



现代海洋沉积矿物及其 X射线衍射研究



俞 旭 江超华 编著

科学出版社



现代海洋沉积矿物及其 X射线衍射研究



王德成 主编

地质出版社

现代海洋沉积矿物及其 X射线衍射研究

俞 旭 江超华 编著

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书从实用的角度出发,介绍粉末X射线衍射相分析的原理,粉末衍射仪的实验技术及其在海洋沉积矿物学研究中的应用。归纳综述现代海洋环境中的原生碎屑矿物、粘土矿物和自生矿物的分布、产状和矿物学研究的新动向和成就;介绍“格洛玛·挑战者”号深海钻探船所执行的全球各大洋钻探样品的X射线矿物学的常规分析方法以及现代浅海沉积物的X射线衍射分析方法。重点在于阐述现代海洋沉积矿物的特征和X射线研究的新资料。可供海洋地质学、地质学、沉积学、矿物学以及土壤学工作者参考;也可作为有关大专院校师生的参考材料。

现代海洋沉积矿物及其 X射线衍射研究

俞 旭 江超华 编著

责任编辑 李增全

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1984年12月第一次印刷 印张:17 1/4

印数:0001—1,350 字数:396,000

统一书号:13031·2751

本社书号:3792·13—17

定 价: 2.70 元

前 言

六十年代以来,世界海洋地质的调查和研究不断深入,大量新的分析技术引进海洋地质的领域;与此同时,经典的X射线衍射法在海洋地质的研究中出现一些独特的应用,成为研究现代海洋矿物和矿产的重要手段。深海钻探船《格洛玛·挑战者》号所执行的全球各大洋深海钻探计划(简称 DSDP*)把它列为深海岩芯样品的常规分析方法就是一例。此外,七十年代以后,某些深海沉积的金属矿产资源(如深海锰结核)已从调查考察进入勘探、开采和利用的新阶段。海洋沉积矿物的研究也从过去定性的描述进入定量的分析及至深入到晶体结构、晶体化学的研究。因此,X射线衍射法更显示出它的重要用途。但可惜目前很多关于现代海洋沉积矿物及其X射线研究的资料尚多散见于各种文献之中。本书试图从矿物学和X射线衍射实验技术两方面归纳这些材料,并结合我们工作中的点滴体会,对此专题进行阐述和综合,以期能供今后研究海洋矿物和矿产的人员参考。

本书第一章阐述粉末X射线衍射相分析的基本原理和实验技术。第二章介绍粉末X射线衍射相分析在研究现代深海沉积物和现代浅海沉积物中的实际应用。第三章、第四章和第五章分别叙述现代海洋环境中原生矿物、次生矿物和自生矿物;重点在于阐述这些矿物之矿物学特征及其X射线衍射的鉴定和研究,但也简略地兼述某些重要的现代沉积矿物的地理分布,经济价值和成因理论;与X射线粉末衍射仪法有关的一些资料与数据则作为附录列于书后,力求具体和实用,便于今后实验工作中参考。

本书在编著的过程中得到武汉地质学院北京研究生部彭志忠教授的热情指导。初稿承中国科学院海洋研究所张兆瑾教授详细审阅,提供了宝贵的意见。此外,中国科学院海洋研究所,国家海洋局第一研究所、第三研究所,地质部海洋地质研究所以及山东海洋学院的一些同行都曾给我们不少的鼓励。全书完稿后又经彭志忠教授全面审阅。编著者在此一并表示感谢。

由于我们水平所限,时间也较仓促,错误或不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

俞 旭 江超华

一九八二年十二月

* DSDP 为“Initial Reports of the Deep-sea Drilling Project”的缩写。

目 录

第一章 粉末 X 射线衍射分析原理与粉末衍射实验技术	1
第一节 定性分析	1
一、多晶态物质 X 射线衍射的参考标准资料	2
二、JCPDS 的 PDF	4
三、在最不利条件下的分析步骤: 用数字索引解图	8
四、有辅助资料或辅助分析手段的条件下的运用	10
五、复杂鉴定的例子	11
六、方法的干扰与限制	13
七、粉末衍射定性鉴定的自动化	14
第二节 定量分析	14
一、衍射仪中多晶态样品的衍射强度公式	15
二、比强度法	18
三、无标样法	26
四、其他方法、展望	29
五、实验技术要点	31
第三节 粉末 X 射线衍射实验技术	32
一、粉末 X 射线衍射实验技术概述	33
二、粉末衍射仪测角仪的校直	37
三、粉末衍射仪的 X 射线强度测量系统	43
四、粉末衍射仪实验条件的掌握	46
五、粉末衍射仪原始数据的初步处理	54
六、几种常用粉末 X 射线衍射实验技术的比较	59
第二章 现代海洋沉积物矿物学的 X 射线衍射分析法	63
第一节 样品的制备与处理	63
第二节 仪器	65
第三节 衍射数据的解析程序	66
一、数字衍射图的平滑化	66
二、背底的扣除	67
三、测定所有衍射峰的位置及峰高	68
四、以石英和方解石为内标校正所有衍射峰的位置	68
五、以特征单峰进行矿物鉴定	68
六、消除其他存在矿物的次要峰对“特征鉴定峰”的干扰和影响	69
七、从各校正后的“特征鉴定峰”的高度求样品中各矿物对内标矿物(石英)的重量含量比	69
八、调整所有被检出矿物对石英的重量含量比值使其总和为 100%	69
九、人工核校电子计算机解析程序的输出	70
十、修正计算机的输出	70

