

同步辐射 X 射线吸收谱及其在矿物学、 地球化学中的应用*

彭明生 李迪恩 林 冰 梁金龙

(中山大学宝石矿物材料研究所, 广州 510275)

关键词 同步辐射 X 射线吸收光谱 矿物学 岩石学 地球化学

矿物谱学是目前矿物学, 甚至岩石学、地球化学中方兴未艾的一个研究领域。但现在常用于矿物学研究的谱学方法都有一定的局限性, 如穆斯堡尔谱只能研究穆斯堡尔核, 通常为 ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 。可见吸收光谱限于研究能产生颜色的过渡金属离子或色心, 电子顺磁共振谱要求被研究的对象具有不成对的电子自旋, 而 X 射线吸收光谱可以得到所有这些方法所能得到的信息, 且对被研究的对象基本上没有什么限制。X 射线吸收光谱学的理论与试验方法的重大进展以及开始应用于物理、化学、生物学、地质地球化学与工业中, 研究结晶物质、非晶质物质与玻璃、液相与气象物质、催化剂、生物体和金属原子簇的结构、成键与反应过程, 还是近 10 多年的事情, 这在很大程度上取决于同步辐射源的应用及有关技术的发展, 我国自行设计和制造的同步辐射加速器是我国在 80 年代末取得的重大科技成果, 也标志着我国在这一领域已达到国际先进水平。自 1993 以来, 在我国工艺矿物、矿物物理和矿物材料会议上发表了矿物的 X 射线吸收精细结构谱 XAFS 和近边结构谱 XANES^[1~4]。这是因为同步辐射这一新兴科学的发展, 才使 X 射线吸收光谱得到发展。同步辐射是具有十分优异性能的新型光源, 它的发现与应用被人们誉为继电灯, X 光和激光之后人造光源历史上的第四次革命。在此, 简要介绍同步辐射源, X 射线吸收光谱的基本原理和由此可能得到的信息, 其中特别强调这些信息在矿物学、岩石学、地球化学中的应用。

1 同步辐射源和 X 射线吸收光谱的探测方法

X 射线吸收光谱要求有能量范围宽连续的强 X 射线辐射源, 过去常用旋转阳极 X 射线管产生的连续辐射, 但目前 X 射线吸收光谱的进展及其应用主要依赖于同步辐射源的一场革命, 因此, 这里主要介绍同步辐射源。

1.1 同步辐射的设备 产生同步辐射的主要设备包括储存环和定向传送装置组成, 前者使带电离子以近光速沿真空的轨道循环运动。后者由单色器、真空系统、平面镜、控制系统、试验腔和其他部件组成, 使偶极磁体和插入装置产生的同步辐射传送到用户的试验腔中, 而储存环主要由以下部分组成:

收稿日期: 1998-10-5 修改稿: 1998-10-19

第一作者简介: 彭明生 女 1938 年生 教授 矿物学

* 国家自然科学基金资助项目

- (1) 注入系统: 产生电子, 使之加速, 并送到真空腔中
- (2) 真空腔: 是电子在超真空($10^{-10} \sim 10^{-11}$) 的封闭轨道上循环运动的金属管。
- (3) 射频腔系统: 周期性地使运动的电子恢复由于产生同步辐射而失去的能量。
- (4) 偶极弯曲磁体: 使电子的运动轨道弯曲, 迫使电子在真空腔的封闭轨道内运动。
- (5) 其它磁体: 如四极聚焦磁体等。
- (6) 插入装置: 由一些周期排列的磁体组成, 使环的直线部分的电子轨道改变, 从而发射出特征的同步辐射。
- (7) 控制系统: 计算机控制整个操作系统。
- (8) 辐射屏蔽系统: 避免辐射进入仪器使用者的区域。

1.2 同步辐射的特征

(1) 在很宽而连续的能量范围内具有很高的强度, 其强度比通常阳极 X 射线管产生的高几个数量级, 且强度取决于加速离子的能量与运动轨道的曲率, 这使得测量 X 射线吸收光谱的分辨率提高, 测量时间大大缩短。

(2) 很高的自然平行性,

(3) 脉冲的时间结构: 使之可以研究瞬间现象。

(4) 偏振特征: 辐射在轨道平面内呈水平偏振, 在该平面外呈椭圆形偏振, 从而允许研究定向单晶的偏振特征, 提供复杂结构中的定向成键与原子间距分布的信息。

目前正在运行的同步辐射源主要在美国(7个), 苏联(5个)、西德(4个)、日本(4个)、法国(2个)等。我国也建立了三个同步辐射源(包括台湾一个), 和美国、西德、法国等的几个国家一样, 我国也正在上海建立第三代同步辐射源。它标致我国高科技发展处于国际先进水平。

