

基于 MIF 法的几种黏土矿物 X 射线衍射定量研究

周 翔^{1,2,3}, 刘 冬^{1,2,3}, 卜红玲^{1,2,3}, 宋弘喆^{1,2,3},
杜培鑫^{1,2,3}, 袁 鹏^{1,2,3}, 刘红梅^{1,2,3}

- (1. 中国科学院广州地球化学研究所中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院广州地球化学研究所广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 国际上近年来兴起了一种新的黏土矿物定量方法——矿物强度因子 (mineral intensity factor, MIF) 法。该法通过某种黏土矿物特定、唯一的 MIF 值进行定量, 较之国内主要使用的修正 Schultz 法和参比强度 (reference intensity ratio, RIR) 法更为准确, 然而已报道的黏土矿物 MIF 值并不全面, 缺失了几种常见的重要黏土矿物 MIF 值。本文选取不同产地的纯相黏土矿物, 通过人工配样的方法, 对已有的 MIF 值进行验证, 并增补了伊利石和蒙脱石的 MIF 值, 蒙脱石的 MIF 值为 0.093, 伊利石的 MIF 值为 0.084。

关键词: 黏土矿物; 定量分析; X 射线衍射; MIF 法

中图分类号: P57 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051(2018)11-0121-07

The quantitative X-ray diffraction analysis of several kinds of clay minerals based on mineral intensity factor method

ZHOU Xiang^{1,2,3}, LIU Dong^{1,2,3}, BU Hongling^{1,2,3}, SONG Hongzhe^{1,2,3},
DU Peixin^{1,2,3}, YUAN Peng^{1,2,3}, LIU Hongmei^{1,2,3}

- (1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Clay mineral is one of the most important components of soil and rock, and its quantification of geological samples is of great significance to the study of mineralogical characteristics and geological evolution. X-ray diffraction (XRD) analysis is the most widely used method for the quantitative analysis of clay minerals. Modified Schultz method and reference intensity ratio (RIR) method are traditionally widely selected for quantification of clay minerals. However, quantification accuracy of the two methods is low. Recently, a new quantitative analysis method of clay mineral, mineral intensity factor (MIF) method, is confirmed to be more accurate. This method quantifies clay mineral using the specific MIF value which is believed to be the unique value for each kind of clay mineral. However, several MIF factors of clay minerals

收稿日期: 2017-11-13 责任编辑: 赵奎涛

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(编号:41472044); 广东省自然科学基金项目资助(编号:2014A030313682); 广州市科技计划项目资助(编号:201510010153)

第一作者简介: 周翔(1984—), 男, 福建南平人, 博士研究生, 研究方向为矿物的定量理论与技术, E-mail: zhouxiang@gig.ac.cn。

通讯作者简介: 刘冬(1981—), 男, 山东泰安人, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事矿物的结构、表界面作用及矿物资源的高效利用等方面的理论与技术研究工作, E-mail: liudong@gig.ac.cn。

引用格式: 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. doi:10.12075/j.issn.1004-4051.2018.11.009

such as montmorillonite and illite have not been given in the previous reports until now. In this paper, the accuracy of the MIF method was evaluated by quantifying artificially mixed samples composed by different pure clay minerals. Moreover, MIF factors of montmorillonite and illite were obtained. The MIF factors of montmorillonite and illite are 0.093 and 0.084, respectively.

Keywords: clay minerals; quantitative analysis; X-ray diffraction (XRD); mineral intensity factor (MIF) method

黏土矿物是土壤和岩石的重要组成矿物,其在沉积岩中的质量分数可达 35%^[1]。黏土矿物具有独特的结构和表面特性,如膨胀性、阳离子交换性和固体酸性等,这些特性对岩石和土壤的物理和化学性质具有重要影响^[2-4]。黏土矿物还是地质演化过程的记录者和重要参与者,尤其是在油气地质研究领域,黏土矿物含量直接影响油气的“生”(如黏土矿物具有催化生烃作用^[5])、“储”(如蒙脱石等黏土矿物对甲烷等气态烃具有高吸附量^[4])、“运”(如地层中蒙脱石向伊利石的转化促进烃类和有机质的排出^[6]),乃至实际勘探开发(黏土矿物含量对储层压裂以及钻井保护等方面具有显著影响^[7])。因此,黏土矿物的研究对探明地质样品矿物学性质和地质演变过程有重要意义^[8]。但要深入了解黏土矿物在地质样品研究中的作用,首先应明确其类型和数量^[9]。

