

伊利石结晶度 Kübler, Weaver 和 Weber 指数 关系式常数的确定与应用

王河锦¹, 陶晓风², Rahn Meinert³

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610059;
3. 瑞士核安全委员会 HSK, 5232 Villigen, Switzerland)

摘要: 根据衍射峰具有的不同分布特点推导出了14个伊利石结晶度Kübler 指数, Weaver 指数和Weber 指数关系式中常数项 C_1 - C_{14} 的数值, 提出了Pearson VII分布中形态参数 μ 与 C_5 , C_6 , C_{11} , C_{12} 的4个定量方程。由此, 14个伊利石结晶度指数关系式可直接用于实际计算。根据阿尔卑斯复理石伊利石形态特征 $Sc = 0.731$, 由这些关系式进行近变质带上下界线的转换得出与Kübler 指数 $0.42 \sim 0.25^\circ \Delta 2\theta$ 界线对应的Weaver 指数和Weber 指数的界线值分别为5.8~17.6和300~179。讨论了在自然干燥状态下直接进行伊蒙混层鉴定的基本原理。

关键词: 伊利石结晶度; 转换关系式; 关系式常数; 应用

中图分类号: P57; O72

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2007) 03-0561-05

伊利石结晶度被广泛用于低温变质作用研究中 (Frey, 1987; Merriman, 1999)。X射线衍射分析的伊利石结晶度指数有Kübler、Weaver和Weber 等三个指数。1960年Weaver首次提出了描述伊利石结晶度的Weaver指数, 其值为伊利石1 nm衍射峰在1 nm处的强度与1.05 nm处的强度比值。Weaver指数随结晶度的变好而增大, 指数愈大结晶度愈好。1964年Kübler提出用伊利石1 nm衍射峰半高宽描述伊利石结晶度的Kübler指数。这一指数实际上建立在Scherrer方程的基础上, 因而, 指数愈大, 衍射峰愈宽, 结晶度愈差。1972年Weber提出了用石英标样100衍射峰半高宽表达伊利石1nm衍射峰半高宽的方法, 即伊利石1nm衍射峰半高宽比石英100衍射峰半高宽的比值法 (Weber指数), Weber指数愈大, 衍射峰愈宽, 结晶度愈差。由于Weaver指数的第一性, Kübler指数的简单和具有Scherrer (1918) 方程为基础, Weber指数考虑了仪器的相对宽化, 三指数都得到了研究者的使用, 并分别积累了大量的数据。

然而, 随着各指数的提出, 三者的关系就成为伊利石结晶度研究的一个重要的课题。1968年

Kübler测量了近700个样品的Weaver指数和Kübler指数, 图解出二者具有某种线形关系。1972年Weber, Ludwig分别讨论了Kübler 指数和Weber 指数的关系式, 得出了两个不同的关系式。1988年, Blenkinsop在测量三个指数的基础上, 运用数理统计方法, 得出了三指数所具有的聚验方程。其结果是随着样品数目的增加, 聚验指数 R^2 值降低, 所得到的聚验关系式的可信程度降低。

Wang & Zhou (2000a) 根据衍射峰形态分析原理, 从理论上推导出了三指数在不同形态条件下所具有的14个关系式。表达了Kübler 指数、Weaver 指数和Weber 指数所具有的标准转换方程。从而, 把结晶学理论基础之一的Scherrer方程传递给了Weaver指数和Weber指数, 使得长期找不到理论基础的Weaver指数和Weber指数有了结晶学基础的支持。本文介绍14个关系式中, 常数的确定方法和部分应用。

1 衍射峰的一般表达式

现在广泛使用的数字化衍射仪, 其衍射图或衍射峰都是由系列步进点 (衍射角度) 及相对应

收稿日期: 2007-04-06; 修回日期: 2007-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40572032)

作者简介: 王河锦, 男, 1958年生, 教授, 研究方向: 应用结晶学, 粘土矿物学和低温变质作用。E-mail: hjwang@pku.edu.cn

的衍射强度构成的。这些成对的数据在以衍射角度为横坐标, 衍射强度为纵坐标的二维图形中, 表达了完整的结构信息。

在任意步进点处, 衍射强度一般可用如下式子表达:

$$I_i = I_{\max} f(x_i) \quad (1)$$

式中, 下标*i*代表步进序号, I_i , I_{\max} , $f(x_i)$ 分别表示在*i*步进点的衍射强度, 最大衍射强度和分布特点(函数), x_i 表示步进点到衍射峰位置的角度差(Wang & Zhou, 2000b, c)。

