迟广成, 伍月, 王海娇,等. X 射线荧光光谱分析技术在大理岩鉴定与分类中的应用[J]. 岩矿测试,2018,37(1):43-49. CHI Guang-cheng, WU Yue, WANG Hai-jiao, et al. Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy in Identification and Classification of Marble[J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(1):43-49. 【DOI: 10.15898/j. cnki. 11-2131/td. 201611300176】

X 射线荧光光谱分析技术在大理岩鉴定与分类中的应用

迟广成,伍月,王海娇,陈英丽,王大千(中国地质调查局沈阳地质调查中心,辽宁沈阳110032)

摘要:大理岩的鉴定与分类主要依靠岩石薄片鉴定及 X 射线衍射(XRD) 矿物半定量检测技术。工作中发现,岩石薄片鉴定技术及 XRD 矿物半定量检测技术所测得矿物组分含量很少一致,这就需要引入其他技术对岩石薄片鉴定及 XRD 矿物半定量检测结果加以验证。本文利用 X 射线荧光光谱仪(XRF) 对野外采集的32 件大理岩样品进行全岩化学成分分析,以岩石化学成分为基础,分析岩石杂质系数、镁质系数和钙质系数特征,对大理岩进行分类。结果表明:方解石大理岩、白云石大理岩、菱镁矿大理岩的镁质系数值分别为0.01~0.13、0.40~0.46、0.97~0.98,钙质系数值分别为0.78~0.84、0.30~0.49和0.01~0.02,不同类型大理岩的钙质系数和镁质系数明显不同,可以作为划分大理岩类型的主要依据。当岩石中 $SiO_2 + Al_2O_3$ 含量大于35%(杂质系数大于为1.20),不能定为大理岩,只有岩石中 $SiO_2 + Al_2O_3$ 含量小于30%(杂质系数小于1.00)时,可定为大理岩。杂质系数、镁质系数和钙质系数的应用,能够校正岩石薄片鉴定法及 XRD 矿物半定量法矿物含量检测不一致的问题,使大理岩分类定名更加准确。

关键词:大理岩; X 射线荧光光谱法; 矿物鉴定; 杂质系数; 镁质系数; 钙质系数

中图分类号: 0657.31; P588.313 文献标识码: A

大理岩是重要的变质岩类,它是由石灰岩、白云 岩等碳酸盐岩类经变质作用后形成,一般为粒状变 晶结构、块状构造,大理岩类碳酸盐矿物含量占 50%以上,常含有各种钙镁硅酸盐及铝硅酸盐矿物。 大理岩的准确鉴定能够对原岩古环境[1]、古岩相恢 复[2]、大理岩形成的温压条件和矿床评价提供帮 助[3]。到目前为止,大理岩岩石定名主要以野外观 察和岩石薄片鉴定为主要技术手段,随着 X 射线粉 晶衍射(XRD)矿物半定量分析技术的快速发展^[4], 具备条件的技术人员利用 XRD 矿物半定量分析技 术对岩石薄片鉴定结果加以校正[5],解决了细小粒 片状杂质矿物鉴定[6]以及方解石、白云石、菱镁矿、 菱铁矿和菱锰矿在显微镜下难以区分的问题,但由 于岩石薄片鉴定技术和 XRD 矿物半定量分析技术 的局限性,如矿物组分定量不准确,仍然需要依靠其 他方法对岩石薄片法和 XRD 矿物半定量法鉴定结 果加以验证。

本项目组在辽宁省本溪、凤城、岫岩、海城等变 质岩发育地区的江还山组、杨树沟组、王家沟组、华 子峪组、汤家沟组、高家峪组地层采集大理岩样品 32 件,首先通过岩石薄片鉴定岩石结构构造和矿物 组分,并利用 XRD 矿物半定量分析技术区分方解 石、白云石、菱镁矿以及大理岩中细小的长石、石英、 蒙脱石、绿泥石、云母和滑石等矿物成分,综合两种 鉴定方法的测试结果,对32件大理岩样品进行种类 划分。在工作中发现,XRD 技术虽然能确定岩石中 矿物成分种类,但所测试矿物含量与岩石薄片鉴定 结果往往不一致,有时差别很大,究竟哪种方法检出 的矿物含量更接近于客观存在? 本文利用 X 射线 荧光光谱仪(XRF)分析了32件岩石样品中的主量 化学成分[7],根据不同岩石样品中主量化学成分的 含量,核对岩石薄片鉴定技术和 XRD 技术所测定的 矿物含量,并建立大理岩化学成分的杂质系数、镁质 系数和钙质系数,利用不同种类大理岩与化学成分

收稿日期: 2016-11-30; 修回日期: 2017-09-07; 接受日期: 2017-12-20

基金项目: 国土资源部"变质岩岩石矿物鉴定检测技术方法研究"课题(201011029-3)

作者简介: 迟广成,教授级高级工程师,从事岩矿测试工作。E-mail: chiguangcheng@126.com。

的内在联系,与岩石薄片鉴定技术和 XRD 技术所测定的矿物含量进行比对,对大理岩进行综合分类,使大理岩岩石分类更加准确。本研究通过 XRF 分析技术与其他岩矿测试技术进一步结合,为地质调查科研提供了更加可靠的技术支撑。

1 实验部分

1.1 测量仪器及实验条件

AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),其工作条件为:4.0 kW 功率,薄铍窗($75 \mu m$),超尖锐端窗铑靶 X 光管,SuperQ 3.0 分析软件。