十一、估计无定形物质的含量	70
十二、绘制沉积物中矿物丰度表格和直方图	71
第四节 方法的讨论	71
一、常见矿物的测定	71
二、矿物之间的比值	73
三、无定形物质总量的计算	74
四、矿物种类及固溶体的鉴定	74
第五节 几个实例	74
一、DSDP “格洛玛·挑战者”号深海钻探岩芯样品的X射线衍射分析	74
二、南海及台湾海峡大陆架区沉积物的X射线矿物研究	85
三、东海大陆架表层沉积物的X射线研究	86
第三章 现代海洋环境中的原生碎屑沉积矿物	92
第一节 现代海洋中原生碎屑沉积矿物的类型和分布概况	92
第二节 几种主要的海洋碎屑矿物的X射线衍射粉末研究法	96
一、橄榄石类矿物	96
二、辉石类矿物	98
三、角闪石类矿物	100
四、长石类矿物	101
第三节 应用混合样品中X射线衍射峰强度比值进行现代海洋沉积学方面的一些研究	107
一、远洋沉积物中几种火山碎屑矿物衍射强度比值的应用	108
二、浅海沉积物中几种陆源碎屑矿物衍射强度比值的应用	110
第四章 现代海洋环境中的粘土矿物(包括次生粘土和自生粘土)	113
第一节 世界大洋粘土矿物的主要类型及分布概况	113
一、世界大洋中粘土矿物的主要类型	113
二、世界大洋中粘土矿物分布概况	115
第二节 粘土矿物的分类和各类矿物的X射线衍射鉴定特征	122
一、粘土矿物的分类	123
二、高岭石类矿物	124
三、云母类粘土矿物	128
四、绿泥石类矿物	132
五、蒙脱石类矿物	134
六、山软木-海泡石类矿物	135
七、混合层结构的粘土矿物	138
第三节 现代海洋沉积物中粘土矿物的X射线衍射分析的方法和程序	148
一、样品的处理和制备	148
二、X射线衍射分析和鉴定的程序	148
三、定量分析	150
第五章 现代海洋环境中的自生矿物	157
第一节 现代海洋自生矿物概述	157
第二节 现代海洋自生铁锰矿物——大洋锰结核	160

一、世界大洋中锰结核的分布和地质产状	161
二、海洋锰结核的经济价值	164
三、锰结核的物质组成、矿物学及其 X 射线衍射鉴定特征	165
四、海洋锰结核成因的矿物结构观	194
第三节 海洋多金属软泥及其矿物学	195
一、现代海洋中多金属软泥的分布与地质产状	195
二、海洋多金属软泥的经济价值	197
三、海洋多金属软泥的物质组成、矿物学及其 X 射线衍射鉴定的特征	198
四、现代海洋多金属软泥的成因问题	202
第四节 现代海洋自生磷酸盐矿物——磷酸盐结核	203
一、现代海洋中磷酸盐结核的分布与产状	203
二、海洋磷酸盐结核的经济价值	204
三、海洋磷酸盐结核的物质组成、矿物学及其 X 射线衍射鉴定特征	204
四、海洋磷酸盐结核的成因问题	205
第五节 现代海洋自生碳酸盐矿物	206
一、现代海洋中碳酸盐矿物的分布与产状	206
二、现代海洋生物碳酸盐沉积的矿物学及其 X 射线衍射鉴定的特征	207
第六节 现代海洋中的海绿石——浅海自生硅酸盐矿物	211
一、现代海洋沉积物中的海绿石的分布与产状	211
二、海绿石的矿物学和 X 射线衍射分类问题	216
三、我国东海表层团粒状海绿石的矿物学及其 X 射线衍射特征	221
四、海绿石的成因理论和现代海洋中海绿石成因的一些解释	227
五、现代海洋沉积物中海绿石形成的地质条件	230
第七节 现代海洋中的钙十字沸石——深海自生硅酸盐矿物	232
一、现代深海沉积物中钙十字沸石的分布与产状	232
二、钙十字沸石的矿物学和 X 射线衍射鉴定特征	234
三、现代海洋沉积物中钙十字沸石的成因问题	236
附录	241
附录一 X 射线强度计数测量的统计误差	241
附录二 制备样品的技巧	250
附录三 X 射线衍射分析用 X 射线管的特征波长及有关数据	253
附录四 一些纯物质的衍射数据	253
附录五 现代海洋沉积物中常见矿物名称对照表	262