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析是目前应用最广泛和最重要的黏土矿物定性、定量分析手段^[10-11]。在黏土矿物定性方面, XRD 具有操作简单、对样品无破坏等优势,已成为目前不可替代的主要定性方法。然而,在黏土矿物定量方面,尤其是定量准确性方面,其还存在一定问题。例如,使用 XRD 对黏土矿物进行定量分析时,仪器、样品制备及分析方法等多种因素会影响定量的准确性^[12],而分析方法是影响黏土矿物 XRD 定量准确性的主要因素^[13]。

对黏土矿物 XRD 定量,国内目前主要采用修正 Schultz 法^[14]和参比强度(reference intensity ratio, RIR)法^[15]。修正 Schultz 法为国家能源局颁布的石油天然气行业标准沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法(SY/T 5163—2010),其以研究者 Schultz 所给出的经验性的强度因子来计算样品中的黏土矿物的含量,该方法因其本身在定量上存在一定问题而在国际上的应用并不广泛,主要问题包括:①所使用的关键定量参数由美国皮埃尔页岩区的少数几个岩样的参数数据经统计计算所得,普适性差^[8];②该方法要求测试样品粒度需小于 2 μm ,而这种对样品的分选常导致结果具有片面性,难以真实反映实际样品中黏土矿物的组成;③其使用正装压片样品制备法,常造成明显的黏土矿物择优取向,影响定量衍射峰的判读;④其选用

(001)衍射峰为定量峰,该衍射峰受到黏土矿物成分和结构影响较大,稳定性差^[13]。RIR 法的原理是通过等量混合内标刚玉,并以某黏土矿物的(001)峰为定量峰,获得可用于定量的 RIR 值,进而获得样品中该黏土矿物的相对含量。与修正 Schultz 法一样, RIR 法也选取小于 2 μm 的颗粒进行测试,并以黏土矿物的(001)衍射峰作为定量峰,难以保证测试结果的准确性。另外,所用内标刚玉的硬度较大,难以研磨至与黏土矿物相同的粒度以满足测试要求^[13]。

近年来,有学者提出了一种新的黏土矿物 XRD 定量方法——矿物强度因子(mineral intensity factor, MIF)法^[13]。经广泛使用后,被认为准确度较 Schultz 法和 RIR 法更高^[16-19]。MIF 法的原理是利用黏土矿物的独特 MIF 值进行定量分析。

MIF 法被认为在以下方面具有优势:① ZnO 内标,较之刚玉, ZnO 更易于研磨,与黏土矿物混合研磨后,可达到与黏土矿物相近的粒度;②侧装法制样,相对于正装压片法,侧装法有利于消除黏土矿物颗粒的择优取向效应^[10];③无需粒度分选,与修正 Schultz 法和 RIR 法不同,该法无需对黏土矿物样品进行粒度分选,其准确度更高;④选取(060)衍射峰作为定量峰,较之(001)衍射峰,(060)衍射峰更加稳定,针对同种黏土矿物,其不易受黏土矿物化学组成差异的影响,更有利于定量计算(例如钙蒙脱石和钠蒙脱石的(001)衍射峰的强度和位置受蒙脱石层间离子的影响较大,而他们的(060)衍射峰却差别不明显)^[11]。另外,黏土矿物含量和其(060)衍射峰强度(图 1)相关性较之其他定量衍射峰更好,表 1 列举了黏土矿物不同衍射峰性质差异。

然而,目前黏土矿物的 MIF 值尚未全面获得,重要黏土矿物,如蒙脱石、伊利石等的 MIF 因子尚未明确。Środoń 等^[13]将伊利石、蒙脱石、富铝云母等黏土矿物归类为 2:1 富铝黏土矿物,并给这一类型的黏土矿物赋予了一个统一的 MIF 值(表 2)。然而,蒙脱石和伊利石的(060)衍射峰峰位和峰形均不相同,在此情况下使用一个统一的 MIF 因子作为定量依据尚待商榷。