自1969年澳大利亚学者Rietveld用Gauss函数表达单个衍射峰以来, 在粉末衍射研究中开创了一个崭新的Rietveld结构分析领域。随着时间的推移, 人们不仅使用Gauss函数来表达单个衍射峰, 而且还使用Lorentz, Pearson VII, Voigt, Pseudo-Voigt等函数更准确地表达多样的单个衍射峰的形态。这种用数学函数表达衍射峰的方法在粉末衍射分析方面得到了十分广泛的应用。仅1987~1989年间就有350多篇研究论文发表在包括Journal of Applied Crystallography和Powder Diffraction两本重要刊物在内的国际刊物上。正是根据这一原理, Wang & Zhou推导出了伊利石结晶度三指数的14个理论关系式(见表1)。

因而, 对于具有Gauss分布特点的衍射峰, 其一般步进点衍射强度的表达式为:

$$I_i = I_{\max} \exp[-1n2(2x_i/B)^2] \quad (2)$$

式中, B代表衍射峰的分辨率。

对于具有Lorentz分布特点的衍射峰, 其一般步进点衍射强度的表达式为:

$$I_i = I_{\max} / [1 + (2x_i/B)^2] \quad (3)$$

对于具有Pearson VII分布特点的衍射峰, 其一般步进点衍射强度的表达式为:

$$I_i = I_{\max} / [1 + (2 - 1)^{1/\mu} (2x_i/B)^{\mu}] \quad (4)$$

2 伊利石结晶度三指数关系式常数的确定

2.1 C_1 和 C_2 的确定

根据Weaver指数的定义, $W_V = I_{1nm}/I_{1.05nm}$, 对于Gauss分布的衍射峰, 由方程(2)可得:

$$W_V = I_{1nm}/I_{1.05nm} = I_{\max} \exp[-1n2(2x_{1nm}/B)^2] / I_{\max} \exp[-1n2(2x_{1.05nm}/B)^2] \quad (5)$$

$$W_V = \exp[1n2(2x_{1.05nm}/B)^2] \quad (6)$$

由于分辨率B为衍射峰的半高宽, 即为Kübler指数(KI), $x_{1nm}=0$, (6)式可表达为:

$$W_V = \exp[1n2(2x_{1.05nm}/KI)^2] = \exp[1n2(2x_{1.05nm})^2]^{KI^{-2}}, \text{即为: } W_V = C_2^{KI^{-2}}。 \text{此为表1中的第2}$$

表1 伊利石结晶度Kübler 指数, Weaver 指数和Weber 指数的关系式(Wang & Zhou, 2000a)及本文推导的常数
Table 1 Relationships between Kübler, Weaver and Weber indices (Wang & Zhou, 2000a) and their constants deduced by this study

方程序号	转换方程	常数(本文确定)	备注
1	$KI = C_1 / (1nW_V)^{1/2}$	$C_1 = 0.703$	Gauss分布
2	$W_V = C_2^{KI^{-2}}$	$C_2 = 1.638$	Gauss分布
3	$KI = C_3 / (W_V - 1)^{1/2}$	$C_3 = 0.844$	Lorentz分布
4	$W_V = C_4 KI^{-2} + 1$	$C_4 = 0.712$	Lorentz分布
5	$KI = C_5 / (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}, \mu = 1 \sim \infty$	C_5 见图1	Pearson VII分布
6	$W_V = (1 + C_6 KI^{-2})^{\mu}, \mu = 1 \sim \infty$	C_6 见图1	Pearson VII分布
7	$Wb = C_7 / (1nW_V)^{1/2}$	$C_7 = 501.912$	Gauss分布
8	$W_V = C_8^{Wb^{-2}}$	$C_8^* = 1.9625$	Gauss分布
9	$Wb = C_9 / (W_V - 1)^{1/2}$	$C_9 = 602.857$	Lorentz分布
10	$W_V = C_{10} Wb^{-2} + 1$	$C_{10} = 363436.735$	Lorentz分布
11	$Wb = C_{11} / (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}, \mu = 1 \sim \infty$	C_{11} 见图2	Pearson VII分布
12	$W_V = (1 + C_{12} Wb^{-2})^{\mu}, \mu = 1 \sim \infty$	C_{12} 见图2	Pearson VII分布
13	$KI = C_{13} Wb$	$C_{13} = 0.0014$	任一分布
14	$Wb = C_{14} KI$	$C_{14} = 714$	任一分布