第一章 粉末 X 射线衍射分析原理与粉末衍射实验技术

X 射线衍射方法的应用涉及很广泛的领域,但按其对所样品的要求,可以分成两个部分: 1. 单晶体的 X 射线衍射分析。要求样品必须是一颗完善的单晶体; 2. 多晶态(包括准晶态)物质的 X 射线衍射分析。要求样品是微细的粉末状态或者是微细晶粒的聚集体,故常又称之为粉末 X 射线衍射分析。前者是测定、研究晶体结构的基本方法,主要应用于基础研究的实验室中。而后者是固态物质相组成以及其结构状态的鉴定、分析、测量的基本方法,主要活跃在应用的领域,是 X 射线衍射法最有实用价值、普及范围最广的部分,它在海洋沉积物矿物学研究中的应用,正是本书的一个主题。粉末 X 射线衍射是矿物学研究的很重要的实验方法,是日常大量的矿物定性定量分析的基本手段之一,因此它也自然成为海洋沉积物矿物学最重要的研究手段之一。随着近二、三十年来海洋调查的活跃开展以及粉末 X 射线衍射实验技术的完善,此法已给人们认识海洋提供了大量的有价值的矿物学数据和资料。

本章首先在第一、二节介绍粉末 X 射线衍射相定性定量分析的原理和方法,这是粉末 X 射线衍射的两项最基本也是最重要的应用。样品物相组成的定性鉴定和定量分析,是矿物学研究中例行分析的主要任务。粉末 X 射线衍射用于矿物样品的日常鉴定始于本世纪 30 年代中期^[1,26],而用于定量分析则是在 1945 年粉末衍射仪出现以后,才为人们所重视,并开始逐渐普遍。粉末 X 射线衍射仪的实验技术将在本章第三节中详细介绍。为了叙述的完整,在第三节中还将对各种粉末 X 射线衍射的实验技术简要地作一个概述。粉末 X 射线衍射的仪器与实验技术,以及 X 射线衍射相定性定量分析的理论方法,似乎都是很经典、很成熟的东西了。但自从计算技术的突破,电子计算机应用的普遍化以及新型的检测器件的出现;粉末 X 射线衍射参考标准的资料、数据的积累,现在,粉末 X 射线相定性、定量分析也以全新的面貌出现在人们的面前,在应用中显得更加有力,更加方便。在本章关于粉末 X 射线衍射相分析的介绍中,将不拘泥于它在海洋沉积矿物学研究中的应用,而将带有一般性的对方法的论述;在介绍粉末衍射仪的实验技术的同时,也将谈及粉末 X 射线衍射实验技术总的轮廓及其进展。

粉末 X 射线衍射在海洋矿物学研究中的应用,读者可以从第二章所介绍的应用程序、实例以及继后章节中的一些论述里获得具体的印象;而粉末 X 射线衍射实验技术不断取得的新进展,也必将促使今后海洋沉积矿物学研究工作的水平和质量出现更新的高度。

第一节 定性分析

X 射线衍射图既是物质晶体结构特征的一种图象,所以,当两种或两种以上的晶体混合在一起,它们的衍射图象也应同时出现,互不干涉。因此,如果我们能辨认出样品的粉末衍射图中那些衍射线(或称衍射峰)是那种晶体给出的,则我们就可以断定该样品是由那几种晶体混合组成的。这就是多晶态物质 X 射线衍射物相组成定性分析法的原理。显

然,要把这一原理顺利地付之应用,需要积累有大量的各种已知物质衍射图的资料、数据作为参考标准,而且还要有一套实用的查找比对的方法,才能迅速完成未知样品衍射图的辨认、解释,完成对样品相组成的鉴定。

粉末X射线衍射定性分析法在原理上很简单,技术上容易掌握,并不要求使用者具备任何晶体学上或X射线衍射理论方面高深的知识。但要应用得有成效,仍需要有这些方面以及关于样品的物理、化学性质方面的知识和实验资料的配合。