因此,针对已有 MIF 值待验证以及蒙脱石、伊利石 MIF 值缺失的问题,本文采用 Środoń 等^[13]报

道的实验流程,首先对现有 MIF 因子值通过人工配样的方法进行了验证,进而增补了蒙脱石和伊利石等黏土矿物的 MIF 因子值。

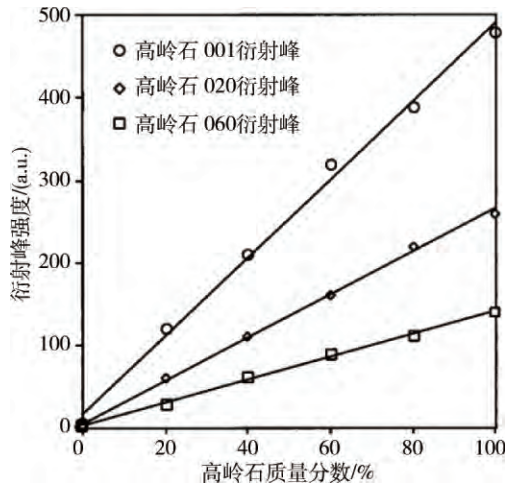


图 1 高岭石质量分数和高岭石(001)衍射峰、(020)衍射峰和(060)衍射峰强度之间的关系 (资料来源:文献[13])

表 1 黏土矿物的(060)衍射峰和(001)衍射峰的对比

定量峰参数	(060)	(001)
峰强	不容易受到黏土矿物化学组成、吸附水等的干扰	容易受到化学成分的干扰
峰位	稳定,例如不同类型的蒙脱石的(060)衍射峰峰位一般稳定在 61.7°	不稳定,例如不同类型的蒙脱石的(001)衍射峰峰位常在 4~6.5°范围内变动
峰形	同一样品,多次测量的峰形变化小	同一样品,多次测量时衍射峰峰形变化较大

表 2 Šrodoň 等提供的黏土矿物 MIF 因子值

黏土矿物	(060) 衍射峰的 d 值/nm	MIF 值
铁绿泥石	0.155~0.156	0.09
磁绿泥石	0.155~0.156	0.12
镁绿泥石	0.155	0.15
皂石	0.153	0.15
高岭石	0.149	0.09
2:1 富铝黏土矿物	0.150~0.151	0.10
2:1 富铁黏土矿物	0.151~0.152	0.11

资料来源:文献[13]。

1 材料和实验

1.1 天然纯相样品

采集了不同产地的纯相黏土矿物和石英作为实验样品,其中部分来自美国黏土矿物学协会(The Clay Minerals Society, CMS),详细矿物来源及元素组成分别见表 3 和表 4。

表 3 矿物来源

样品名	编号	来源
广东高岭石	GD-Kao	广东高州市
佐治亚州高岭石	KGa-1	美国佐治亚州华盛顿县
蒙大拿州伊利石	Imt-1	美国蒙大拿州白银山 (Silver Hill, Montana, USA)
河北伊利石	HB-It	河北省石家庄市灵寿县
内蒙古蒙脱石	NM-Mt	内蒙古赤峰市
浙江蒙脱石	ZJ-Mt	浙江安吉市
亚利桑那州蒙脱石	SAz-2	美国亚利桑那州阿帕奇县 (Apache, Arizona, USA)
怀俄明州蒙脱石	SWy-1	美国怀俄明州克鲁克县 (County of Crook, State of Wyoming, USA)
广东绿泥石	GD-Chl	广东四会市
江西石英	JX-Q	江西萍乡市

表 4 矿物的元素组成

样品编号	各元素相对含量/(wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
NM-Mt	58.16	16.95	5.26	3.57	2.29	0.19	0.15	13.12
HB-It	65.26	16.79	1.87	0.76	1.17	3.13	4.56	6.05
GD-Chl	37.01	15.85	1.75	31.97	0.115	-	0.073	12.85
KGa-1*	43.49	38.14	1.15	0.04	0.03	0.06	0.02	15.03
SWy-1*	61.46	22.05	4.37	2.94	1.18	1.47	0.2	5.76
SAz-2*	59.65	19.98	1.77	6.73	3.15	0.06	0.19	8.17
ZJ-Mt	63.22	14.55	0.73	2.96	0.97	2.23	1.43	13.63
Imt-1*	49.3	24.25	7.32	2.56	0.43	-	7.83	8.02
GD-Kao	46.66	38.20	0.69	0.09	0.00	0.04	0.37	13.60
JX-Q	97.58	0.95	0.19	0.16	0.083	0.17	0.095	0.69