KI: Kübler 指数, W_V : Weaver 指数, Wb : Weber 指数。*令 $C_{13} = 10B_{100}^0 = 1.4$ 条件下。

方程式。因而, $C_2 = \exp [\ln 2 (2x_{1.05nm})^2]$ 。由于伊利石结晶度的测定是在Cu α 波长下进行, $x_{1.05nm} = 0.422^\circ \Delta 2\theta$, 故有:

$$C_2 = 1.638 \quad (7)$$

对于 $W_V = C_2^{KI^{-2}}$, 可变换为: $\ln W_V = KI^{-2} \ln C_2$ 或 $KI = (\ln C_2)^{1/2} (\ln W_V)^{1/2} = C_1 (\ln W_V)^{1/2}$, 此为表1中方程1。故有:

$$C_1 = [\ln 2 (2x_{1.05nm})^2]^{1/2} = 0.703 \quad (8)$$

2.2 C_3 和 C_4 的确定

同理, 对于Lorentz分布的衍射峰, 由方程(3)可得:

$$W_V = I_{1nm} / I_{1.05nm} = \{ I_{max} / [1 + (2x_{1nm}/B)^2] \} / \{ I_{max} / [1 + (2x_{1.05nm}/B)^2] \} \quad (9)$$

$$W_V = [1 + (2x_{1.05nm}/B)^2] / [1 + (2x_{1nm}/B)^2] \text{ 或 } W_V = [1 + (2x_{1.05nm}/KI)^2] / [1 + (2x_{1nm}/KI)^2] = [1 + (2x_{1.05nm}/KI)^2] \quad (10)$$

即为表1中的第4关系式。故:

$$C_4 = (2x_{1.05nm})^2 = 0.712 \quad (11)$$

由(10)式可得: $KI = (2x_{1.05nm}) / (W_V - 1)^{1/2} = C_3 / (W_V - 1)^{1/2}$, 即为表1中的第3关系式。故:

$$C_3 = 2x_{1.05nm} = 0.844 \quad (12)$$

2.3 C_5 和 C_6 的确定

同上, 对于Perason VII分布的衍射峰, 由方程(4)可得:

$$W_V = I_{1nm} / I_{1.05nm} = \{ I_{max} / [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1nm}/B)^2]^\mu \} / \{ I_{max} / [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1.05nm}/B)^2]^\mu \} \quad (13)$$

$$W_V = [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1.05nm}/B)^2]^\mu / [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1nm}/B)^2]^\mu \text{ 或 } W_V = [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1.05nm}/KI)^2]^\mu / [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1nm}/KI)^2]^\mu, \text{ 即}$$

$$W_V = [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1.05nm}/KI)^2]^\mu = [1 + (2^{1/\mu} - 1) (2x_{1.05nm}/KI^2)^2]^\mu \quad (14)$$

即为表1中的第6关系式。故:

$$C_6 = (2^{1/\mu} - 1)^{1/2} (2x_{1.05nm}), \mu = 1 \sim \infty \quad (15)$$

由(14)式可得: $KI = (2x_{1.05nm}) (2^{1/\mu} - 1)^{1/2} / (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2} = C_5 / (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}$, 即为表1第5关系式。故:

$$C_5 = (2^{1/\mu} - 1)^{1/2} (2x_{1.05nm}), \mu = 1 \sim \infty \quad (16)$$

在此, μ 为形态参数, 当 $\mu = 1$ 时, 衍射峰形态为Lorentz分布, 当 $\mu = \infty$ 时, 为Gauss分布, 当 μ 介于1和 ∞ 时, 衍射峰形态处于Gauss和Lorentz分布之间。图1表达了 μ 与 C_5 和 C_6 的关系。

