

伊利石结晶度 Kübler 指数的校正与 近变质带的确定

王河锦^{1,2)}, 周钊¹⁾, 王玲¹⁾, 苑蕾¹⁾, 安佳丽¹⁾, 黄宝玲²⁾

1) 北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871; 2) 教育部“造山带与地壳演化”重点实验室, 北京, 100871

内容提要:就像用“砝码”标定“称”来测量物质质量一样, 伊利石结晶度的测量也需要这样的“砝码”标定它的测量工具——衍射仪, 从而能够进行伊利石结晶度的测量和对比。这个砝码就是伊利石结晶度标样或称伊利石结晶度国际标样。第 2 届 Kübler-Frey 国际研讨会伊利石结晶度圆桌会议就伊利石结晶度标样和近变质带的确定的问题进行了深入的讨论。会议一致认为, 用伊利石结晶度标样校正 X 射线衍射仪是极为重要和必要的, 没有进行标样校正的伊利石结晶度数据将被拒绝发表, 经过伊利石结晶度国际标样校正后的伊利石结晶度数据才可用于近变质带的划分和国际对比。本文就伊利石结晶度测量的有关衍射仪类型与差别, 衍射仪系统, 测量条件, 样品的影响和国际标样对仪器的校正等问题进行了分析研究。结果表明不同型号仪器, 同型号仪器不同测量条件与状态, 样品的不同制备方法都将影响伊利石结晶度 Kübler 指数的测量。指出只有使用国际标样才可校正测量的伊利石结晶度 Kübler 指数, 从而达到消除偏差准确划分近变质带的标准和进行国际对比的目的。

关键词: 伊利石结晶度; 国际标样; Kübler 指数; 近变质带; X 射线衍射仪标定

伊利石结晶度被广泛应用于成岩—变质演化阶段、石油勘探、古气候与古地理及第四纪、黄土等研究领域, 并已取得了大量的成果(王行信等, 1980; 刘东生等, 1985; 朱光, 1995; 赵孟为等, 1996; Frey, 1987; Merriman, 1991; Mählmann et al., 2012; Bozkaya et al., 2012)。由于各种碎屑岩包括基性火山碎屑岩和碳酸碎屑岩(泥灰岩)都含有大量的伊利石, 伊利石结晶度就作为容易使用、几乎不受限制的划分成岩作用和甚低级变质作用(very low grade metamorphism)的一个定量标准。伊利石结晶度的使用已经经历了约 50 年的实践检验(Weaver, 1960; Weber, 1972; Kübler, 1964, 1967, 1968; Kisch, 1991; Warr et al., 1994)被证明是一个可信和成功的方法, 如阿尔卑斯造山带前陆的近变质带和阿巴拉契亚造山带前陆的近变质带的研究取得了许多重要的成果。在早期, 伊利石结晶度有不同的描述方案, 后被称为指数, 如有 Weaver 指数(Weaver, 1960), Kübler 指数(Kübler, 1964), Weber 指数(Weber, 1972)和 Weber-Dunoyer de Segonzac-Economou 指数(Weber et al., 1976)等。Kübler 指数由于简单、可测量范围大、误差源少并

具有结晶学的基础(Scherrer 方程)而被广泛应用。随着 Weaver, Weber, Kübler 等指数的理论转换方程式的提出(Wang Hejing et al., 2000), 各指数间都可相互转换, 因而, 除了 Kübler 指数(KI)外, 其他指数现在已经不再使用。

本文探讨有关引起伊利石结晶度测量产生偏差的诸因素与原因, 包括仪器类型、狭缝的作用、宽化边界粒度、光路与聚焦等, 以及用伊利石结晶度标样进行衍射仪标定和伊利石结晶度 Kübler 指数校正的技术问题。