注: * 部分数据引自 The Clay Minerals Society (<http://www.clays.org/Sourcelays.html>)。

图 2 为表 3 中黏土矿物及石英的 XRD 图谱,结合其化学组成分析(表 4),表明表 3 中的矿物样品含有的其他杂质物相比较少,纯度较高。

1.2 研究方法

黏土矿物 MIF 法定量分析分两个步骤。

第一步,配置某纯相黏土矿物(X)和所添加内标物(S)的二元混合物。MIF 法通常选取氧化锌(ZnO)为内标物,Šrodoň 等^[13]认为 ZnO 添加量为样品总量的 10 wt% 最佳。黏土矿物和 ZnO 按比例混合研磨后,用侧装样品制备法^[10]装样并上机测试,通过黏土矿物(X)的(060)衍射峰和氧化锌的(100)衍射峰的强度来计算该黏土矿物的 MIF 值,见式(1)。

$$MIF = \frac{I_x}{I_s} \times \frac{\%S}{\%X} \quad (1)$$

式中: %X 为二元混合物中某黏土矿物 X 的质量分

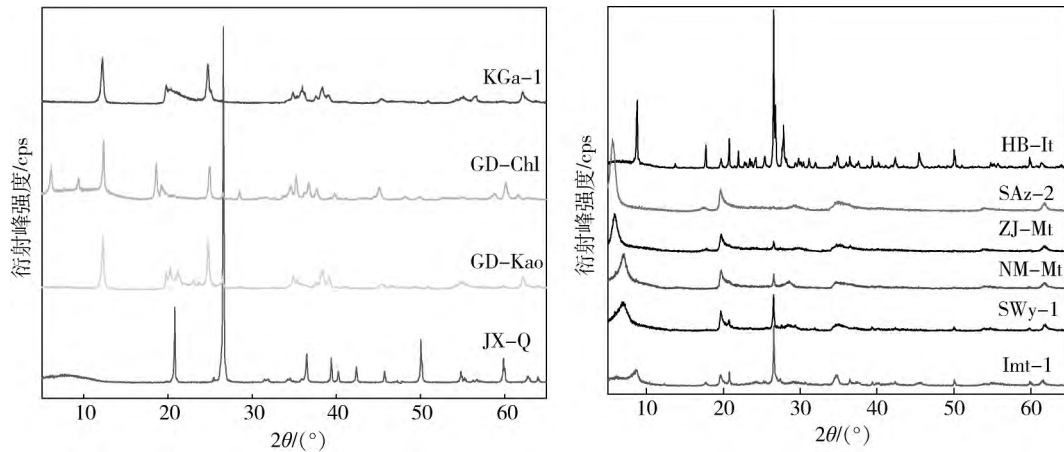


图 2 不同产地的黏土矿物和石英的 XRD 谱图

数; %S 为二元混合物中内标物 S 的质量分数; I_X 为二元混合物的 XRD 谱图中黏土矿物(X)的(060)衍射峰的峰强度; I_S 为二元混合物的 XRD 谱图中内标物(S)的(100)衍射峰的峰强度。

利用式(1)可获得某种黏土矿物唯一的 MIF 因子值。

第二步, 由于第一步已经获得黏土矿物(X)的 MIF 值, 该 MIF 值可用于含有黏土矿物(X)的待测样品的定量, 见式(2)。

$$\%X' = \frac{I_{X'}}{I_{S'}} \times \frac{10\%}{MIF} \quad (2)$$

式中: %X' 为测试样品中某黏土矿物 X' 的质量分数; $I_{X'}$ 为测试样品的 XRD 谱图中黏土矿物 X' 的定量衍射峰的强度; $I_{S'}$ 为测试样品的 XRD 谱图中内标物 S' 的定量衍射峰的强度。

1.3 样品制备

称量 0.2 g 氧化锌粉末, 将其混合入 1.8 g 的纯黏土矿物样品中, 混合均匀后置入球磨罐中, 再往球磨罐加入 10.0 g 的刚玉磨球(将三种直径的磨球混合在一起使用, 三种磨球直径和添加量分别为 6.0 mm(2.0 g)、10.0 mm(6.0 g)和 15.0 mm(2.0 g), 所有磨球的总质量为 10.0 g), 之后放入 Pulverisette-6 行星球磨机球磨 5.0 min, 转速为 370 r/min。球磨完成后将样品过 200 目筛, 过筛后将样品置于烘箱中于 60 °C 烘干 8.0 h, 待样品冷却至室温后置于玛瑙研钵中研磨 2.0 min。经四分法取样后, 使用侧面装样法装样待测^[10]。