粉末X射线衍射定性分析法是固态相鉴定简单而又很有威力的方法。根据X射线衍射图能辨认的是晶体本身,因此不仅可以确定其化学组成,也同时确定了它存在的晶体结构形态。这是它独特的优点,是其他的物理化学方法不能或不易做到的。很多矿物,或者存在着同质多象现象,例如石英与方石英,方解石与文石,金红石与锐钛矿等,它们有着完全不同的衍射图,很容易鉴别;或者存在着类质同象系列和固溶体,它们的衍射图彼此很相象,但仍有区别,也可以通过X射线衍射图进行鉴别。不过对同系列的类质同象物质的鉴别就需要较复杂的步骤和辅助资料、数据的配合。

现在,由于晶体化学数据的积累以及单晶X射线衍射仪的高度完善,单晶X射线衍射也能方便地用于晶体鉴定的目的,而不仅是如过去那样只局限在专门的研究实验室中了^[1]。但是粉末X射线定性分析法仍是一种基本的物相鉴定方法。

一、多晶态物质X射线衍射的参考标准资料

(一) 实验的和计算的参考标准

多晶态物质X射线衍射的参考标准资料(图或其数据)是用X射线衍射进行物质的相组成鉴定必不可少的。作为X射线衍射参考标准的基本要求是:它必须是一种物质它本身以及所用的记录方法的真正的代表,该物质必须是单相的,经精密的化学组成分析确定了其化学本体及其化学式的。现在可以从两种途径取得这种参考标准,一是实验方法,二是利用计算机实现的计算方法。

实验的参考标准衍射图必须是能够重现的。对于相同的样品,不同的实验者在同类仪器不同的单元上不同次的安装,必须能够重现。实际上这些条件不容易达到。在样品方面,常常难以得到理想“相同的”样品。在实际样品中常常可能带有某些缺点,例如晶粒的非无序取向,化学上或结构上的不完全等同,晶粒过小或不完善,初级与次级消光,应变、吸收、微吸收效应的影响,以及其他相的杂入等等。在仪器方面,可能未经精确统调校正,或其检测系统可能响应不圆满等等。即使所有这些条件都是最佳的,而图中十分弱的衍射线由于背底的影响也难于辨认。对于特别复杂的化合物,图上会有一些区域出现一些衍射强度的宽带,不能分辨成为分立的衍射线条。如此等等,因此,必须在可重复的、有控制的条件下制作试样并用最好的经过仔细统调的仪器来记录,才能得到可靠的可作为参考标准的衍射图。JCPDS* 在美国 NBS* 内的联合组 (Associateship) 专门为《粉末衍射集》(PDF) 实验录制重要物质的衍射参考标准图及数据,有一套严格的实验程序^[3],

* JCPDS 是 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (粉末衍射标准联合委员会) 的缩写。NBS 是 National Bureau of Standards (国家计量局) 的缩写。

可以参考。现在大多数的粉末衍射参考标准图或其数据还是来自实验方法。所以,在使用实验参考标准进行对比时,如果出现较大的偏离,自然是所用的实验条件(常常首先是样品本身在组成与结构方面的因素)的差异造成,需要同时从自身的条件以及数据的来源两方面来考虑。

计算的衍射图是用已知的晶体结构数据通过高速电子计算机根据仪器条件进行模拟计算得到的。这样计算得的理论的X射线多晶衍射图可以避免很多样品的和实验的因素的影响,可以看作是在理想、圆满的实验条件下得到的图。根据好的结构数据计算的图能用作鉴定的标准并可作为指标化实验图的指导。计算的图有很多独特的优点。其 d 间距值是以修正的晶胞数据为基础的;而其强度值能容易地放在绝对尺度上,可用尺度因子换算为相对强度,解决了靠对比法求相对强度的问题。尺度因子又是定量分析的标准数据(见本章第二节)。当类质同象系列端员的结构为已知时,通过模拟计算还可以得到系列过渡的中间成员的图。也可以计算有序和无序结构、有取向的和应变的样品、已知结构中的取代、甚至是假想的结构等等的图。比较计算的和实验的图又可以帮助证实或否定假设的结构模型,因此计算的衍射图在高级的晶体学研究中也很有帮助。自1969年起,JCPDS已开始在PDF中收入计算的衍射图数据了。