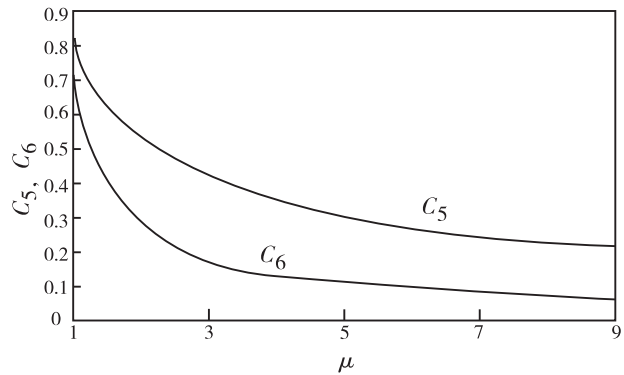


图1 μ 与 C_5, C_6 的关系曲线
Fig. 1 Curve relationships between μ and C_5, C_6

2.4 C_{13} 和 C_{14} 的确定

根据Weber指数的定义, Kübler 指数与Weber指数存在以下关系式:

$$KI = C_{13} Wb \quad (17)$$

$$Wb = C_{14} KI \quad (18)$$

$C_{13} = B_{100}^0 / 100$, B_{100}^0 为石英100衍射峰的分辨率或半高宽, 则 $C_{14} = 100 / B_{100}^0$ 。若 $B_{100}^0 = 0.14^\circ \Delta 2\theta$, 则 $C_{13} = 0.0014$, $C_{14} = 714$ 。

2.5 $C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}$ 和 C_{12} 的确定

由(17), (18)式可知, KI 与 Wb 为直线关系, 将17式代入关系式1, 则有: $C_{13} Wb = C_1 (\ln W_V)^{1/2}$, 即 $C_1 / C_{13} (\ln W_V)^{1/2}$, 或 $Wb = C_7 (\ln W_V)^{1/2}$ 。此为表1中的第7式。从而, $C_7 = C_1 / C_{13} = 2x (\ln 2)^{1/2} / B_{100}^0 / 100 = 501.912$ 。

同上, 将17式代入关系式2, 则有:

$$W_V = C_2^{(C_{13} Wb)^{-2}}, W_V = C_8^{Wb^{-2}}$$

此为表1中的第8式。从而, $C_8 = C_2^{(C_{13})^{-2}}$, $C_8 = \exp [(2x)^2 (100 / B_{100}^0)^2 \ln 2]$, 是一个大数值。令 $C_{13} = 10B_{100}^0$, 则 $C_8 = 1.9625$ 。

将(17)式代入关系式3, 则有: $C_{13} Wb = C_3 / (W_V - 1)^{1/2}$ 即 $Wb = C_3 / C_{13} (W_V - 1)^{1/2}$, 或 $Wb = C_9 (W_V - 1)^{1/2}$ 。此为表1中的第9式。从而, $C_9 = C_3 / C_{13} = 2x / (B_{100}^0 / 100) = 602.857$ 。

将17式代入关系式4, 则有: $W_V = C_4 (C_{13} Wb)^2 + 1$, 即 $W_V = C_4 (C_{13})^2 Wb^2 + 1$, 或 $W_V = C_{10} Wb^2 + 1$ 。此为表1中的第10式。从而, $C_{10} = C_4 (C_{13})^2 = (2x)^2 (B_{100}^0 / 100)^2 = 363.436.735$ 。

将(17)式代入关系式5, 则有: $C_{13} Wb = C_5 / (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}$, $\mu = 1 \sim \infty$, 即 $Wb = C_5 / C_{13} (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}$, 或 $Wb = C_{11} (W_V^{1/\mu} - 1)^{1/2}$ 。此为表1中的第11式。

从而, $C_{11} = C_5 / C_{13} = 2x(2^{1/\mu} - 1)^{1/2}(B_{100}^0/100)$ 。

将(17)式代入关系式6, 则有: $W_v = [1 + C_6(C_{13}W_b)^2]^\mu$, $\mu = 1 \sim \infty$, 即 $W_v = (1 + C_{12}W_b)^2^\mu$ 。此为表1中的第12式。从而, $C_{12} = (2x)^2(2^{1/\mu} - 1)(100/B_{100}^0)^2$ 。图2表达了 μ 与 C_{11} 和 C_{12} 的关系。

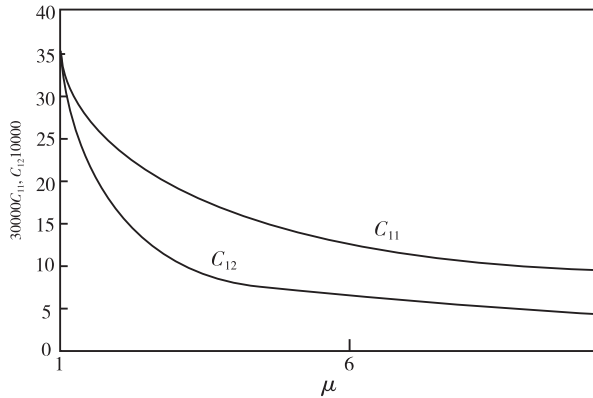


图2 μ 与 C_{11} , C_{12} 的关系曲线
Fig. 2 Curve relationships between μ and C_{11} , C_{12}