1.4 XRD 测试与分析

使用 Bruker 公司 D8 Advance X 射线衍射仪进行分析。测试条件: 每个样品经研磨和混合均匀后制样三次, 每个制好的样在衍射仪器中扫描两次, 扫描速度为 0.6°(2θ)/min, 扫描范围为 5~65°, 采用

Cu Kα 靶($\lambda=0.154$ nm), 管电压 40 kV、管电流 40 mA。XRD 数据用 Jade™ 6.0 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 MIF 因子可靠性验证

在文献[20]的黏土矿物定量研究中, 对于真实值和计算值之间的偏差, 使用相对偏差 δ 来确定。本文使用相对偏差 δ_{MIF} 来对 Środoń 等^[13]提供的 MIF 值进行评估, 见式(3)。

$$\delta_{MIF} = \frac{MIF_{ref} - MIF_{calc}}{MIF_{ref}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: MIF_{calc} 为本文计算所得的实验 MIF 值; MIF_{ref} 为 Środoń 等^[13]提供的文献 MIF 值; δ_{MIF} 为实验 MIF 值和文献 MIF 值之间的相对偏差^[20]。

图 3 为各种纯相矿物加入氧化锌并研磨后的 XRD 谱图, 图中矿物由式(3)计算所得的 MIF 值详见表 5。对于高岭石, Środoń 等报道的高岭石文献 MIF 值为 0.090, 而本文实验 MIF 值为: 广东高州高岭石 0.087, 美国佐治亚州高岭石 0.088。实验 MIF 值和文献 MIF 值之间的相对偏差分别为: 广东高州高岭石 3.3%、美国佐治亚州高岭石 2.2%。对于绿泥石, Środoń 等报道的绿泥石文献 MIF 值为 0.150, 而本文广东绿泥石的实验 MIF 值为 0.147, 两者间相对偏差仅为 2.0%。对于石英样品, 石英的 MIF 值为 0.290, 与 Środoń 研究中所提供的数据相同。由表 5 可知, 图 3 中矿物的两种 MIF 值相对偏差均 $\delta < \pm 5\%$, 这表明了 Środoń 等所提供的 MIF 值具有高准确性^[13]。

2.2 伊利石和蒙脱石的 MIF 值

关于黏土矿物的 MIF, Środoń 等已经做出了探索。但是对于伊利石和蒙脱石这两种结构和性质存在明显差异的黏土矿物, 其各自的 MIF 值却鲜有报

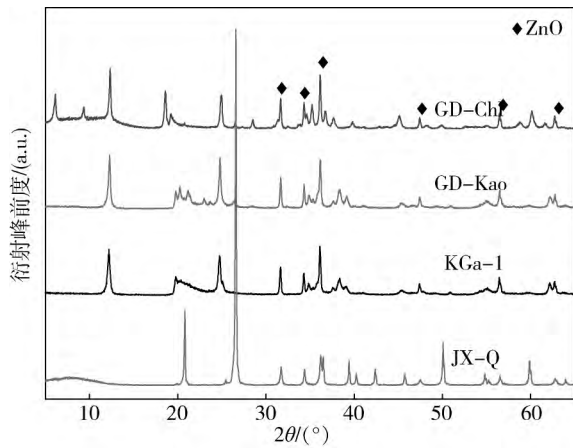


图 3 几种纯相矿物混合氧化锌后 XRD 谱图

道。Środoń 等将伊利石、蒙脱石等统一归类为“2:1 型富铝黏土矿物”。虽然 Środoń 等赋予了 2:1 型富铝黏土矿物的一个整体 MIF 值(0.10), 然而并未给其中伊利石、蒙脱石等黏土矿物单独的 MIF 因子值。

本文通过计算, 重新定义了专属于伊利石和蒙脱石的 MIF 值, 发现伊利石和蒙脱石单独的 MIF 值与 Środoń 等采用的整体 2:1 型富铝黏土矿物 MIF 值存在很大差别(表 6)。实验结果中, 对于蒙大拿州伊利石, 两者间相对偏差 δ 达到 16%; 对于河北伊利石, 两者间相对偏差 δ 达到 17.0%。另外, 不同产地的蒙脱石样品两种 MIF 值的相对偏差 δ 分别是 8.1%, 7.0%, 6.0% 和 7.0%。