(二) 参考标准集

物质的X射线粉末衍射参考标准图或数据的汇集是X射线衍射定性分析方法的基础。Hull等人在1919年建立X射线粉末衍射方法时已指出粉末衍射在物相分析方面的应用前景^[12],但直到1938年J. D. Hanawalt、H. Rinn和L. K. Frevel(HRF)系统地发表了第一批1000种重要化合物的粉末衍射数据,并提出了一种简单的数据分类的格式,便于查找比对,X射线粉末衍射定性分析法才得到日常的应用^[13,26],其间间隔了20年。在HRF数据的基础上,美国材料试验学会(ASTM)和美国X射线与电子衍射学会(美国晶体学学会的前身)的一个联合委员会把HRF的方法标准化,建立了参考标准数据的索引,并把各参考标准图的数据印成卡片集的形式。1942年第一版的ASTM粉末衍射(卡片)汇集(PDF)包括了HRF的数据并收集了在文献中发表的计1300余种化合物的数据。以后与英国物理研究所进一步合作,补充修订PDF,至1950年,扩充到将近4000余种化合物。继后,联合委员会进一步发展,成为一个国际性的合作组织(JCPDS)。至1971年,由JCPDS编辑出版的PDF已有21集超过21500种化合物。JCPDS的PDF是现在规模最大,最丰富的X射线多晶衍射参考标准数据的汇集,每年增补订正一次,截至1976年已累有26盒包括有34000余张多晶参考衍射图的数据了,并且以每年2000张的速度在扩展着^[1]。为了提高PDF数据的质量,自1950年起,联合委员会在美国NBS内的联合组负责审订集内的数据,并用一套严格的实验程序录制高质量的衍射参考标准图和数据。经该组实验测定的粉末衍射数据至1976年已累有1300余种化合物,亦已以单行集的形式成书出版(1976)^[3]。

JCPDS的PDF是每个X射线衍射分析实验室必备的基本资料,此外还有很多专题的数据或图的汇集,对于X射线衍射鉴定工作能提供很多方便。例如[4,5]。

此外每个X射线实验室都积累有自己的常见化合物的参考标准图。对于例行分析的

样品,分析者可以直接用图来进行对比,这样比使用 d 、 I 数据更为简捷。

二、JCPDS 的 PDF

现在 JCPDS 出版的 PDF 有多种形式,每物一卡,除早先的 3×5 英寸卡片的形式外,还有 4×6 英寸边编码卡,微缩集 (microfiche file),书和磁带等形式。PDF 分无机类和有机类两大部分,各分别编有几种索引。使用 PDF 的数据必须熟悉其索引。

(一) PDF 的数字索引

PDF 有两种数字索引: Hanawalt 索引和 Fink 索引。这两种数字索引都是按标准图上主要线条的 d 值编排的,但其编排原则各不相同。前者考虑到线条强度次序的比较,而后者主要注重在 d 值的比较。衍射图上线条的强度受实验因素影响极大,尤其是样品中晶粒易于择优取向的情况,因此 Fink 索引对于未知混合物图的解释较前者方便。

1. Hanawalt 索引

PDF 的无机与有机部均编有 Hanawalt 索引。Hanawalt 索引中取每一种物质标准图上最强的八条线的 d 间距值立条目,八个 d 值按其相对强度自强至弱的次序排列。每个 d 值只列出小数后二位数字,其相对强度最大取作 10,其余四舍五入后用一位整数表示,以脚标的形式标在每个 d 值的后面 (10 以 x 表示,大于 10 者以 g 表示)。在每一条目中,八个 d 值的后面是该物质的化学式继后是该物质的粉末衍射数据卡在卡片集内的编号,最后是该套数据在微缩集内的编号。例如海绿石的数据在数字索引中条目的形式为:

★ 10.1_x 2.59_x 4.53_g 3.33_g 2.40_g 1.51_g 3.63_g 3.09_g
K—Na—Al—Fe—Mg—Si—Al—O—OH 9-439 I-33-E10

在每条条目的前面,编者注有符号,用来标明该数据卡的可靠程度。条目前面标有“★”者表示该卡片数据高度可靠;若标有“O”者,表示可靠性差;标以“C”者,表示是计算的图的数据,标以“i”者是按估算的强度编索的,其可靠程度较无标志者佳,但不及标“★”者。

在 Hanawalt 索引中,全部条目先按各自第一个 d 值的大小进行分组。为了减少由于实验方法的差异引起强度的变化影响检索,实际上每种物质最强的八条线依强度顺序列出后,再把最强的三条线轮流排在首位,然后依排在首位的 d 值的大小编入索引各组内。按这种编排原则, Hanawalt 索引的条目现分为十六个大组共 45 个小组。此外,考虑到实验误差,在条目分组时已考虑到组间的重叠,按通常可能的 d 值测量误差的两倍,如果落入另一个 Hanawalt 组时,则该条亦在另一个 Hanawalt 组中出现。因此每一张图可以在索引中的三个或三个以上的 Hanawalt 小组中找到。例如前例中的海绿石的八条线的数据在数字索引中以三种顺序排列:

★ 10.1_x 2.59_x 4.53_g 3.33_g 2.40_g 1.51_g 3.63_g 3.09_g
K—Na—Al—Fe—Mg—Si—Al—O—OH 9-439 I-33-E10
★ 2.59_x 4.53_g 10.1_x 3.33_g 2.40_g 1.51_g 3.63_g 3.09_g

Hanawalt 分组方式

$d(\text{\AA})$	Hanawalt 组
≥ 10.00	一个组
9.99—8.00	一个组
7.99—6.00	每 1.00 $\text{\AA}$ 再分组
5.99—5.00	每 0.50 $\text{\AA}$ 再分组
4.99—4.60	一个组
4.59—4.30	一个组
4.29—3.90	每 0.20 $\text{\AA}$ 再分组
3.89—3.60	每 0.15 $\text{\AA}$ 再分组
3.59—3.40	每 0.10 $\text{\AA}$ 再分组
3.39—3.32	一个组
3.31—3.25	一个组
3.24—2.65	每 0.05 $\text{\AA}$ 再分组
2.64—2.02	每 0.07 $\text{\AA}$ 再分组
2.01—1.78	每 0.08 $\text{\AA}$ 再分组

K—Na—Al—Fe—Mg—Si—Al—O—OH 9-439 I-33-E10

★ 4.53, 10.1, 2.59, 3.33, 2.40, 1.51, 3.63, 3.09,

K—Na—Al—Fe—Mg—Si—Al—O—OH 9-439 I-33-E10

因此至少可以在三个 Hanawalt 小组中找到它, 实际上可以在 $\geq 10.0\text{\AA}$; $2.64-2.60\text{\AA}$; $2.59-2.55\text{\AA}$; $4.59-4.30\text{\AA}$ 四个组内找到它。个别的情况, 例如卡片 17-337 出现在六个 Hanawalt 组中。

在每个 Hanawalt 组内, 各条目按第二个 d 值自大至小的顺序排列。若第二个 d 值相同, 则先排第一个 d 值大者, 如亦相同, 则先排第三 d 值大者, 依此类推。

2. Fink 索引

Fink 索引不包括有机化合物, 也是取每种物质标准图上最强的八条线的 d 间距立条目的, 但八个 d 值系按其大小的次序排列, 而不是按其线条的相对强度来排列。Fink 索引比 Hanawalt 索引更便于使用, 特别是对于那些强度失真较大的衍射图的解释较为方便。现在新版的 Fink 索引的编排法, 还进一步溶合了 Hanawalt 索引的优点, 较之旧版既精简又更实用了。在现在的 Fink 索引中, 每种物质标准图的数据卡按下述规则立四个条目: 把八条最强线的 d 值按自大而小的顺序在一个圆圈上顺时针排列, 然后分别从其中四条最强线的 d 值开始顺时针读出八个 d 值并写成一列, 每列即为索引中的一个条目。如是可写出四个条目。在每条中用黑体印刷该最强的四个 d 值的数据, 并与 Hanawalt 索引中相仿, 每个 d 值的右下角用一个数码标明其相对强度。例如若某标准图有下列 8 条最强线, 其 d 值依递减次序如下:

$$d_1 > d_2 > d_3 > d_4 > d_5 > d_6 > d_7 > d_8$$

其中黑体字表示的是其中最强的四条线, 则在 Fink 索引中将列有以下四个条目:

$$\mathbf{d_2} \mathbf{d_3} \mathbf{d_4} \mathbf{d_5} d_6 d_7 d_8 d_1$$

$$d_3 d_4 \mathbf{d_5} \mathbf{d_6} \mathbf{d_7} d_8 d_1 d_2$$

$$d_5 d_6 \mathbf{d_7} \mathbf{d_8} d_1 \mathbf{d_2} \mathbf{d_3} d_4$$

$$\mathbf{d_7} \mathbf{d_8} d_1 \mathbf{d_2} \mathbf{d_3} \mathbf{d_4} \mathbf{d_5} d_6$$

在 Fink 索引中,全部条目按第一个 d 值的大小分组编排。从 $10.0\text{\AA}$ 以上到 $1.00\text{\AA}$ 以下范围内的 d 值划分为 45 个 Fink 组。在同一组内则按条目的第二个 d 值由大而小的顺序编排。

Fink 索引中条目的形式类似于 Hanawalt 索引。每条前面常冠有表示可靠性的标志:“★”,“○”……等,其意义各与 Hanawalt 索引中相应的符号相同。每条目中八个最强线的 d 值数据之后列有化合物的名称或矿物名称,卡片号码以及缩微卷的号码。