2.6 关于 μ 的近似求法

μ 是Pearson VII函数中的幂, 取值范围介于1和 ∞ 之间。根据Wang & Zhou (2005) 提出的模型, μ 值可由如下方法近似确定。

(1) 求出衍射峰的面积, (2) 求出最大衍射强度, (3) 由面积除以最大衍射强度得出积分宽度, (4) 用半高宽除以积分宽度得到Sc值, 按照Wang & Zhou (2005) 表1, 用插值法由Sc值即可近似求出 μ 值。例如, 一个面积为526 cps, 最大衍射强度为1 526 cps, 半高宽为0.252的衍射峰, 其积分宽度为0.345, 其Sc值为0.7311, 根据Wang & Zhou (2005) 结果, 表1可插值求出 $\mu = 1.3055$ 。

3 伊利石结晶度关系式的应用

以上关系式的第一个应用自然是进行三个指数之间的相互转换。因而, 从前长期积累的伊利石结晶度三套数据都可进行转换并进行对比。例如, 按照阿尔卑斯前陆造山带复理石中伊利石XRD衍射峰的形态参数 $Sc = 0.731$ 计算, $\mu = 1.3055$, 由表1中方程6和14可将近变质带Kübler指数上下界线 ($0.42 \sim 0.25^\circ \Delta 2\theta$, $Cu\alpha$) 转变为Weaver指数5.77~17.57和Weber指数299.9~178.5。

第二个应用是在自然干燥样品中, 当伊利石

1nm衍射峰受到伊蒙混层001/001峰的干扰时, 就会使 W_v 指数小于临界值f (表1中方程4的轨迹), 而且, 这种干扰 W_v 值会随着伊蒙混层类型和相对含量的变化而变化, 同时 KI 指数也会随着伊蒙混层的类型和含量发生相应的变化, 故二者的变化都超出正常 W_v , KI 值范围, 而构成 W_v - KI 异常轨迹区。这是混层粘土矿物在自然干燥条件下直接鉴定混层存在的新方法的根本依据, 如图3, 4所示。

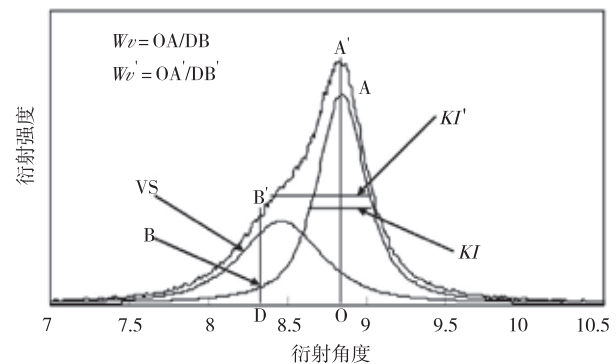


图3 由于I/S的干扰 KI 转变为 KI' 和 W_v 转变为 W_v' 的图解
Fig. 3 Diagram for KI - KI' and W_v - W_v' induced by I/S

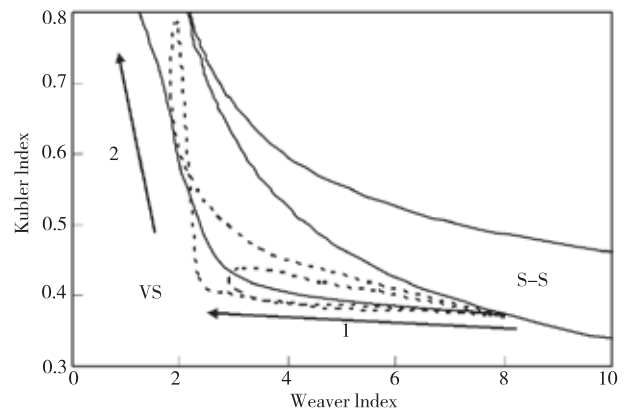


图4 KI - W_v 图解I/S区域中, 含少量I/S时, W_v 值迅速降低, KI 略为增加, KI - W_v 投影点主要向降低 W_v 值方向移动如箭头1所示; 随着I/S含量的增加, KI 迅速增加, 而 W_v 值增加速度变慢, KI - W_v 投影点主要向 KI 增大方向运动如箭头2所示