表 5 MIF 值验证实验结果

样品名称	编号	实验 MIF 值 MIF_{calc}	文献 MIF 值 MIF_{ref}	相对偏差 $\delta(+/-)/\%$
广东高岭石	GD-Kao	0.087	0.090	3.3
佐治亚州高岭石	KGa-1	0.088	0.090	2.2
广东绿泥石	GD-Chl	0.147	0.150	2.0
江西石英	JX-Q	0.290	0.290	0.0

表 6 伊利石和蒙脱石的 MIF 值验证结果

样品名称	编号	本文计算所得 MIF_{calc}	文献[13]中 MIF_{ref}	相对偏差 $\delta(+/-)/\%$
蒙大拿州伊利石	Imt-1	0.084	0.1	16.0
河北伊利石	HB-It	0.083	0.1	17.0
内蒙古蒙脱石	NM-Mt	0.092	0.1	8.1
浙江蒙脱石	ZJ-Mt	0.093	0.1	7.0
亚利桑那州蒙脱石	SAz-2	0.094	0.1	6.0
怀俄明州蒙脱石	SWy-1	0.093	0.1	7.0

本文认为, 在 Środoń 等研究的基础上, 对伊利石和蒙脱石的 MIF 值作进一步的区分意义重大。例如, 在石油地质工程领域, 蒙脱石和伊利石的吸水性等物理化学性质明显不同, 使用 2:1 型富铝黏土整体 MIF 值(0.10) 进行 XRD 定量难以满足实际矿物定量的需求。另外, 由于蒙脱石和伊利石的(060) XRD 衍射峰具有不同的峰位和峰形, 因此 Środoń 等提供的 2:1 型富铝黏土整体 MIF 值(0.10) 并不能较好的代表这一类型的所有黏土矿物。所以, 本文中作者计算了不同产地伊利石和蒙脱石样品的 MIF 值, 最终获得了伊利石的 MIF 值为 0.084, 蒙脱石的 MIF 值为 0.093(计算两者的 MIF 值时所用的 XRD 谱图见图 4)。

为验证本文新增补伊利石和蒙脱石的 MIF 值, 人工配置了四批共 24 个样品(样品由不同比例的伊利石、蒙脱石、高岭石和石英混合而成, 见表 7)来测

试新提出的 MIF 值的准确度, 而其中的高岭石和石英所使用的 MIF 值来自表 5。

对第一批次配样, 针对某种矿物 X(其中 X 为伊利石、蒙脱石、高岭石和石英中的任意一种矿物)而言, 定量准确度用“定量误差平均值($\bar{\Delta}X$) 来表示”。例如, 第一批次配样每个样品中矿物 X 的定量误差用 ΔX_{Ai} 表示, 由式(4)确定。

$$\Delta X_{Ai} = |X_{Ai, 测试值} - X_{Ai, 真实值}| \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (4)$$

式中: ΔX_{Ai} 为第一批次配样每个样品中的矿物 X 的定量误差; $X_{Ai, 测试值}$ 为矿物 X 在第一批次配样第 i 个样品中的含量测试值; $X_{Ai, 真实值}$ 为矿物 X 在第一批次配样第 i 个样品中的含量真实值。

第一批次配样所有样品中矿物 X 的定量误差平均值使用 $\bar{\Delta}X_A$ 表示, 由式(5)确定。

$$\bar{\Delta X}_A = (\Delta X_{A1} + \Delta X_{A2} + \Delta X_{A3} + \Delta X_{A4} + \Delta X_{A5} + \Delta X_{A6}) \quad (5)$$

式中： $\bar{\Delta X}_A$ 为第一批次配样的样品中矿物 X 的定量误差平均值； $\Delta X_{A1}, \dots, \Delta X_{A6}$ 分别为第一批次 6 个样品中矿物 X 的定量误差。

同理，该矿物 X 在第二批次、三批次、四批次配样的误差平均值 $\bar{\Delta X}_B, \bar{\Delta X}_C, \bar{\Delta X}_D$ 同样可用式(5)求得。所有误差平均值结果见图 5。

根据前人^[9,12-13]的黏土矿物 XRD 定量误差研究，当测试样品中黏土矿物总含量不超过样品总质量 80% 时，如其定量误差平均值 $\bar{\Delta X}_A < 10\%$ ，判定