1.3 测得 X 射线吸收光谱的方法

(1) 透射方法: 直接测量样品的吸收, 常用于吸收体浓度较高的样品($> 2\%$)。

(2) 散射的 EXAFS 透射方法: 采用弯曲单色晶体, 由于光子入射晶体的位置不同, 布拉格角连续变化, 这允许同时测量几百电子伏特(eV)能量范围内的吸收, 可以研究小样品和至少 10 秒的瞬时现象, 但能量分辨率低。

(3) 荧光方法: 其原理与 X 射线荧光类似, 主要用于研究吸收体浓度低, K 吸收边能量小, 基体吸收强的样品或小样品。

(4) 表面 EXAFS: 用于研究 K 吸收边能量小的元素, 可提供直接成键、原子间距、配位数的信息。

(5) 反射 EXAFS: 可进行其它表面方法不能进行的表面研究, 提供 X 射线吸收谱的信息。目前最常用的是透射方法和荧光方法。

2 X 射线吸收光谱

一个元素的 X 射线吸收光谱可以分成两部分: X 射线近吸收边(XANES)和扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS), 前者实际上包括前吸收边和 XANES。

2.1 X 射线近吸收边

(1) 前吸收边: 位于主吸收边 $2 \sim 10$ eV, 是由核能级到空的或部分填满的原子能级间产生定域电子跃迁所致, 这种跃迁的几率低, 所以通常吸收弱。同时, 象在光学吸收光谱中一样, 跃

迁几率由偶极电子跃迁的选律决定,其能量和强度可以提供吸收体的氧化态与几何位置、吸收体与配位体成键的信息。在畸变小、中心对称的结构位置,如八面体中的过渡金属离子,为电子跃迁的选律所禁戒,前吸收边弱,但随着结构位置的畸变增大,前吸收边变强,如镁方铁矿、钙钛矿、顽火辉石中的 Fe,随配位体畸变的增大,前吸收边变强。对于非中心对称,如 Td 位置中的 3d 过渡元素,共价性强, d-P 轨道强烈混合,选律的禁戒部分解除,所以其前吸收边强。对于同一结构位置的过渡金属离子,前吸收边强度与空 d 轨道的数目成正比,如四次配位的 Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} 的前吸收边很强,而 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 前吸收边很弱。此外, M—O 共价键的变化也影响前吸收边,如四次配位的 Ti^{4+} ,与氧配位前吸收边较强,而与 Cl 配位时则较弱,因为 Ti^{4+} —O 的键距小(0.189 nm)共价键性强, Ti^{4+} —Cl 的键距大(0.219 nm),共价键性较弱。

(2) 近吸收边(XANES)^[5~10]:包括从前吸收边以上几 ev 到近吸收边上约 50ev 的区域,是吸收体周围的原子对动能较低的光电子产生强的多散射所致,其特点是跃迁几率高,吸收强度大,它对中心吸收体第一或更远配位壳层的几何排列灵敏,可以得其位置几何与键角,甚至键长的信息。当配位体与吸收体的原子间距增大时,XANES 的能量减小;当元素的氧化态增加时,也象前吸收边一样,XANES 的也向高能平移,这是由于氧化态增加,原子间距减小和吸收原子的电子结构变化。所以 XANES 可以提供吸收原子的电子结构信息,但是,对这种非弹性多散射过程的理论处理和获得有关电子结构的信息,还远非完美。目前对这种散射,已提出的计算模型有统一处理 XANES 和 EXAFS 的球面波近似计算,多散射共振计算和全多散射计算,这些计算多建立在 X α 散射波分子轨道模型的基础上。例如,对黄铜矿,闪锌矿中 Cu, Fe, Zn, S 的 K-XANES 的全多散射 MO 计算,确定了黄铜矿中 Cu 的空 d 轨道的态密度,结果表明其中的 Cu 并不为 +1 价,这显然与穆斯堡尔谱的结果不同。对闪锌矿的计算结果表明在考虑到 8 个原子壳层(共 99 个原子)后,计算结果才重现实验的硫 K-XANES,这说明族的大小对拟合实验光谱的理论计算是十分重要的。

2.2 扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS)^[11~12]

在 X 射线吸收光谱中,从吸收边以上 50ev 直至约 1000ev 的区域称为扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS),最早是由 Kronig 发现的,故长久以来,也称之为 Kronig 振动,但是人们重新对 EXAFS 感兴趣,这方面的研究取得突破性进展,是从 70 年代初 Sayers、Stem、Lytle 的研究对 EXAFS 提出了新的理论和随后同步辐射源的广泛应用开始的。

