	22.47	2.33	40.68	11.17	0.35
	T4	25.69	5.65	16.51	(23.57)	14.63	4.76	29.02	9.08	1.13

注:()值为负值,代表计算含量小于真实含量。TOPAS 定量中 Rwp 小于 15。

T3 真实含量差异在 10%,但计算结果却基本一致。

对于高岭石,方法一定量计算结果与真值差较小(<1%;例如 T1、T2),但随着高岭石含量的增加,误差会有所增加(例如 T4)。方法二定量计算结果较为准确,与真值的差<5%、甚至<1.5%。相比于方法一、方法二,TOPAS 软件定量计算高岭石与真值的误差很大,最高可达 24%。

对于伊利石,方法一定量计算结果与真值差在 1%到 8%之间。方法二定量计算结果与真值差在 2%到 8%之间。而 TOPAS 软件定量计算结果较为准确,与真值的差值<5%。

对于石英,方法一、方法二定量计算结果均与真值差<4%,但 TOPAS 软件定量计算石英含量比真值偏高约 9%~13%。

3.2.3 自然样品

方法一、方法二和 TOPAS 软件定量计算自然样品结果如表 5 所示。方法一定量计算各黏土矿物含量均高于方法二,两者差值 6.19%~11.11%(P-3),8.2%~9.31%(P-9)。方法一、方法二定量计算石英含量为 6.16%和 11.71%,而 TOPAS 软件定量计算石英含量则达到了 47%以上。此外,由 P-9 样品的 X 射线衍射图谱可知高岭石和绿泥石在 7.1Å 处可以区分且峰高相差较小,在 3.57Å 与 3.53Å 处衍射峰高分别为 2445、2562(单位 counts),这表明二者的含量差异较小,而由 TOPAS 定量计算得到的绿泥石含量则远高于高岭石。因此,相较于方法一、方法二,TOPAS 定量计算结果存在很大误差。

表 5 自然样品中黏土矿物含量的定量计算结果(%)

Table 5 Quantitative results of clay mineral content in natural samples (%)

计算方法	样品	蒙脱石	高岭石	伊利石	绿泥石	石英	Kao/Ill
方法一	P-3	10.61	20.15	41.13	40.92	6.16	0.49
	P-9	0.00	13.82	32.54	14.49	11.71	0.42
方法二	P-3	5.60	14.33	34.94	29.81	6.16	0.41
	P-9	0.00	5.18	24.34	5.43	11.71	0.22
TOPAS 定量	P-3	6.08	5.4	14.65	26.56	47.31	0.37
	P-9	0.00	20.48	25.49	5.16	48.88	0.80

黏土矿物可以反映了风化成土阶段的气候与环境信息。伊利石通常形成于风化初期,由长石、云母等原生矿物淋失钾而得到,伊利石的大量富集反映了源区干冷的气候环境以及以物理侵蚀为主的风化作用(Wang, 2013)。而高岭石是伊利石在酸性条件下的进一步风化的结果,纯的高岭石几乎不含强活动性元素(刘文凯, 1993),其大量存在反映了强烈的化学风化与淋滤作用(方谦等, 2018; 盛章琪, 1989; Frings, 2019)。因此,高岭石/伊利石(Kao/III)比值常用来评估风化作用的程度(Teng et al., 2010)。相比于TOPAS计算结果,根据方法一、方法二计算混标中Kao/III比值更加接近于真实值。此外,在自然样品中,根据方法一、方法二计算Kao/III比值, P-3结果大于P-9,表明风化程度前者高于后者,符合土壤形成过程中上层土壤的风化程度大于下层土壤风化强度的客观事实。

3.3 不同方法的优缺点

TOPAS软件定量原理是利用某种峰形函数定量计算多晶衍射谱,调整结构参数和峰形参数达到最佳拟合效果,操作简单无需建立标准曲线。但本文在实验室混合样品定量分析过程中却出现石英含量偏高、高岭石含量误差太大等现象,因此对于黏土矿物定量来说, TOPAS软件定量并非最优方法。

而本文提出的方法一、方法二相对于TOPAS软件定量更为准确,黏土矿物含量独立,无误差传导效应。方法一能直接利用衍射峰面积定量求得各黏土矿物含量,但实验测试条件必须和定量曲线衍射谱测试条件一致。方法二利用石英作为标物,其优点在于不用破坏样品,使得样品可以回收利用;此外,方法二考虑到了不同矿物之比,整体性更加显著。而方法一、二对蒙脱石定量不准,只能达到其真实含量的一半的问题,也可通过数学计算解决(相对比值)。因此,本文提出的方法一、方法二可以作为实验室黏土矿物定量分析方法。

4 结论

本文基于X射线衍射分析,通过建立黏土矿物(蒙脱石、高岭石和伊利石)两种定量分析方

法,一,建立了黏土矿物特征峰面积和含量的定量公式;二,建立了黏土矿物-石英特征峰面积比值和含量比值的定量公式。同时利用实验室已知配比混合样、自然样品验证方法的准确性与可靠性,为实验室黏土矿物定量分析提供了切实可行的途径。实验结果表明,两种方法可以有效定量分析伊利石和高岭石的含量,与真值差均<5%(剔除异常值)。相对于定量分析软件,黏土矿物定量分析的精度较高且没有误差传导效应。风化指标Kao/III值指示风化程度过程中符合客观事实,能满足现阶段风化过程矿物学指标要求。同时此次实验是针对三种常见的黏土矿物在仪器参数最优条件下所得,后续将进一步开展不同仪器参数条件下的实验以及更多自然样品的研究。