高频熔样机(成都贵恒科技有限公司生产): 设定900~1150℃区间内各段温度与时间^[8]。

1.2 样品制备

将 0.5000 g 样品与 5.0000 g 混合熔剂(四硼酸锂:硼酸锂:氟化锂=70:20:10)^[9],混合于合金坩埚(95%铂金+黄金 5%)中,置于熔样机上自动熔融 6~7 min 后,冷却形成符合上机测定形状与大小尺寸的玻璃片样品,待 X 射线荧光光谱仪测定。

1.3 样品测试

选择 $40 \sim 50$ 个碳酸盐系列国家一级标准样品 $^{[10]}$,根据标准样品浓度给出(或人为设定)的浓度,使用 X 射线荧光光谱仪分析软件,自动计算出理论 α 系数,再根据已知标准样品的荧光强度、浓度和 α 系数,利用软件自动计算出碳酸盐系列曲线参数,用于测量分析碳酸盐样品,计算出相应样品浓度,获得元素的 X 射线荧光光谱强度测量值 $^{[11]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 大理岩化学成分特征

在给定的设备及实验条件下,利用 X 射线荧光光谱仪对 32 件大理岩样品进行检测,32 件岩石样品中主要氧化物含量(见表 1)分析结果显示: MgO含量在 0.61% ~ 35.15%, CaO含量在 0.74% ~ 48.97%, Al₂O₃含量在 0.28% ~ 14.47%, SiO₂含量在 4.99% ~ 49.80%, K_2 O含量在 0.05% ~ 4.71%, Na_2 O含量在 0.01% ~ 1.48%, TFe_2O_3 含量在 0.12% ~ 2.86%, 烧失量(LOI)在 24.26% ~ 46.45%, P_2O_5 含量在 0.015% ~ 0.19%, TiO_2 含量在 0.021% ~ 0.21%, TiO_2 0、 TiO_2 0、 TiO_2 1% ~ TiO_2 1%, TiO_2 1% TiO_2 1% TiO_2 1% TiO_2 1% TiO_2 2% TiO_2 3 TiO_2 3 TiO_2 4% TiO_2 5 TiO_2 5 TiO_2 6 TiO_2 6 TiO_2 7 TiO_2 7 TiO_2 8 TiO_2 9 TiO_2