从 EXAFS 中获得的主要信息:从 EXAFS 分析中获得主要参数是吸收体与各配位壳层原子的间距、配位数和 Debye-Waller 因子 δ 。主要强调的是这里得到的原子间距是局域的径向的距离,而不是通常 X 射线结构分析中所得的平均间距。配位数也是有效的配位数。Debye-Waller 因子量度吸收体的短程无序例如在晶质硅酸盐和氧化物中,Fe 的配位数由 4 至 6 或 8,通常 δ 由 0.001~0.003 nm,而在高达 1200K 的硅酸盐熔体中,Fe 的 δ 高达 0.001 nm,同时,在傅立叶变换的 EXAFS 中,峰的宽度也反映局部无序的信息,较宽的峰反映径向距离变化大,具有较高的静振动无序,此外,根据 EXAFS 还可以获得矿物中的局部结构,邻近原子的种类、配位多面的联结方式的信息,例如:根据 Cl 和 O 的相平移与背散射振幅的明显差异可以区分卤化物水溶液中的 ZnCl_4 和 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5\sim7$);用 EXAFS 研究了硅酸盐玻璃中 La、Gd 和 Yb 生成卤化物络合物的可能性,证明这些稀土元素不形成卤化物络合物;在晶质和玻璃质 GeO_2 中,用第一壳层 Ge—O 间距 0.174 nm 和第二壳层 Ge—Ge 间距 0.315 nm,得到两者的平均 Ge—O—Ge 角为

130°, 即在玻璃质的 GeO_2 中保持了晶质 GeO_2 的平均短程结构。

3 在矿物、岩石、地球化学中的一些应用

以同步辐射作辐射源的 X 射线吸收光谱可以研究结晶质的矿物、无序材料, 如硅酸盐溶体、硅酸盐玻璃、氢氧化凝胶水溶液和变生矿物、微细样品和任何样品中的微量组分, 可以研究矿物等的核化、结晶和相变过程、矿物的表面结构、界面结构和表面反应; 由 XANFS 主要提供吸收体的氧化态、位置畸变、电子结构与成键的信息, 其次也可获得某些原子的间距、配位几何的信息; EXAFS 还可以提供原子间距、配位数、结构无序、邻近原子的种类、局部结构与配位体联结等方面的信息。这里再举几个例子说明 X 射线吸收光谱在矿物学、岩石学和地球化学中的应用。

3.1 矿物中的短程有序

EXAFS 可以区分固溶体系列中某一元素最邻近配位体的类型与短程有序, 如在 $\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ (MW90) 和 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_9$ (MW70) 中, MW70 次邻近体傅立叶变换的振幅比 MW70 的明显大, 这是由于在距离近处的 Fe 和 Mg 的背散射使振幅减小, 即 Fe 的次邻近体主要为 Mg。第二壳层配位体的振幅随镁方铁矿固溶体系列中 FeO 摩尔分数的变化也表明当次邻近体 Fe 和 Mg 原子为随机排列时, 为抛物曲线, 与吸收体 Fe 周围次邻近的 Fe 呈完全有序所预见的不同, 这也可以研究微量取代杂质的短程有序, 这正是其它谱学和散射方法所不及的。

3.2 含过渡金属络合物的水溶液的结构

直接研究含过渡金属络合物的稀溶液的结构是很困难的, 因为络合物的信号弱, 溶剂所产生的基底信号强, 但 x 射线吸收光谱可以克服这些困难。目前用 XAS 研究过的溶液体系有 CuBr_2 稀溶液, NiCl_2 的浓和稀溶液, 含 Mo 络合物的水溶液、高浓度的 ZnCl_2 溶液, $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液、浓的 CdBr_2 溶液、 AgNO_3 溶液、 ZnCl_2 稀溶液、浓的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 氯化物溶液, 稀的 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} 的氯化物溶液、浓的 Cu 醋酸溶液、含锰酸和铬酸溶液。其中多数是测得络合物中金属在水溶液的 K 吸收边, 少数得到了金属和阴离子的配位数或原子间距, 如对稀 CuBr_2 溶液中 Cu 的络合物, 由 EXAFS 分别得到 Cu-O、Br-O 间距为 0.197 nm、0.134 nm, 我们知道, 成矿金属在热液溶液中主要以络合物形式搬运, 毫无疑问, XAS 可以为这些金属络合物的种类、结构与成键、稳定性以及含金属络合物的热水溶液与围岩的反应等提供重要的、其它方法所不能提供的信息。