(二) PDF 的字母索引

PDF 的无机与有机部又均编有字母索引。按化合物名称字母顺序编排的索引称 Davey 索引。从 1972 年起, JCPDS 采用了一种新的无机物命名系统进行无机物的编索,其无机物的化学名称索引称为 Davey-KWIC* 索引,更便于使用。在化学名称索引中,每一物质的衍射数据按该物质的系统命名的字母顺序编索,每一个名称立一条目。每一条目中,化学名称之后是其化学式,继后是三条最强条的 d 值(给至小数后二位)及其相对强度(以脚标的形式标在 d 值数字的后面),该卡片在集内的编号,最后是该套数据在微缩集内的编号。此外无机物中的矿物还单编有矿物名称索引,有机物还编有化学式索引,均按字母顺序编排,和名称索引类似。

使用字母索引和查阅字典类似,很容易找到要找的物质的数据卡的编号,使用也很方便。

(三) PDF 的小集索引(常见无机化合物索引)

自 1977 年起, JCPDS 还单独编印了“常见物相”检索手册(FEP)。对于定性鉴定工作,参考的标准图谱当然是“多多益善”,但随之而来的问题是日益增加了检索的工作量。然而对于多数的工作,经常需要打交道的仅是卡片全集中的一小部分,即所谓“常见物相”的卡片。因此编缀一本“常见物相”的检索手册是十分必要的。1977 年版的“常见物相”检索手册仅包括了当时近 27000 张无机化合物卡片中的 2300 张。因此,这部索引常称之为 PDF 的小集索引或常见无机化合物索引,大大方便了日常工作。

所谓“常见物相”,该索引的编辑标准是:

1. 符合下列几条标准的化合物

- (a) 由四种以上“普通元素”组成的化合物;
- (b) 由较少种类元素组成的化合物,组成元素之一是“较少见元素”但不是“罕见元素”;
- (c) 矿物学者所称之为普见矿物者,这些化合物常含有四种以上的元素,但没有一种组成元素是属于“罕见元素”的。

* KWIC 是“Key Work in Context”的缩写。

2. “普通元素”的定义:

“普通元素”:

H, Be, B, C, N, O, F

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl

K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

Cu, Zn, Br

Mo, Ag, Cd, Sn, I

Cs, Ba, Ce, W, Au, Hg, Pb, Bi

“较少见元素”:

Li

V

Ge, As

Sr, Zr, Pd, Sb

Ta, Pt

“罕见元素”:

Ne, He

Ar

Sc

Ga, Se, Kr

Rb, Y, Nb, Tc, Ru, Rh, In, Te, Xe

La, Hf, Re, Os, Ir, Tl, Po, At, Rn

Fr, Ra, Ac

Pr—Lu

Th—Lw

3. 附加标准

(a) 该化合物在室温和大气压下是稳定的。高温型者亦应在室温下能稳定存在, 可以在 25℃ 下得到它的衍射图。

(b) 对于一系列的化合物, 例如磷酸盐系列:



等等根的普通阳离子盐有不下 100 种图, 小集中仅收入 PO_4^{3-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 两种基本形式的磷酸盐。

(c) 每种化合物只选一张图, 除非它有多种晶体形态。

(d) 可靠性差的图不选入, 除非此图是该化合物唯一的代表。

当然, 随着时间的推移, “常见”的标准是会改变的。按上述标准编缀的小集索引可使常见无机化合物的检索工作节省一半多的时间。

小集索引和全集索引一样用三种方式编排: Hanawalt 索引、Fink 索引和化学名称的字母顺序索引。

三、在最不利条件下的分析步骤：用数字索引解图

从未知物的X射线粉末图如何得到关于它的物相组成的答案？实际的步骤是十分灵活的。由于实际情况、关于样品的已知资料的多寡、工作者的经验等等千差万别，因此实际的步骤繁简各异。但是，原则是共同的：肯定某一晶态相的存在必须以它的衍射图的存在为依据。所以关于如何进行X射线衍射定性分析的实际步骤，在这里只能粗略地概述若干情况，使初接触这方法的读者可以从中得到启发。

最不利条件下的步骤。可以设想一种极端的情况，即只有未知样品的一张X射线粉末衍射图，而关于样品本身的其他资料完全没有，也没有其他实验分析手段的配合。这种情况下可以利用数字索引。下面介绍应用 Hanawalt 数字索引的解图的方法，JCPDS 推荐的一般步骤如下^[6]：