综合岩石薄片鉴定和 XRD 矿物半定量分析结果,把32 件样品划分为方解石大理岩、白云石大理

岩、菱镁矿大理岩和钙质粉砂岩四类岩石,发现不同类型岩石中主要化学成分含量差异较大。

表 1 X 射线荧光光谱仪分析大理岩化学成分含量

Table 1 Analytical results of chemical components in marble samples by XRF

持日				,							
b26	样品	含量(%)									
b27 0.06 2.85 0.38 6.67 0.024 <0.05 45.55 0.023 <0.005 0.22 b28 0.06 1.19 0.28 4.99 0.021 <0.05 48.87 0.021 <0.005 0.14 b31 0.09 0.61 0.62 5.32 0.017 <0.05 48.82 0.030 <0.005 0.12 b32 0.05 3.67 0.74 7.87 0.029 <0.05 44.57 0.038 0.010 0.53 b33 <0.01 19.74 0.53 9.27 0.027 0.16 26.04 0.048 0.012 0.63 b44 0.03 18.81 1.55 9.77 0.030 0.80 25.35 0.079 0.015 0.71 b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.46 25.65 0.064 0.01 10.041 0.004 0.01 10.041 0.006 <td< th=""><th>编号</th><th>Na₂O</th><th>MgO</th><th>Al_2O_3</th><th>SiO_2</th><th>P₂O₅</th><th>K₂O</th><th>CaO</th><th>TiO₂</th><th>MnO</th><th>TFe₂O₃</th></td<>	编号	Na ₂ O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	TFe ₂ O ₃
b28 0.06 1.19 0.28 4.99 0.021 <0.05	b26	0.10	1.34	0.71	6.71	0.023	< 0.05	47. 19	0.028	< 0.005	5 0. 20
b31 0.09 0.61 0.62 5.32 0.017 <0.05 48.82 0.030 <0.005 0.12 b32 0.05 3.67 0.74 7.87 0.029 <0.05 44.57 0.038 0.010 0.50 b33 <0.01 19.74 0.53 9.27 0.027 0.16 26.04 0.048 0.012 0.63 b34 0.03 18.91 1.55 9.77 0.030 0.80 25.35 0.079 0.015 0.71 b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.69 b40 <0.01 19.83 2.34 14.88 0.037 0.97 23.42 0.110 0.034 1.23 b43 1.48 8.90 6.16 33.64 0.063 0.86 22.19 0.280 0.008 1.34 b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96	b27	0.06	2.85	0.38	6.67	0.024	< 0.05	45.55	0.023	< 0.005	5 0. 22
b32 0.05 3.67 0.74 7.87 0.029 <0.05 44.57 0.038 0.010 0.50 b33 <0.01 19.74 0.53 9.27 0.027 0.16 26.04 0.048 0.012 0.63 b34 0.03 18.91 1.55 9.77 0.030 0.80 25.35 0.079 0.015 0.71 b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.69 b40 <0.01 19.83 2.34 14.88 0.037 0.97 23.42 0.110 0.034 1.23 b43 1.48 8.90 6.16 33.64 0.063 0.86 22.19 0.280 0.008 1.34 b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96 0.041 0.006 0.43 b46 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70	b28	0.06	1.19	0.28	4.99	0.021	< 0.05	48.97	0.021	< 0.005	5 0.14
b33 <0.01 19.74 0.53 9.27 0.027 0.16 26.04 0.048 0.012 0.63 b34 0.03 18.91 1.55 9.77 0.030 0.80 25.35 0.079 0.015 0.71 b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.69 b40 <0.01 19.83 2.34 14.88 0.037 0.97 23.42 0.110 0.034 1.23 b43 1.48 8.90 6.16 33.64 0.063 0.86 22.19 0.280 0.008 1.34 b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96 0.041 0.006 0.43 b46 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01 33.18 0.49 19.63 0.053 <0.05 0.97 0.170 <	b31	0.09	0.61	0.62	5.32	0.017	< 0.05	48.82	0.030	< 0.005	5 0.12
b34 0.03 18.91 1.55 9.77 0.030 0.80 25.35 0.079 0.015 0.71 b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.69 b40 <0.01 19.83 2.34 14.88 0.037 0.97 23.42 0.110 0.034 1.23 b43 1.48 8.90 6.16 33.64 0.063 0.86 22.19 0.280 0.008 1.34 b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96 0.041 0.006 0.43 b46 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01 33.18 0.49 19.63 0.053 <0.05 0.97 0.170 <0.005 0.92 P79 <0.01 33.08 2.03 18.60 0.190 0.05 0.97 <th>b32</th> <th>0.05</th> <th>3.67</th> <th>0.74</th> <th>7.87</th> <th>0.029</th> <th>< 0.05</th> <th>44.57</th> <th>0.038</th> <th>0.010</th> <th>0.50</th>	b32	0.05	3.67	0.74	7.87	0.029	< 0.05	44.57	0.038	0.010	0.50
b35 0.01 18.87 0.95 9.06 0.031 0.46 25.65 0.064 0.013 0.69 b40 <0.01	b33	< 0.01	19.74	0.53	9.27	0.027	0.16	26.04	0.048	0.012	0.63
b40 < 0.01	b34	0.03	18.91	1.55	9.77	0.030	0.80	25.35	0.079	0.015	0.71
b43 1.48 8.90 6.16 33.64 0.063 0.86 22.19 0.280 0.008 1.34 b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96 0.041 0.006 0.43 b46 0.01 18.93 0.47 8.88 0.025 0.34 26.54 0.042 0.023 0.61 b47 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01 33.18 0.49 19.63 0.053 <0.05 0.74 0.080 <0.005 0.92 P79 <0.01 35.15 1.63 14.37 0.150 <0.05 0.97 0.170 <0.005 0.65 P80 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.74 0.070 <0.005 0.90 P94 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.	b35	0.01	18.87	0.95	9.06	0.031	0.46	25.65	0.064	0.013	0.69
b45 0.06 3.17 0.77 8.65 0.038 0.35 44.96 0.041 0.006 0.43 b46 0.01 18.93 0.47 8.88 0.025 0.34 26.54 0.042 0.023 0.61 b47 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01	b40	< 0.01	19.83	2.34	14.88	0.037	0.97	23.42	0.110	0.034	1.23
b46 0.01 18.93 0.47 8.88 0.025 0.34 26.54 0.042 0.023 0.61 b47 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01 33.18 0.49 19.63 0.053 <0.05 0.74 0.080 <0.005 0.92 P79 <0.01 35.15 1.63 14.37 0.150 <0.05 0.97 0.170 <0.005 0.65 P80 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.74 0.070 <0.005 0.90 P94 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.74 0.070 <0.005 1.90 P94 <0.65 7.50 7.50 45.43 0.094 1.81 15.13 0.340 <0.005 2.86 P95 0.65 7.50 7.50 45.43 0.094 1.81 <td< th=""><th>b43</th><th>1.48</th><th>8.90</th><th>6.16</th><th>33.64</th><th>0.063</th><th>0.86</th><th>22.19</th><th>0.280</th><th>0.008</th><th>1.34</th></td<>	b43	1.48	8.90	6.16	33.64	0.063	0.86	22.19	0.280	0.008	1.34