为准确度较高；当黏土矿物总含量超过 80% 时，如其定量误差平均值 $\bar{\Delta X}_A < 20\%$ ，判定为准确度较高。图 5 中，第一批次和第二批次样品中黏土矿物总含量不超过样品总质量 80%，第三和第四批次样品中黏土矿物总含量超过了样品总质量 80%。四种矿物的四批次实验结果依次为伊利石(4.4%，10.8%，16.8%，17.1%)、蒙脱石(6.0%，9.9%，3.7%，6.9%)、高岭石(4.9%，2.1%，9.9%，9.2%)、石英(5.4%，4.5%，1.4%，1.0%)。由结果可见，定量结果均控制在前人文献中的范围内，故增补的伊利石和蒙脱石的 MIF 因子值是可靠的。

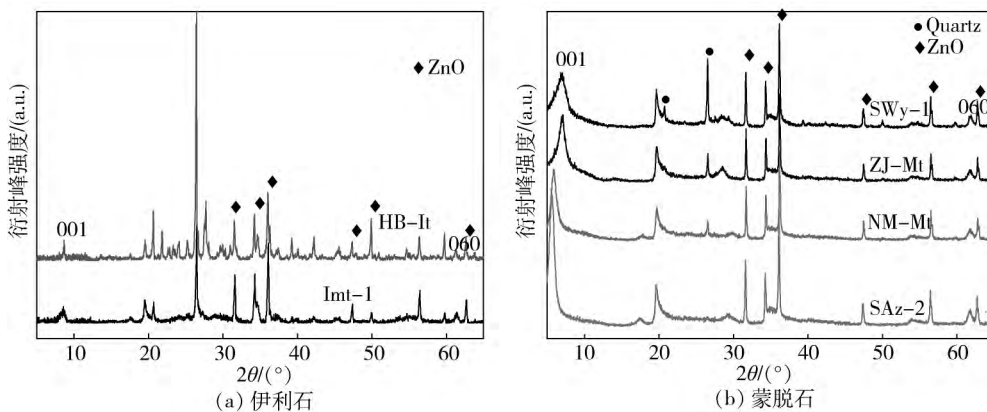


图 4 蒙脱石和伊利石混合氧化锌后的 XRD 谱图

表 7 四批次人工配样编号

配样批次	样品编号					
第一批次配样	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
第二批次配样	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆
第三批次配样	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
第四批次配样	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆

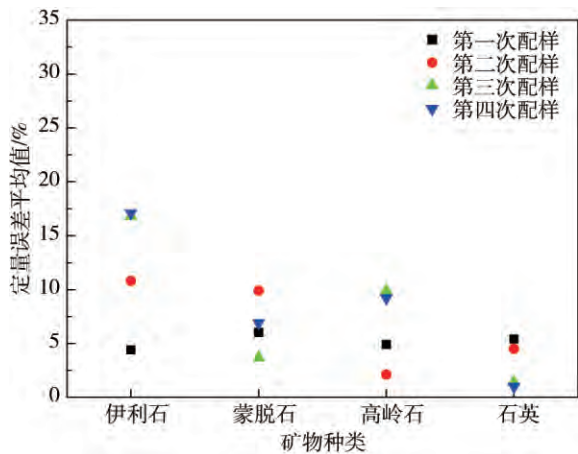


图 5 四批次配样样品的定量误差平均值

3 结论

本文通过对天然采集的矿物以及人工配样的 X

射线衍射定量结果的分析，得出以下结论。

1) 使用纯相黏土矿物，采用人工配样的方法，验证了高岭石、绿泥石、石英等各种纯相矿物原有 MIF 值的可靠性。对典型 2:1 型富铝黏土矿物中蒙脱石和伊利石的 MIF 值进行了区分计算，得到了蒙脱石的 MIF 值为 0.093，伊利石的 MIF 值为 0.084。

2) 人工配样测试结果表明，使用 MIF 法可以准确测定样品中的黏土矿物含量。

3) 由于伊蒙混层矿物的 MIF 值与混层矿物的混层比有关，目前尚存在伊蒙混层矿物 MIF 值的确定和准确定量等问题，例如，不同混层比的伊蒙混层矿物其 MIF 值难以计算，同时不同混层比的纯相伊蒙混层黏土矿物尚未收集齐全。这些问题将在下一步的工作中作进一步的研究。

参考文献

[1] GARRELS R M, MACKENZIE F T. Evolution of Sedimentary Rocks[M]. New York: Norton, 1971.
 [2] YUAN P, ANNABI-BERGAYA F, TAO Q, et al. A combined study by XRD, MR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay[J]. Journal of Colloid Interface Sciences, 2008, 324(1-2): 142-149.