1 衍射仪类型与背景线

到目前为止, 测量伊利石结晶度所使用的衍射仪包括图形记录(Chart-record)衍射仪和数字化衍射仪两大类, 按照精度可分为第 2、第 3 和第 4 代衍射仪。早期使用的衍射仪为图形记录衍射仪, 为第 2 代衍射仪, 故 Kübler(1964)在建立近变质带边界时其角度界限精确到了第 2 位, 为 $0.25 \sim 0.42$ ($^{\circ}2\theta$, $\text{CuK}\alpha$), 并沿用至今。数字化衍射仪为第 3 代和第 4 代衍射仪, 所测量的伊利石结晶度可精确到第 3 和第 4 位。因此, 许多文章中多有报道第 3

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号: 41372061, 40972038)资助的成果。

收稿日期: 2014-09-28, 改回日期: 2015-01-16, 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 王河锦, 男, 教授, 1958 年生, 专业: 矿物学岩石学矿床学。Email: hjwang@pku.edu.cn。

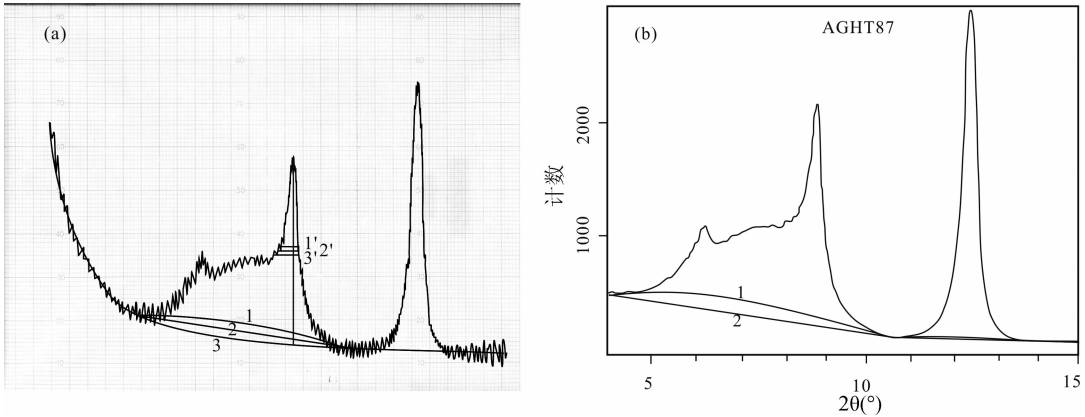


图 1 图形记录衍射仪(a)与数字化衍射仪(b)衍射曲线的比较及衍射峰背景线的类型

Fig. 1 Comparison of diffractogram produced by chart-record diffractometer

(a) with that by digital one (b) and the types of backgrounds by the two diffractometers

图 a 中线条 1,2,3 为图形记录衍射仪的背景线类型,1',2',3' 为对应的半高宽;图 b 中线条 1,2 为数字化衍射仪背景线类型。

样品 AGHT87 为瑞士东部阿尔卑斯 Helvetic 复理石(据 Wang Hejing, 1994)

a: background lines 1,2,3 and their corresponding FWHM 1',2',3' from chart-record diffractometer; b: background lines 1,2 from digital diffractometer. Note sample AGHT87 is from Helvetic sediments, eastern Apls, Switzerland (after Wang Hejing, 1994)

位有效的伊利石结晶度数据。由于图形记录衍射仪伊利石结晶度的测量是手绘背景线并在此基础上测量 1nm 衍射峰的半高宽(mm)再转换为角度值,而数字化衍射仪其数据的处理都是衍射强度数据与衍射角度数据的处理(数学模型)与计算,故二者之间存在差异,并因此导致所测量的伊利石结晶度数据产生偏差。其中最主要的差别是背景线的确定。图形记录衍射仪的背景线可有向上弯曲,向下弯曲和直线 3 大类型,而数字化衍射仪由于数据处理的算法模型的限制仅可进行向上弯曲和直线两种背景线的处理(图 1)。因此,很容易判断图形记录衍射仪所测伊利石结晶度值略大于数字化衍射仪所测值。根据阿尔卑斯东部 Helvetic 沉积物所测量的 301 个伊利石结晶度数据(Wang Hejing, 1994),我们可得到图形记录衍射仪与数字化衍射仪伊利石结晶度数据的经验关系式(如图 2 所示)为:

$$KI_{\text{digital}} = -0.145KI_{\text{chart2}} + 1.189KI_{\text{chart}} - 0.033 \quad (1)$$
$$R^2 = 0.961, N = 301$$