b47 0.01 18.93 0.64 7.97 0.021 0.55 26.70 0.053 0.013 0.59 P77 <0.01 33.18 0.49 19.63 0.053 <0.05 0.74 0.080 <0.005 0.92 P79 <0.01 35.15 1.63 14.37 0.150 <0.05 0.97 0.170 <0.005 0.65 P80 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.74 0.070 <0.005 1.90 P94 <0.01 18.47 1.29 10.31 0.061 0.32 24.74 0.070 <0.005 1.90 P95 0.65 7.50 7.20 45.43 0.094 1.81 15.13 0.340 <0.005 2.86 P96 0.47 4.88 3.49 26.29 0.085 0.68 32.36 0.180 <0.005 1.20 P139 0.15 3.72 1.10 9.03 0.068 0.34 <td< th=""><th>b45</th><th>0.06</th><th>3.17</th><th>0.77</th><th>8.65</th><th>0.038</th><th>0.35</th><th>44.96</th><th>0.041</th><th>0.006</th><th>0.43</th></td<>	b45	0.06	3.17	0.77	8.65	0.038	0.35	44.96	0.041	0.006	0.43
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	b46	0.01	18.93	0.47	8.88	0.025	0.34	26.54	0.042	0.023	0.61
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	b47	0.01	18.93	0.64	7.97	0.021	0.55	26.70	0.053	0.013	0.59
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P77	< 0.01	33.18	0.49	19.63	0.053	< 0.05	0.74	0.080	< 0.005	5 0.92
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P79	< 0.01	35.15	1.63	14.37	0.150	< 0.05	0.97	0.170	< 0.005	0.65
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P80	< 0.01	33.08	2.03	18.60	0.190	0.05	0.99	0.210	< 0.005	5 0.90
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P94	< 0.01	18.47	1.29	10.31	0.061	0.32	24.74	0.070	< 0.005	5 1.10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P95	0.65	7.50	7.20	45.43	0.094	1.81	15.13	0.340	< 0.005	5 2.86
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P96	0.47	4.88	3.49	26.29	0.085	0.68	32.36	0.180	< 0.005	5 1.20
$\begin{array}{c} \text{P141} & < 0.01 \ 5.30 \ \ 4.72 \ \ 32.90 \ \ 0.120 \ \ 1.54 \ \ 25.54 \ \ 0.170 < 0.005 \ 1.69 \\ \text{P142} & < 0.01 \ 5.33 \ \ 1.28 \ \ 10.73 \ \ 0.084 \ \ 0.49 \ \ 40.91 \ \ 0.058 < 0.005 \ 0.41 \\ \text{P144} & < 0.01 \ 5.51 \ \ 2.85 \ \ 16.34 \ \ 0.045 \ \ 1.07 \ \ 36.23 \ \ 0.100 < 0.005 \ 0.85 \\ \text{P152} & < 0.01 \ 5.72 \ \ 14.47 \ \ 49.80 \ \ 0.120 \ \ 4.71 \ \ \ 7.45 \ \ \ 0.590 < 0.005 \ 0.63 \\ \text{P153} & < 0.01 \ \ 9.13 \ \ \ 9.77 \ \ 42.17 \ \ \ 0.057 \ \ 3.54 \ \ \ 12.15 \ \ \ 0.390 < 0.005 \ 0.99 \\ \text{P154} & < 0.01 \ \ 14.36 \ \ 3.85 \ \ \ 26.48 \ \ 0.057 \ \ \ \ \ 2.27 \ \ \ 19.10 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	P139	0.15	3.72	1.10	9.03	0.068	0.34	43.53	0.046	< 0.005	5 0.30
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	P140	0.27	2.45	2.97	21.25	0.140	1.48	37.12	0.130	< 0.005	5 1.07
P144 < 0.01 5.51	P141	< 0.01	5.30	4.72	32.90	0.120	1.54	25.54	0.170	< 0.005	5 1.69
P152 < 0.01 5.72 14.47 49.80 0.120 4.71 7.45 0.590 < 0.005 0.63 P153 < 0.01 9.13 9.77 42.17 0.057 3.54 12.15 0.390 < 0.005 0.99 P154 < 0.01 14.36 3.85 26.48 0.057 2.27 19.10 0.160 < 0.005 1.39 P155 < 0.01 15.17 3.29 17.70 0.034 1.04 22.50 0.140 < 0.005 1.16 P156 < 0.01 17.27 3.79 20.68 0.045 0.53 20.19 0.160 < 0.005 1.15 P196 < 0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 < 0.05 24.06 0.045 < 0.045 < 0.05 0.49 P197 < 0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 < 0.05 24.75 0.047 < 0.005 0.79	P142	< 0.01	5.33	1.28	10.73	0.084	0.49	40.91	0.058	< 0.005	5 0.41
P153 < 0.01 9.13 9.77 42.17 0.057 3.54 12.15 0.390 < 0.005 0.99 P154 < 0.01 14.36 3.85 26.48 0.057 2.27 19.10 0.160 < 0.005 1.39 P155 < 0.01 15.17 3.29 17.70 0.034 1.04 22.50 0.140 < 0.005 1.16 P156 < 0.01 17.27 3.79 20.68 0.045 0.53 20.19 0.160 < 0.005 1.15 P196 < 0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 < 0.05 24.06 0.045 < 0.045 < 0.05 0.49 P197 < 0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 < 0.05 24.75 0.047 < 0.005 0.79	P144	< 0.01	5.51	2.85	16.34	0.045	1.07	36.23	0.100	< 0.005	0.85
P154 < 0.01 14.36 3.85 26.48 0.057 2.27 19.10 0.160 < 0.005 1.39 P155 < 0.01 15.17 3.29 17.70 0.034 1.04 22.50 0.140 < 0.005 1.16 P156 < 0.01 17.27 3.79 20.68 0.045 0.53 20.19 0.160 < 0.005 1.15 P196 < 0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 < 0.05 24.06 0.045 < 0.050 0.49 P197 < 0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 < 0.05 24.75 0.047 < 0.005 0.79	P152	< 0.01	5.72	14.47	49.80	0.120	4.71	7.45	0.590	< 0.005	0.63
P155 <0.01 15.17 3.29 17.70 0.034 1.04 22.50 0.140 <0.005 1.16 P156 <0.01 17.27 3.79 20.68 0.045 0.53 20.19 0.160 <0.005 1.15 P196 <0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 <0.05 24.06 0.045 <0.005 0.49 P197 <0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 <0.05 24.75 0.047 <0.005 0.79	P153	< 0.01	9.13	9.77	42.17	0.057	3.54	12.15	0.390	< 0.005	0.99
P156 <0.01 17.27 3.79 20.68 0.045 0.53 20.19 0.160 <0.005 1.15 P196 <0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 <0.05 24.06 0.045 <0.005 0.49 P197 <0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 <0.05 24.75 0.047 <0.005 0.79	P154			3.85	26.48	0.057	2.27				
P196 <0.01 19.64 0.79 11.71 0.023 <0.05 24.06 0.045 <0.005 0.49 P197 <0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 <0.05 24.75 0.047 <0.005 0.79	P155	< 0.01	15.17	3.29	17.70	0.034	1.04	22.50	0.140	< 0.005	5 1.16
P197 <0.01 19.71 1.08 11.61 0.016 <0.05 24.75 0.047 <0.005 0.79	P156	< 0.01	17.27	3.79	20.68	0.045	0.53	20.19	0.160	< 0.005	5 1.15
	P196	< 0.01	19.64								
P198 < 0. 01 19. 93 0. 84 9. 40 0. 021 < 0. 05 24. 85 0. 043 < 0. 005 0. 71	P197	< 0.01	19.71	1.08	11.61	0.016	< 0.05	24.75	0.047	< 0.005	0.79
	P198	< 0.01	19.93	0.84	9.40	0.021	< 0.05	24.85	0.043	< 0.005	5 0.71