- [3] YUAN P, FAN M, YANG D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2009, 166(2-3): 821-829.
- [4] LIU D, YUAN P, LIU H, et al. High-pressure adsorption of methane on montmorillonite, kaolinite and illite[J]. *Applied Clay Sciences*, 2013, 85: 25-30.
- [5] LIU H, LIU D, YUAN P, et al. Studies on the solid acidity of heated and cation-exchanged montmorillonite using n-butylamine titration in non-aqueous system and diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013, 40(6): 479-489.
- [6] JOHNS W D, GRIM R E, BRADLEY W F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(4): 242-251.
- [7] BISCAYE P E. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1965, 76(7): 803-832.
- [8] ŠRODOŇ J. Quantitative mineralogy of sedimentary rocks with emphasis on clays and with applications to K-Ar dating [J]. *Mineral Magazine*, 2002, 66(5): 677-687.
- [9] BRINDLEY G W. Order-disorder in clay mineral structures [M] // *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogist Society, 1980: 125-196.
- [10] MOORE D M, REYNOLDS R C. X-Ray-Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals [M]. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [11] ŠRODOŇ J. Chapter 2. 2-Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals [M] // *Developments in Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2013: 25-49.
- [12] HILLIER S. Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction[J]. *Clay Miner*, 1999, 34(1): 127-135.
- [13] ŠRODOŇ J, DRITS V A, MCCARTY D K, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49(6): 514-528.
- [14] SCHULTZ L G. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale [M]. Washington: US Government Printing Office, 1964.
- [15] HUBBARD C R, SNYDER R L. RIR-Measurement and Use in Quantitative XRD[J]. *Powder Diffraction*, 1988, 3(2): 74-77.
- [16] UFER K, ROTH G, KLEEGERG R, et al. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach[J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2004, 219: 19-27.
- [17] OMOTOSO O, MCCARTY D K, HILLIER S, et al. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds Cup contest[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(6): 748-760.
- [18] UFER K, STANJEK H, ROTH G, et al. Quantitative Phase Analysis of Bentonites by the Rietveld Method[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, 56(2): 272-282.
- [19] ŠRODOŇ J. Quantification of illite and smectite and their layer charges in sandstones and shales from shallow burial depth[J]. *Clay Minerals*, 2009, 44(4): 421-434.
- [20] CHIPERA S J, BISH D L. Multireflection RIR and intensity normalizations for quantitative analyses: Applications to feldspars and zeolites[J]. *Powder Diffraction*, 1995, 10: 47-55.

(上接第 120 页)

明显的协同效应,复合氧化的浸出改善效果不明显。综合考虑,二氯异氰尿酸钠具有价格低、氧化效果好的特点,有优势大规模应用到地浸采铀生产中。

3) 对于铀浸出过程中的氧化过程和机理,虽然有提出三价铁氧化机理及不同价位铁含量比例决定氧化效果的理论,但在复杂的铀溶液化学体系中,并没有系统和完整的氧化机理表述。这也是以后铀溶液化学体系研究的一个重要内容。在本试验中也有对浸出过程的二价铁及三价铁含量进行监测,可以为以后的研究提供数据支持。而更多相关的氧化基础试验研究也值得继续开展进行。

4) 过硼酸钠四水合物($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、二氯异氰尿酸钠($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3$)对酸法浸出的氧化效果以及与氧气作用的协同效应,可以针对性地进行进一步的研究;对于不同混合氧化

剂的配比和用量,后期也可以开展更多更具体的浸出试验,对混合氧化剂的氧化促进作用进行更深入和细致的研究。

5) 研究成果可经条件试验或扩大试验验证后尝试应用于地浸采铀矿山。 ■

参考文献

- [1] 徐宁,沙昌瑞,王晓明,等.用二氯异氰尿酸钠水溶液代替氯水的优点[J]. *实验室研究与探索*, 2000(6): 102-103.
- [2] 罗胜铁.新型高效杀菌剂—异代异氰尿酸类产品的制备和应用[J]. *唐山高等专科学校学报*, 2002, 15(3): 70-74.
- [3] 王一迪.氯代异氰尿酸类产品的生产和应用[J]. *氯碱工业*, 2015, 51(11): 30-32.
- [4] 许影,姜岩,宋振江,等.扫描电镜在铀矿石酸化后后面体特征分析[C]// *中国核科学技术进展报告(第二卷)——中国核学会 2011 年学术年会论文集第 2 册(铀矿冶分卷、核能动力分卷(上))*, 2011.