3.3 微量组分的结构状态

矿物中微量组分的种类、价态、占位与成键特征是非常难以确定的又是十分重要的, 例如, 硫化物和其它矿物中伴生 Au, Ag, Pt 等贵金属赋存状态的研究, 无可逃避地要涉及到这些问题, 目前尽管这方面的工作较多, 但并非完美, 当然在目前的条件下也确实有困难, 幸运的是带同步辐射的 X 射线吸收光谱, 特别是在新一代辐射器投入使用以后, 使得这方面的研究成为可能。例如, 现在已用萤光 EXAFS 方法研究了合成金刚石中 3d 过渡金属杂质的结构环境与化学状态, 确定这种合成金刚石中 Fe、Co、Ni (= 0.2%) 以独立的高温面心结构的金属相存在; 用 EXAFS 研究了煤中有害杂质元素 S 的种类、结构和成键状态, 因此 XAS 无论是对理论研究, 还是工艺应用都有着很大的潜力。

3.4 矿物的表面、界面结构与表面反应

SEXAFS 表面灵敏扩展 X 射线吸收谱结构分析可以研究矿物、半导体及其它材料的表面,也可以原地研究矿物表面与水溶液或其它药剂溶液的化学反应,确定表面反应的产物及其与矿物表面的结合状态,确定表面吸附物质的特征等。例如,用荧光 EXAFS 方法研究了吸附在针铁矿表面的亚硒酸盐与硒酸盐,结果表明,亚硒酸盐中第二配位壳层对 Se 的 EXAFS 有明显作用,但硒酸盐中 Se 的 EXAFS 主要是第一配位壳层的贡献,并且在针铁矿与水的界面上,亚硒酸盐的 Se 周围有 3 个 O,间距为 0.07 nm,和 2 个 Fe,间距为 0.338 nm,而硒酸盐中 Se 周围为 4 个 O,间距为 0.165 nm。因此,用 XAS 研究矿物的表面、界面结构与表面反应对于研究水岩的交换化学反应、矿物风化的地球化学、矿物与浮选药剂的反应机理都可提供重要的、独特的信息。

参 考 文 献

- 1 彭明生,李迪恩. 硅酸盐矿物中硅和铝的 K-边 XANES 研究. 见:彭明生,张惠芬主编. 矿物物理与矿物材料新工艺. 广州:中山大学出版社,1995. 6~ 8.
- 2 李迪恩,彭明生. 硅酸盐玻璃材料中硅的配位: 硅的 K 边 XANES 研究. 同步辐射技术及其应用. 北京:北京科技出版社,1996. 122~ 125.
- 3 胡天斗,谢亚宁,黄达贤. XAFS 在矿物学上的应用. 矿物物理矿物材料新研究,北京:地震出版社,1993, 16~ 17.
- 4 李迪恩,彭明生. Al_2SiO_5 多型矿物中 Al 的 K 边 XANES 研究. 矿物岩石地球化学通报 1997, 16(增刊): 97~ 98.
- 5 Li Dien, Bancroft G M, Fleet M E *et al.* Coordination of si in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses using Si K- and L-edge XANES. *Am. Mineral.*, 1996, 81: 111~ 118.
- 6 Li Dien, Bancroft G M, kasri M. X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide polymorphs: The structural characterization of opal. *Am Minerals*, 1994, 79: 622~ 632.
- 7 Li Dien, Peng Mingsheng. Sulfur K- and L- edge x-ray absorption spectroscopy of sphalerite, chalcopyrite and stannite. *Phys. Chem. minerals.*, 1994, 21: 489~ 493.
- 8 彭明生,李迪恩. 矿物中硅的配位与局部结构的同步辐射 K 边 X 射线吸收光谱研究,科学通报, 1997, 42(21): 2325~ 2327.
- 9 李迪恩,彭明生. 在磷硅酸盐玻璃中八面体配位的硅:K 边 X 射线吸收光谱研究. 科学通报, 1997, 42(22): 2405~ 2327.
- 10 彭明生,李迪恩. 铝硅酸盐矿物和玻璃中 Al 的配位与局部结构. 矿物学报, 1998, (4):
- 11 Waychunas, G. A. Brown, G. E. X-ray K-edgeabsorption spectra of FeMinerals model compounds, II. EXAFS. *Phys. Chem. Minerals*, 1986, (13): 31~ 47.
- 12 Hedgson, K O, Hedman B, Penner-Hahn J E Eds. EXAFS and near-edge structure III. Berlin: Springer-Verlag, 1984.