注:检测单位为沈阳地质调查中心实验室。

2.1.1 方解石大理岩主量元素特征

综合岩石薄片鉴定和 XRD 矿物半定量分析结果,把方解石大理岩类细分为方解石大理岩、含白云石方解石大理岩、含绿泥石方解石大理岩、白云石长英质方解石大理岩、白云石云母方解石大理岩、云母白云石长英质方解石大理岩、含石英白云质大理岩、云英白云质大理岩 8 种不同岩石类型(表 2)。方解石大理岩主要氧化物含量(表 1)为: MgO(0.61%~5.51%), Al₂ O₃ (0.28 ~ 2.97%), SiO₂ (4.99%~21.52%), $K_2O(0.05\%~1.48\%)$, CaO(36.23%~48.97%), TFe₂ O₃ (0.12%~1.07%), LOI为32.87%~43.79%。

表 2 大理岩 32 件岩石薄片定名与 X 射线粉晶衍射分析定名对比

Table 2 A comparison of 32 marble named by slice identification and X-ray powder diffraction analysis

样品编号	岩石薄片定名	岩石薄片 + XRD 定名	样品编号	岩石薄片定名	岩石薄片 + XRD 定名
b26	大理岩	大理岩	P94	含石英白云石大理岩	含石英白云石大理岩
b27	大理岩	含白云石大理岩	P95	云英质白云石大理岩	钙质粉砂岩
b28	大理岩	大理岩	P96	云英质大理岩	粉砂质方解石大理岩
b31	大理岩	大理岩	P139	含石英大理岩	含白云石云母大理岩
b32	大理岩	含绿泥石大理岩	P140	硅砂泥质大理岩	含云母白云石粉砂大理岩
b33	白云石大理岩	白云石大理岩	P141	石英大理岩	钙质粉砂岩
b34	白云石大理岩	含云白云石大理岩	P142	大理岩	含石英白云石质大理岩
b35	白云石大理岩	含云白云石大理岩	P144	含石英大理岩	云英白云石质大理岩
b40	含云母白云石大理岩	方解滑云白云石大理岩	P152	云英质白云石大理岩	绿泥钙质粉砂岩
b43	长英质大理岩	钙质粉砂岩	P153	云英质白云石大理岩	绿泥钙质粉砂岩
b45	大理岩	大理岩	P154	云英质白云石大理岩	云母长英质白云石大理岩
b46	白云石大理岩	滑石白云石大理岩	P155	云英质白云石大理岩	云英白云石大理岩
b47	白云石大理岩	云滑方解白云石大理岩	P156	绿泥石英白云石大理岩	绿泥云英白云石大理岩
P77	菱镁矿大理岩	滑石菱镁矿大理岩	P196	石英白云石大理岩	含滑石石英白云石大理岩
P79	白云石大理岩	菱镁矿大理岩	P197	含绿泥石英白云石大理岩	含石英白云石大理岩
P80	白云石大理岩	绿泥滑石菱镁大理岩	P198	含石英白云石大理岩	含石英白云石大理岩

2.1.2 白云石大理岩主量元素特征

白云石大理岩类包括白云石大理岩、含云母白云石大理岩、含石英白云石大理岩、方解云滑白云石大理岩、云母长英质白云石大理岩、云英白云石大理岩、绿泥云英白云石大理岩、滑石白云石大理岩 8 种不同岩石类型(表 2)。白云石大理岩主要氧化物含量(表 1)为: MgO (14. 36% ~ 19. 93%), Al₂ O₃ (0.53% ~ 3. 85%), SiO₂ (7. 97% ~ 26. 48%), K₂ O (0.05% ~ 2. 27%), CaO (19. 10% ~ 26. 70%), TFe₂O₃ (0. 59% ~ 1. 23%), LOI 为 32. 31% ~ 43. 79%。

2.1.3 菱镁矿大理岩主量元素特征

菱镁矿大理岩类包括滑石菱镁矿大理岩、菱镁矿大理岩、含绿泥滑石菱镁矿大理岩 3 种不同岩石类型(表 2)。菱镁矿大理岩中的主要氧化物含量(表 1)为: $MgO(33.08\% \sim 35.15\%)$, $Al_2O_3(0.49\% \sim 2.03\%)$, SiO_2 (14.37% ~ 19.63%), K_2 O ($\leq 0.05\%$), CaO (0.74% ~ 0.99%), TFe_2 O_3 (0.65% ~ 0.92%), LOI 为 43.83% ~ 46.45%。

2.1.4 钙质粉砂岩主量元素特征

钙质粉砂岩类包括钙质粉砂岩和绿泥钙质粉砂岩 2 种不同岩石类型(表 2),主要氧化物含量(表 1)为: MgO(5.30% ~ 9.13%), Al₂O₃(4.72% ~ 14.47%), SiO₂(32.90% ~ 49.80%), K₂O(0.86% ~ 4.71%), CaO(7.45% ~ 25.54%), TFe₂O₃(0.63% ~ 2.86%), LOI为(15.93% ~ 27.23%)。