Fig. 4 I/S traces in KI - W_v diagram. less I/S presenting in sample leads to W_v decreasing rapidly and KI increasing weakly that makes the KI - W_v plot moving to the direction of lowering W_v ; With increasing I/S in sample, KI increases rapidly and W_v increases slowly that makes the KI - W_v plot mainly moving to the direction of increasing KI

对于成岩带和低近变质带中部分岩石存在伊蒙混层所产生的对伊利石结晶度的影响, 可用分解的方法加以消除。具体作法可参考Wang et al (1995) 年有关的论述。

由于三指数都描述衍射峰的宽化现象, 因而, 在粒度大小和应变大小上, 表1中的各种关系式都具有粒度大小和应变大小分析的应用。

参考文献 [References] :

- Blenkinsop T G. **1988**. Definition of low-grade metamorphic zones using illite crystallinity. *J. Metamorphic Geol.*, 6: 623–636.
- Frey M. **1987**. Very low-grade metamorphism of elastic sedimentary rocks. // Frey M ed. Low Temperature Metamorphism. Glasgow: Blackie & Son Ltd, pp. 9–58.
- Kübler B. 1964. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 19: 1093–1112.
- Kübler B. **1968**. Évaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Recherche Pau-SNPA*, 2: 385–397.
- Ludwig V. **1972**. Die Paragenese Chlorit, Muscovit, Paragonit und Margarit im 'Griffelschiefer' des Ordoviziums in NE-Bayern (mit einem Beitrag zum Problem der Illit-Kristallinität). *N. Jb Geol. Palaont. Mh.*, 9: 546–560.
- Merriman P J and Peacor D R. **1999**. Very low-grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. // Frey M and Robinson D, eds. Low-Grade Metamorphism. Oxford: Blackwell, 10–60.
- Reitveld H M. **1969**. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2: 65–71.
- Rietveld W. **1993**. The early days: a retrospective view. // Young R A ed. The Rietveld Method. New York: Oxford University Press. 39–42.
- Scherrer P. **1918**. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachr. Math. Phys.*, 2: 98–100.
- Wang H J, Stern W B and Frey M. **1995**. Decomvolution of the X-ray "illite" 10 Å complex: a case study of Helvetic sediments from eastern Switzerland. *Schweiz. Miner. Petrog. Mitt.*, 75: 187–199.
- Wang H J & Zhou J. **2000a**. The relationships between the Kübler index, Weaver index and Weber index of illite crystallinity and their applications. *Schweiz. Miner. Petrog. Mitt.*, 80: 187–198.
- Wang H J & Zhou J. **2000b**. Data smoothing and distortion of X-ray diffraction peaks. I. Theory. *J. Appl. Cryst.*, 33: 1128–1135.
- Wang H J & Zhou J. **2000c**. Data smoothing and distortion of X-ray diffraction peaks. II. Application. *J. Appl. Cryst.*, 33: 1136–1142.
- Wang H J & Zhou J. **2005**. Numerical conversion between the Pearson VII and pseudo-Voigt functions. *J. Appl. Cryst.*, 38: 830–832.
- Weaver C E. **1960**. Possible use of clay minerals in search for oil. *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists*, 44: 1505–1518.
- Weber K. **1972**. Note on the determination of illite crystallinity. *N. Jb Mineral. Mh.*, 6: 267–276.

Determination of Constants C_1 – C_{14} in 14 Equations of the Relationships between the Kübler, Weaver and Weber Indices and Their Applications

WANG He-jin¹, TAO Xiao-feng², RAHN Meinert³

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

2. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology; Manufacture and Technology Division, Chengdu 610059, China;

3. Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen, 5232 Villigen-HSK, Switzerland)

Abstract: Constants C_1 – C_{14} in 14 equations of the relationships between the Kübler, Weaver and Weber indices were deduced and calculated. Four formulae of the relationships between exponent u of the Pearson VII function and C_5 , C_6 , C_{11} , C_{12} were deduced also. Therefore, those 14 equations can be directly used for actual converting analysis. According to the shape parameter $Sc = 0.731$ for the XRD peak of illite from Alpine flysch and using these equations the boundaries of anchizone of Weaver and Weber indices were calculated as 5.8–17.6 and 300–179, respectively. Application in distinguishing illite/smectite mixed-layer phase in air-dried condition was discussed on the basis of the added principle of XRD peaks.

Key words: illite crystallinity; relationships; constants; applications