(1) 测量衍射图，得到条线条的 d 和 I 的数值（测量方法见第二章），并标出 d 测值的误差 $\pm \Delta d$ 。

(2) 如表 1 示例的格式，按 d 值自大至小的顺序把 I 、 d 的数据分别填在栏 1 和 2 中，

(3) 把 I 、 d 的数据按 I 自强至弱的顺序排列，再填在栏 3、4 中，栏 5 标出 d 值的误差。

(4) 开始用 Hanawalt 索引查找。先用栏 4 的第一个 d 值，在索引中找到其编组。然后先假定栏 4 中之第二个 d 值与第一个 d 值属于同一个晶相，于是在该编组中寻找有没有这样的条目：其第一、二个 d 值与栏 4 中的这两个 d 值相符（在误差范围之内）外，其第三个 d 值能在栏 2 中找到，且其第四个 d 值也能在栏 2 中找到，……等等。若其多数强线的 d 值在栏 2 中都能找到，则初步认为找到了一个相，记下此条目的卡片的编号，从卡片集中找出该卡，核对全部的 d 、 I 值符合的程度。如果个别的 I 值不符，可以设想存在重叠线，由继后的查找比对再核实。

若上述的查找在该编组内没有找到应有的条目，则认为栏 4 中之第一、二条线不是属于同一个晶相，于是取栏 4 中继下的一个 d 值作为第二个 d 值，重复上述的查找步骤。如此继续，直到能找到一条条目的 d 及 I 值与栏 2 的相应数据符合满意。当达到一次符合，则按该条目给出的号码找到相应的卡片，按卡片上给出的数据把栏 2 中符合的 d 值勾出，在栏 4 中划去。然后按在栏 4 中剩下的 d 值重新开始上述的查找步骤。在示例中，查找过程以 $d = 10.1$ 为第一强线而以在栏 4 中继后的 $d = 3.40$ 为第二强线开始，但未找到能符合的条目。直到以 $d = 2.587$ 为第二强线时，才得到一次满意的符合。于是确定了海绿石的存在。勾去它的线条后，以栏 4 中之第二个 d 值（ $= 3.40$ ）为第一强线，按同样方法，可以找出另一个物相，是文石。余下的线条与 α 石英完全符合。至此，全部线条得到解释，未知物的鉴定便完成了。

表 1 的示例很容易解释，因为它的 d 与 I 与 PDF 中的数据没有偏离，线条几乎没有重叠。当实验的 d 、 I 值与 PDF 中的数据有偏离时，则偏离越大，解图就越困难。此外，当 d 测值的误差 Δd 大时，在寻找各种可能的符合时，索引中可能有多条条目值得考虑。如果不同相的重要线条还有重叠，那么考虑 I 数据的符合程度时更增加额外的麻烦。结果使得图中的同一套 d 、 I 值可能有若干张卡片都似乎和它符合，不能作出物相鉴定的

表 1-1 用数字索引解未知物衍射图的表格形式示例

栏 1	2	9-439	5-0453	5-0490	3	4	5
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	海绿石	文石	α -石英	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	$\pm \Delta d$ (Å)
10	10.1	10.1 100			10	10.1	± 0.1
4	4.26			4.26 35	10	3.40	} ± 0.01
8	4.53	4.53 80			10	3.34	
2	4.35	4.35 20			10	2.587	± 0.005
1	4.12	4.12 10			8	4.53	± 0.01
4	3.63	3.63 40			7	1.977	± 0.005
10	3.40		3.396 100		6	3.33	± 0.01
10	3.34			3.343 100	6	2.396	± 0.005
6	3.33	3.33 60			6	1.511	± 0.003
5	3.27		3.273 52		5	3.27	} ± 0.01
4	3.09	3.09 40			5	2.70	
1	2.73		2.730 9		4	3.63	
5	2.70		2.700 46		4	3.09	± 0.005
1	2.67	2.67 10			4	2.372	
10	2.587	2.587 100					
3	2.481		2.481 33				
1	2.458			2.458 12			
1	2.409		2.409 14				
6	2.396	2.396 60					
4	2.372		2.372 38				
3	2.341		2.341 31				
2	2.328		2.328 16				
1	2.282			2.282 12			
2	2.263	2.263 20					
1	2.237			2.237 6			
1	2.213	2.213 10					
1	2.188		2.188 11				
2	2.154	2.154 20					
1	2.128			2.128 9			
2	2.106		2.106 23				
2B	1.99	1.994 20B					
1	1.980			1.980 6			
7	1.977		1.977 65				
3	1.882		1.822 32				
3	1.877		1.877 25				
2	1.817	1.817S		1.817 17			
2	1.814		1.814 23				
3	1.742		1.742 25				
2	1.728		1.728 15				
1	1.715	1.715 10					
1	1.672			1.672 7			
3B	1.66	1.66 30B		1.659 3			
2	1.541			1.541 15			
6	1.511	1.511 60					
1	1.495	1.495 10	1.499 4				
1	1.466		1.466 5				
		⋮	⋮	⋮			