2.2 大理岩化学成分指示意义

大理岩岩石薄片鉴定工作由沈阳地质调查中心实验室完成,使用的仪器为 AXIO 偏反光显微镜(德国卡尔·蔡司公司生产),测量条件为:ICCS 光学系统,物镜:1.25 X、2.5 X、5X、10X、20X、40X、63X,目镜:10X;在正交偏光系统下采集方解石大理岩、白云石大理岩、菱镁矿大理岩和绿泥钙质粉砂岩的显微照片如图 1 所示。32 件岩石样品化学成分统计显示:方解石大理岩中 MgO 和 CaO 含量分别为0.61%~5.51%和36.23%~48.97%,白云石大理岩中 MgO和 CaO 含量分别为14.36%~19.93%和19.10%~26.70%,菱镁矿大理岩中 MgO和 CaO 含量分别为33.08%~35.15%和0.74%~0.99%。可见,不同种类的大理岩化学成分中 MgO和 CaO 含量差异十分明显,MgO和 CaO 含量可作为大理岩种类划分依据之一(见表1和表2)。

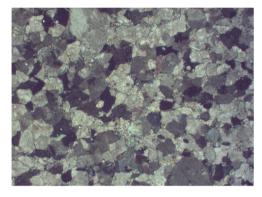
2.2.1 大理岩的杂质系数特征

根据大理岩的杂质系数 = $(SiO_2 + Al_2 O_3)/(MgO + CaO)$ 公式计算结果(表 3)显示:方解石大理岩的杂质系数值为 $0.11 \sim 0.61$;白云石大理岩的杂质系数值为 $0.19 \sim 0.91$;菱镁矿大理岩的杂质系数值为 $0.44 \sim 0.61$ 。与大理岩岩石薄片鉴定结果进行比对,发现大理岩中杂质系数大小只与岩石中硅酸盐矿物含量多少有关,岩石的杂质系数与 $SiO_2 + Al_2 O_3$ 含量仅对判断岩石是否属于大理岩有帮助,当岩石中 $SiO_2 + Al_2 O_3$ 含量大于 35% (杂质系数大于 1.20)时,不能定为大理岩(如 b43、P95、P141、

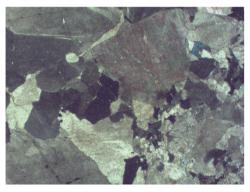
(a) 方解石大理岩



(b) 白云石大理岩



(c) 菱镁矿大理岩



(d) 绿泥钙质粉砂岩



图1 (a)方解石、(b)白云石、(b)菱镁矿和(d)绿泥钙质 粉砂岩的显微照片

Fig. 1 Micrographs of (a) calcit, (b) dolomite, (c) magnesite and (d) green clay calcium siltstone

P152 和 P153 号样品),只有当岩石中 $SiO_2 + Al_2O_3$ 含量小于 30% (杂质系数小于 1.00)时,可定为大理岩;岩石的杂质系数对划分大理岩岩石类型帮助不大。

结合大理岩岩石薄片鉴定结果和 XRD 半定量矿物成分分析结果(表2),推断 b43、P95、P141 号样品为钙质粉砂岩,P96 号样为粉砂质方解石大理岩,P152 号和 P153 号样品为绿泥钙质粉砂岩(图 1d)。

2.2.2 大理岩的镁质系数特征

根据大理岩的镁质系数 = MgO/(CaO + MgO) 公式计算结果(表3)显示:方解石大理岩的镁质系 数值为0.01~0.13;白云石大理岩的镁质系数值为 0.40~0.46;菱镁矿大理岩的镁质系数值为0.97~ 0.98。不同种类大理岩的镁质系数明显不同,镁质 系数可作为大理岩种类划分的重要依据。

表 3 大理岩化学成分指数特征

Table 3 Index characteristics of chemical compositions in marble

Table 3	Index characteristics of chemical compositions in marble								
样品	CaO + MgO	$SiO_2 + Al_2O_3$	$\mathrm{SiO}_2 + \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 +$	杂质	镁质	钙质			
编号	0.	2 2 3	CaO + MgO	系数	系数	系数			
b26	48.53	7.42	55.95	0.15	0.03	0.84			
b27	48.40	7.05	55.45	0.15	0.06	0.82			
b28	50.16	5.27	55.43	0.11	0.02	0.88			
b31	49.43	5.94	55.37	0.12	0.01	0.88			
b32	48.24	8.61	56.85	0.18	0.08	0.78			
b33	45.78	9.80	55.58	0.21	0.43	0.47			
b34	44. 26	11.32	55.58	0.26	0.43	0.46			
b35	44.52	10.01	54.53	0.22	0.42	0.47			
b40	43.25	17.22	60.47	0.40	0.46	0.39			
b43	31.09	39.80	70.89	1.28	0.29	0.31			
b45	48.13	9.42	57.55	0.20	0.07	0.78			
b46	45.47	9.35	54.82	0.21	0.42	0.48			
b47	45.63	8.61	54.24	0.19	0.41	0.49			
P77	33.92	20.12	54.04	0.59	0.98	0.01			
P79	36.12	16.00	52.12	0.44	0.97	0.02			
P80	34.07	20.63	54.70	0.61	0.97	0.02			
P94	43.21	11.60	54.81	0.27	0.43	0.45			
P95	22.63	52.63	75.26	2.33	0.33	0.20			
P96	37.24	29.78	67.02	0.80	0.13	0.48			
P139	47.25	10.13	57.38	0.21	0.08	0.76			
P140	39.57	24.22	63.79	0.61	0.06	0.58			
P141	30.84	37.62	68.46	1.22	0.17	0.37			
P142	46.24	12.01	58.25	0.26	0.12	0.70			
P144	41.74	19. 19	60.93	0.46	0.13	0.59			
P152	13.17	64.27	77.44	4.88	0.43	0.10			
P153	21.28	51.94	73.22	2.44	0.43	0.17			
P154	33.46	30.33	63.79	0.91	0.43	0.30			
P155	37.67	20.99	58.66	0.56	0.40	0.38			
P156	37.46	24.47	61.93	0.65	0.46	0.33			
P196	43.70	12.50	56.20	0.29	0.45	0.43			
P197	44.46	12.69	57. 15	0.29	0.44	0.43			
P198	44.78	10.24	55.02	0.23	0.45	0.45			