2 狭缝系统

衍射仪的狭缝系统是 X 射线照射样品面积大小的调节系统。狭缝越大照射面积越大,通常产生的衍射强度也越大。然而,被照射样品产生的偏离标准位子累积量也越大,由此也可产生衍射峰的宽化。狭缝与衍射峰宽化的关系见图 3(王河锦等, 2000)。因此,在进行伊利石结晶度测量时,狭缝系

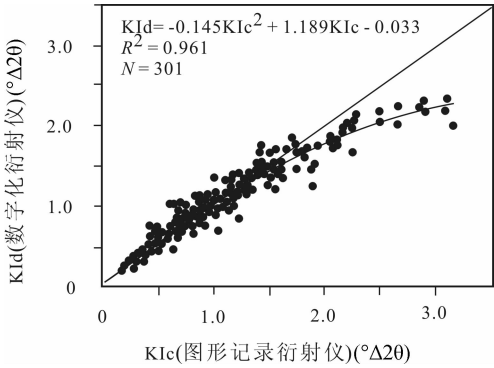


图 2 图形记录衍射仪与数字化衍射仪所测伊利石结晶度 Kübler 指数的关系

Fig. 2 Correlation of the illite crystallinities (Kübler index)

between chart-record diffractometer and digital one

301 个样品源自瑞士东部阿尔卑斯 Helvetic 沉积物

(据 Wang Hejing, 1994)

301 samples are from Helvetic sediments, eastern Apls, Switzerland (after Wang Hejing, 1994)

统的选择是一个重要的测量条件。为了达到伊利石结晶度的可对比性,任何情况下在进行伊利石结晶度的测量时都需保持同样的狭缝系统。否则的话,即使使用标样进行校正,所测伊利石结晶度值都将失去意义。

3 分辨率与聚焦光路

衍射仪的分辨率是指测量结晶度非常好的粉晶时其衍射峰的最小半高宽值。也可简单地用(仪器能够测量的)最窄衍射峰的半高宽表达分辨率。分

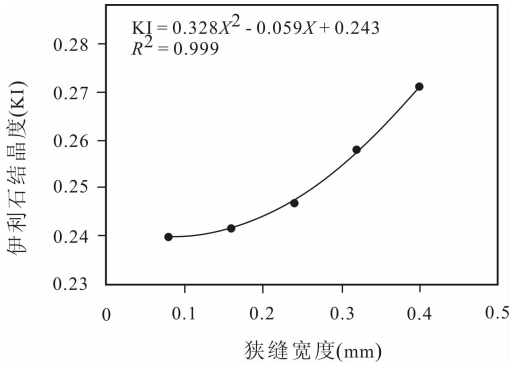


图 3 狭缝系统与衍射峰宽化关系(据王河锦等,2000),原因见图 4

Fig. 3 Relation between illite crystallinities (Kübler index) and slit system of an X-ray diffractometer (after Wang Hejing et al.,2000). Explanation is referred to figure 4

分辨率越高(半高宽越小)分离重叠衍射峰的能力越大,所得到的结构信息越多。因此,质量高的衍射仪其分辨率就高。而要达到高分辨率,衍射仪的(聚焦)光路就必须得到高度校准。任何偏离校准的光路都将使分辨率降低,并导致所测最小半高宽值增大,降低仪器分离重叠衍射峰的能力,同时会改变监测伊利石结晶度的能力。分辨率越低,对伊利石结晶度好(Kübler 指数小)的样品的监测能力越差,即对浅变质带样品的细小变化的监测能力越差。详见图 4。