致谢:感谢西北大学研究生郭元强、路雅雯等在实验样品制备过程中提供的帮助。

[参考文献]

- 董红梅,宋友桂. 2009. 黏土矿物在古环境重建中的应用[J]. 海洋地质与第四纪地质, 29(06): 119-130.
- 方谦,洪烈烈,赵璐璐,等. 2018. 风化成土过程中自生矿物的气候指示意义[J]. 地球科学, 43(03): 753-769.
- 高翔. 2017. 黏土矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 74-138.
- 刘文凯. 1993. 遵义铝土矿的古风化壳分带模式[J]. 贵州地质, (04): 52-60.
- 吕华华,石学法,杨刚. 2011. 粘土矿物对海底热液活动的指示作用[J]. 矿物学报, (S1): 695-696.
- 盛章琪. 1989. 中国红土型及古风化壳型铝土矿床中粘土矿物的演化特征[J]. 贵州地质, 000(004): 303-312.
- 孙庆峰,陈发虎,Christophe Colin,等. 2011. 粘土矿物在气候环境变化研究中的应用进展[J]. 矿物学报, 31(01): 146-152.
- 王颖,乔淑卿,葛晨东,等. 2018. 预处理对海洋黏土矿物XRD测试结果的影响[J]. 海洋科学进展, 36(02): 242-252.
- 吴建鹏,曹丽云,张国运,等. 2006. XRD物相定量分析外标法标准曲线库的建立[J]. 分析测试学报, 25(4): 95-97.
- 吴政权,曹建劲,林鹏威,等. 2015. 内蒙古东升庙多金属硫铁矿床深部断层泥XRD分析及其意义[J]. 中国矿业, (4): 77-82.
- 邢文忠,洪秀成,章林,等. 2018. 基于Rietveld法TOPAS定量分析在玻璃原料中的应用研究[J]. 玻璃纤维, (01): 20-23.
- 赵德博,万世明,沈兴艳,等. 海洋沉积物中黏土矿物的两种提取方法的对比[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, 35(05): 173-181.
- 赵瑶,方国川,魏珍,等. 2018. X射线衍射原理及掺杂石墨烯的物相分析[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 34(11): 15-19.
- 周翔,刘冬,卜红玲,等. 基于MIF法的几种黏土矿物X射线衍射定量研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(11): 121-127.

- Biscaye P E. 1965. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans [J]. Geological Society of America Bulletin, 76(7):803-832.
- Chamley, Hervé. 1989. Clay Sedimentology[M]. Springer.
- Frings P J. 2019. Palaeoweathering: How Do Weathering Rates Vary with Climate? [J]. Elements, 15(4):259-265.
- Guo B, Zhu X, Dong A, et al. 2019. Mg isotopic systematics and geochemical applications: A critical review [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 176(JUN. 1):368-385.
- Strandmann P A E P V, Kasemann S A, Wimpenny J B. 2020. Lithium and Lithium Isotopes in Earth's Surface Cycles[J]. Elements, 16(4):253-258.
- Teng F. 2017. Magnesium Isotope Geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 82(1):219-287.
- Teng F, Li W, Rudnick R L, et al. 2010. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering [J]. Earth & Planetary Science Letters, 300(1-2):63-71.
- Wang Q, Yang S. 2013. Clay mineralogy indicates the Holocene monsoon climate in the Changjiang (Yangtze River) Catchment, China[J]. Applied Clay Science, 74:28-36.
- Zhao S, Liu Z, Christophe C, et al. 2018. Responses of the East Asian Summer Monsoon in the Low-Latitude South China Sea to High-Latitude Millennial-Scale Climatic Changes During the Last Glaciation: Evidence From a High-Resolution Clay Mineralogical Record[J]. Paleoceanography & Paleoclimatology, (33):745-765.

Quantitative Analysis of Kaolinite, Illite and Montmorillonite by X – ray Diffraction

WANG Qi^{1,2}, MA Long², HUANG Kang-jun², LEI Zhi-yuan^{1,3}, XIE Shu-yun¹

- (1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;
2. Department of Geology, State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710054, Shanxi, China; 3. Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang 550004, Guizhou, China)

[Abstract] The composition and content variety of clay minerals are closely related to the climate and environment at the time of formation, and they are effective proxies to reconstruct the evolution of paleo-environment. Therefore, it is of great important to analyze clay minerals qualitatively, especially quantitatively. However, the commonly used quantitative analysis methods can't be applied directly, and the quantitative analysis software has error conduction effect in practice. In this study, two simple quantitative analysis methods were established for common clay minerals (montmorillonite, kaolinite and illite) based on X-ray diffraction analysis. First, the quantitative relationships between the content of clay minerals and the area of characteristic diffraction peak were established. Secondly, the quantitative relationships between the content ratio of clay minerals to quartz and the ratio of characteristic peak area were established. And the known mixed standard and natural weathering samples were analyzed to verify the reliability of the quantitative analysis method. The results show that the quantitative analysis results of kaolinite and quartz by the quantitative analysis software differ greatly from the true value (kaolinite can reach 23%, quartz is more than 9%), while the quantitative difference of illite is less than 5%. In contrast, the quantitative analysis errors of montmorillonite by the two methods are large, but the quantitative analysis results of kaolinite, illite and quartz are small, and the difference from the true value is less than 5%. While It is more accurate and truer to calculate the kaolinite/illite content ratio (Kao/III) according to the two quantitative methods. Therefore, in the practical application, the quantitative analysis software and the two analytical methods established in this paper can be used together to improve the accuracy of quantitative analysis of clay minerals.

[Key Words] Clay mineral; Quantitative analysis; Weathering