2.2.3 大理岩的钙质系数特征

根据大理岩的钙质系数 = $CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + CaO + MgO)$ 计算结果(表 3)显示:方解石大理岩的钙质系数值为 0.78 ~ 0.84;白云石大理岩的钙质系数值为 0.00 ~ 0.49;菱镁矿大理岩的钙质系数值为 0.01 ~ 0.02。不同种类大理岩的钙质系数明显不同,钙质系数同样可以作为大理岩种类划分的重要依据。

2.2.4 大理岩化学成分综合系数特征

根据以上数据分析,本文研究认为,当岩石中 $SiO_2 + Al_2O_3$ 含量大于 35% (杂质系数大于 1.20) 时,不能定为大理岩,当岩石中 $SiO_2 + Al_2O_3$ 含量小于 30% (杂质系数小于 1.00 时)可以定为大理岩。并可以用岩石中的镁质系数和钙质系数来划分大理岩岩石类型:方解石大理岩的镁质系数为 $0.01 \sim 0.13$,钙质系数为 $0.78 \sim 0.84$;白云石大理岩的镁质系数为 $0.40 \sim 0.46$,钙质系数为 $0.30 \sim 0.49$;菱镁矿大理岩的镁质系数为 $0.97 \sim 0.98$,钙质系数为 $0.01 \sim 0.02$ 。

3 结论

利用 XRF 法对不同类型大理岩化学成分进行 分析,结合大理岩的岩石薄片鉴定法和 XRD 矿物半 定量分析法鉴定结果,以岩石化学成分为基础建立 了大理岩的钙质系数、镁质系数和杂质系数。分析 表明:不同种类大理岩的镁质系数和钙质系数明显 不同,根据大理岩的钙质系数和镁质系数的大小能 够有效划分方解石大理岩、白云石大理岩和菱镁矿 大理岩的岩石类型。研究发现, 当岩石中 SiO, + Al₂O₃含量大于 35%,即岩石中的杂质系数大于 1.20时,该岩石不能定名为大理岩,只有岩石中SiO。 + Al₂O₃含量小于 30% (杂质系数小于 1.00)时,可 定为大理岩。实验证明,大理岩的鉴定不能仅仅限 于岩石薄片鉴定和 XRD 矿物半定量分析两种方法, XRF 化学成分分析可以作为划分大理岩岩石类型 的重要技术支撑,该项技术的应用有效地解决了岩 石薄片鉴定技术和 XRD 矿物半定量分析技术矿物 组分定量不一致的问题。

根据大理岩的钙质系数和镁质系数的大小划分方解石大理岩、白云石大理岩的结论,对于划分沉积岩中的石灰岩和白云岩同样适用^[7]。本次研究没对大理岩中微量元素和稀土元素含量进行分析,无法对大理岩形成环境进行评价^[12-13],但利用岩石的化学成分特征来确定同一岩石种类中不同岩石类型还是值得借鉴的。

4 参考文献

- [1] 汤艳,张云鹏,齐先茂,等. 很低级变质作用研究及其 在沉积盆地中的应用[J]. 岩石矿物学杂志,2015,34 (3);353-364.
 - Tang Y, Zhang Y P, Qi X M, et al. A study of the very low-grade metamorphism and its application to the sedimentary basin [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2015,34(3):353-364.
- [2] 刘昌伟,胡煜昭,任涛,等. 塔里木盆地西缘阿克苏群变质岩岩相学特征与原岩恢复[J]. 矿物学报,2017,37(5):617-624.
 - Liu C W, Hu Y Z, Ren T, et al. Study on the petrographic features and protoliths reconstruction of Akesu group metamorphic rocks from the Northwestern Margin of Tarim Basin, the Xinjiang Uygur Autonomous Region, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37 (5): 617-624.
- [3] 和志鹏,刘继顺,康亚龙.新疆塔什库尔干岩群变质岩原岩及产出构造环境研究[J].矿物学报,2017,37(3);314-320.
 - He Z P, Liu J S, Tang Y L. Research on protolith and tectonic setting of tashenkuergan group metamorphic rocks in Tatulugou area, Xinjiang Autonomous Region, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37(3):314–320.
- [4] 唐梦奇,罗明贵,韦彦强,等. 铜冶炼炉渣的 X 射线衍射 Rietveld 全谱图拟合物相定量分析[J]. 冶金分析, 2016,36(11):11-16.
 - Tang M Q, Luo M G, Wei Y Q, et al. Quantitative analysis of phases in copper smelting slag by Rietveld full spectrum fitting of X-ray diffraction [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(11):11-16.
- [5] 严俊,刘晓波,王巨安,等.应用 FTIR XRD XRF 分析测试技术研究新型仿制绿松石的矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2015,34(5):544 - 549.
 - Yan J, Liu X B, Wang J A, et al. Determination of mineral compositions of new kinds of imitated turquoise by FTIR-XRD-XRF [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015,34(5):544-549.
- [6] 张志丹,罗香丽,王继红,等. 吉林省主要土壤胶散复合体粘土矿物 XRD 物相研究[J]. 矿物学报,2016,36(1);97-102.
 - Zhang Z D, Luo X L, Wang J H, et al. Research on XRD phase for clay minerals in organo-mineral complex of major soil from Jilin Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(1):97 102.