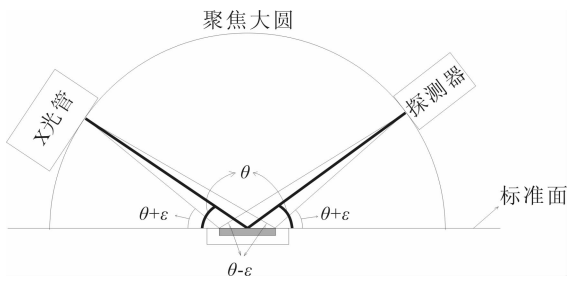


图 4 聚敛光路与衍射峰宽化

Fig. 4 Convergence alignment and broadening of an X-ray diffract (XRD) reflection

由于仅样品中心位于 Bragg 衍射角(θ)的位置,偏离中心的其它位置所产生的衍射角或偏大(θ+ε)或偏小(θ-ε)造成衍射峰的宽化。故狭缝越大,衍射峰越宽化

Because only central position of sample is coincided with the Bragg theta position (θ), all others (θ±ε) either higher or lower than the Bragg theta, it leads the broadening of an XRD reflection, and thus, the larger the slit system is the wider the XRD reflection

4 样品的平整度与衍射峰的宽化

样品表面平整度对衍射峰宽化的影响可以描述

为样品表面高度偏离标准面的程度。理论上易推出当样品表面高于标准面时,衍射峰向高角度方向飘移,而低于标准面时,衍射峰会向低角度方向飘移。通常样品表面是达不到玻璃一样的平整光滑的,可能会有一部分样品颗粒表面与标准面一致,但更多的是高于或低于标准面的情况,因此,这些部分会产生衍射峰部分向高角度飘移部分向低角度飘移,其结果是产生衍射峰的另一种宽化,我们称“样品表面粗糙宽化”。用 Si 标样进行倾斜测试表明,随着倾斜度的增加(样品表面偏离标准面的程度加大),最大衍射强度降低,衍射峰宽化程度加大,衍射强度与衍射峰宽化呈现出负幂增长的规律,如图 5 所示。

5 校正经验公式与宽化粒度边界

目前,有 100 多位学者及其实验室使用伊利石结晶度标样校正仪器,所发表的伊利石结晶度数据在国际上具有可对比性,他们的数据误差小于 5%。然而,他们所得到的校正经验公式各不一样。除了使用的仪器类型和世代不一样,仪器光路校准和测试条件不一样,制样效果(可能的)不一样外,仪器的起始宽化效应(宽化边界)不同也是重要的起因。起始宽化(边界)是影响校正经验公式参数的重要因素,根据 Klug 等(1974),具有 Debye-Scherrer 光路的衍射仪,其起始宽化粒度为 1000 Å,而高分辨衍射仪的起始宽化粒度为 3000 Å。以阿尔卑斯 Helvetic 沉积物伊利石 1nm 衍射峰形态特征为基础,按照 Scherrer 方程计算,具备 Debye-Scherrer 光路系统的衍射仪的监测宽化粒度为 1000~50 Å,其监测伊利石结晶度 Kübler 指数的范围是 0.058~1.15(°Δ2θ, CuKα),而高分辨衍射仪的监测宽化粒度为 3000~50 Å,其监测伊利石结晶度 Kübler 指数的范围是 0.019~1.15(°Δ2θ, CuKα)。因此,不同型号衍射仪其宽化粒度边界是不一样的,而具有不同对光效应光路系统的相同型号衍射仪其宽化粒度边界也是不一样的,因此必定导致其对衍射峰宽化监测能力的不同。换句话说,不同型号衍射仪和具有不同的对光效应系统的相同型号衍射仪它们各自监测衍射峰宽化的能力不同,即各台仪器的检测衍射峰宽化的范围不同,因此对同一套标样监测出的宽化值(半高宽)不同。这种(各台)衍射仪不同监测衍射峰宽化的能力被发表的各种不同的伊利石结晶度标样的校正经验公式(包括斜率与截距不同)所证实。因此,引用他人发表的伊利石结晶度校正经验公式校正自己的数据哪怕是相同型号的衍射仪

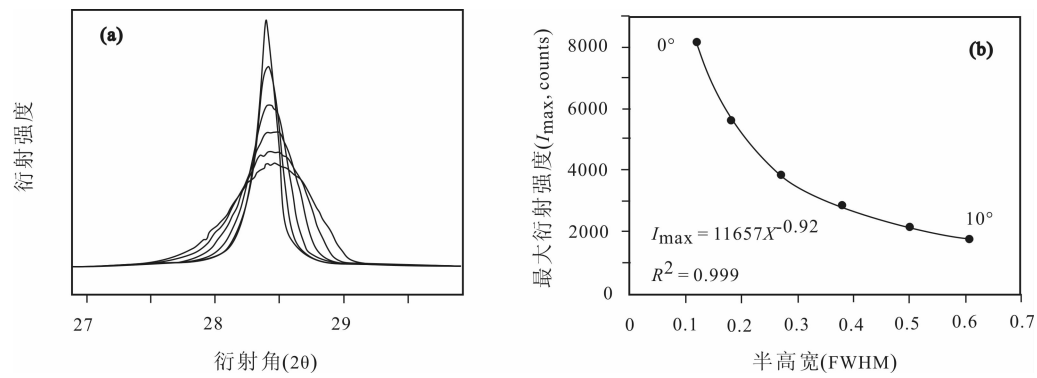


图 5 样品倾斜与衍射峰宽化的关系

Fig. 5 Relation between tilting of sample and broadening of a reflection

样品越粗糙,样品表面偏离标准面距离越大(等价于样品的倾斜度越大)其结果是衍射峰越宽化

(a)—不同倾斜角所对应 Si(111)衍射峰;(b)—最大衍射峰强度与衍射峰半高宽呈负幂函数关系

The more coarse the sample surface is, the further away from the standard position and thus the more broadening of an XRD reflection

(a)—XRD patterns of Si(111) reflection at different tilting angles;

(b)—a minus power relationship between maximum intensity and FWHM of Si(111) reflection

也是错误的。粒度大小与 1nm 衍射峰的宽化的关系见图 6。

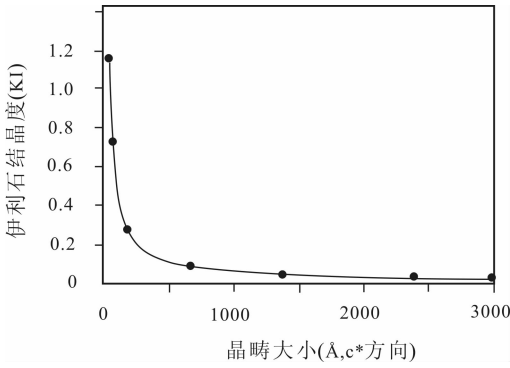


图 6 粒度大小与 1nm 衍射峰的宽化的关系

Fig. 6 Relation between domain size and broadening of 1nm XRD reflection (KI)

6 标样的使用与近变质带的测量与划分

由于伊利石结晶度标样的重要性,在第二届 Kübler-Frey 国际专题研讨会圆桌会议(德国 Dresden,2014 年 9 月 18 日)上专家们再度讨论了伊利石结晶度标样所标定的近变质带的界限问题并一致同意以瑞士东部阿尔卑斯 Helvetic 沉积物为基地,以 Basel 大学数据建立近变质带的界限(即近变质带的上一下界限其 Kübler 指数为:0.25~0.42°Δ2θ,CuKα)。

关于 Kübler 指数的近变质带界限,早期由于使用图形记录(Chart-record)衍射仪,其界限以 mm 为单位,后转换为角度(0.25~0.42°Δ2θ,CuKα)。这