- [7] 乔蓉,郭钢. X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J]. 冶金分析,2014,34(1);75-78.
 - Qiao R, Guo G. Determination of calcium oxide, magnesium oxide and silicon dioxide in dolomite and limestone by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(1):75 78.
- [8] 曲月华,王翠艳,王一凌,等. 熔融制样-X 射线荧光 光谱法测定石灰石中 5 种组分[J]. 冶金分析,2013, 33(2):230-235. Qu Y H, Wang C Y, Wang Y L, et al. Determination of
 - Qu Y H, Wang C Y, Wang Y L, et al. Determination of five components in limestone by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2):230-235.
- [9] 罗学辉,苏建芝,鹿青,等. 高倍稀释熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铅锌矿中主次组分 [J]. 冶金分析,2014,34(1):50-54.

 Luo X H,Su J Z,Lu Q,et al. Determination of major and minor components in lead-zinc ores by X-ray fluorescence spectrometry with high dilution fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis,2014,34
- [10] 陈静,高志军,陈冲科,等. X 射线荧光光谱法分析地质样品的应用技巧[J]. 岩矿测试,2015,34(1):91-98.

(1):50-54.

Chen J, Gao Z J, Chen C K, et al. Application skills on

- determination of geological sample by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (1):91-98.
- [11] 褚宁,李卫刚,蒋晓光,等. 熔融制样波长色散 X 射线 荧光光谱法测定白云石中钙镁硅铁铝[J]. 岩矿测试, 2014,33(6);834-838.
 - Chu N, Li W G, Jiang X G, et al. Determination of calcium, magnesium, silicon, iron and aluminum in dolomite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6):834-838.
- [12] 赵仕华. 新疆博格达山北麓白杨河剖面页岩地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志,2016,35(2):255-264.
 - Zhao S H. Geochemical characteristics of the Baiyanghe shale in the Northern Bogda Mountain of Xinjiang and its geological significance [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2016, 35(2):255 264.
- [13] 冀磊,刘福来,王舫,等.点苍山一哀牢山杂岩带中北段嘎洒地区变沉积岩的成因矿物学与变质演化特征[J].岩石矿物学杂志,2016,35(6):1003-1024.
 - Ji L, Liu F L, Wang F, et al. Genetic mineralogy and metamorphic evolution of metasedimentary rocks in Gasa area, middle-north segment of Ailao Mountain metamorphic complex belt [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2016, 35(6):1003-1024.

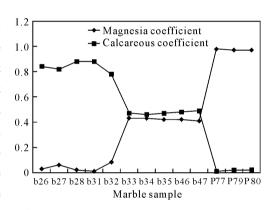
Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy in Identification and Classification of Marble

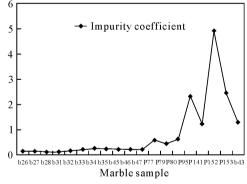
CHI Guang-cheng, WU Yue, WANG Hai-jiao, CHEN Ying-li, WANG Da-qian (Shenyang Geological Survey Center, China Geological Survey, Shenyang 110032, China)

Highlights

- The impurity coefficient (SiO₂ + Al₂O₃)/(MgO + CaO) of rock can be used as the technical indicators for identification of the marble.
- The calcium coefficient CaO/(SiO₂ + Al₂O₃ + CaO + MgO) and magnesium coefficient MgO/(CaO + MgO) of
 marble are the classification basis of different types of marble.
- Thin section observation, X-ray Powder Diffraction and X-ray Fluorescence Spectrometry provide more reliable data for identification and classification of marble.

Abstract: The identification and classification of marble depended mainly on the identification of rock slices and the semi-quantitative detection of minerals by X-ray Diffraction (XRD). It was found that the results of identification of rock slices were not always consistent with those of the semi-quantitative detection by XRD. Therefore, it is necessary to introduce other techniques to verify the results of thin section observation and XRD semi-quantitative analysis. 32 marble samples were analyzed by X-ray Fluorescence Spectrometer, the results and finding of which are reported in this paper. Based on the chemical composition of rock, rock impurity, magnesite, and calcareous coefficients are used to classify the marble. The results show that magnesite coefficients of calcite marble, dolomite marble, and magnesite marble are 0.01 - 0.13, 0.40 - 0.46 and 0.97 -0.98, respectively. Calcareous coefficients are 0.78 - 0.84, 0.30 -0.49 and 0.01-0.02, respectively. Different types of marble have various magnesia and calcareous coefficients, which can be used as the main basis for the division of marble types. Only the contents of SiO₂ + Al₂ O₃ in rocks are less than 30% (impurity coefficient less than 1.00), then can be classified as marbles. The





establishment and application of impurity, magnesia and calcareous coefficients in marble can be used to correct the inconsistent results between thin section observation and X-ray Powder Diffraction mineral semi-quantitative analysis, making marble classification more accurate.

Key words: marble; X-ray Fluorescence Spectrometry; mineral identification; impurity coefficient; magnesia coefficient; calcareous coefficient