一界限是建立在“标样”标定衍射仪的基础上的,并且有粘土矿物对应的演化序列。Kübler 提供的阿尔卑斯标样(在瑞士 Neuchâtel 大学,Basel 大学,Bern 大学实验室使用,是名副其实的瑞士标样)是一块包含伊利石绿泥石石英和少量长石的岩石芯片,伊利石含量很高。在测量伊利石结晶度时,需先测量该标样,当伊利石 1nm 衍射峰强度达到一定量时,衍射仪所设定的条件才可用于伊利石结晶度的测量。而由此测量的伊利石结晶度数据介于 0.25 和 0.42(°Δ2θ,CuKα)时,样品及其采集的地段处于近变质带范围,高于该界限则处于成岩带(diagenetic zone),低于该界限则处于浅变质带(epizone)。1980s 年代伊利石结晶度的广泛应用(测量)产生了许多“问题”,其中最主要的是各实验室所测的伊利石结晶度数据偏差巨大。尤其是进行对比时其偏差量可达到±40%(Kisch,1991)。按照近变质带的界限 0.25~0.42(°Δ2θ,CuKα)计算,近变质带的伊利石结晶度界限变化将超过近变质带的带宽,即可产生一个带以上的偏差。这是一个较大的失误。一个自然界的样品的伊利石结晶度决不能被“人为地”测量为不同的数值!而由此产生的“争议”毫无意义。为了解决这一问题,国际地科联 294 项目专门成立了伊利石结晶度小组,建立了一套伊利石结晶度标样(Kisch 1991)。这一成果使得原来±40%的测量偏差缩小到了 2.4%~4%的范围内。从而使得人们所测的伊利石结晶度数据具有了真正对比的意义。这是一个巨大的进步!当然,Kisch 提出的标样由于没有以瑞士标样标定的近变质带的

界限为准,而是 $0.21\sim0.38(^{\circ}\Delta2\theta, \text{CuK}\alpha)$,这导致了人们最终选择了以瑞士标样标定近变质带界限的 Warr 等(1994)的标样标定自己的衍射仪。

对于标样的测试,须分别测试标样组各标样的 1nm 衍射峰的半高宽,再与标准值比较求出二者的关系式,才可进行校正。按照统计学原理,标样必须测试 $\geq 6\sim 8$ 次,求平均值和偏差,只有当偏差小于 5%时,所测值才可使用。否则,需要调节测量条件,直至满足 $< 5\%$ 的要求。表 1 为实测 Warr 等(1994)标样组编号 SW-4 标样的具体例子。有关标样事宜请参阅文献 Warr 等(1994)和 Kisch (1991)。

值得指出的是,所有的衍射仪在出厂时仅对 d 值标样进行校正,没有进行伊利石结晶度标样的校正。这是因为伊利石结晶度涉及非常专业的研究领域。

表 1 Warr 等(1994)标样 SW-4 号样品的实验测试与数据处理
Table 1 Treatment and experimental data of SW-4
of IC set by Warr et al. (1994)

编号	Kübler 指数 ($^{\circ}\Delta2\theta, \text{CuK}\alpha$)	数值特征	结果
SW-4-1	0.285	平均值	0.288
SW-4-2	0.281	标准偏差	0.004422
SW-4-3	0.284	相对偏差%	1.54
SW-4-4	0.294	最大值	0.294
SW-4-5	0.287	最小值	0.281
SW-4-6	0.292	相对偏差 $\leq 5\%$, 平均值有效可用。	
SW-4-7	0.284		
SW-4-8	0.293		
SW-4-9	0.290		
SW-4-10	0.290		

7 结论

(1)图形记录衍射仪所测伊利石结晶度 Kübler 指数比数字化衍射仪所测值略偏大;

(2)狭缝越大,所测 Kübler 指数越大;

(3)只有使用国际标样标定衍射仪所测伊利石结晶度 Kübler 指数才可达到国际对比的准则,否则所测伊利石结晶度值的偏差可达到和超过一个变质带的范围;

(4)任何时候测量伊利石结晶度都需使用国际标样标定时的测量条件;

(5)近变质带的界限为 $0.25\sim0.42(^{\circ}\Delta2\theta, \text{CuK}\alpha)$ 源自 Kübler 标样,由 Warr 等(1994)伊利石结晶度标样标定;

(6)各实验室所得到的校正经验公式是不同的,

与衍射仪的型号、代差以及测量条件有关,不可相互使用。

致谢:本文由国家自然科学基金资助(基金编号:41372061,40821002)。

参 考 文 献

刘东生等. 1985. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1~481.

王行信,辛国强. 1980. 松辽盆地白垩系泥岩粘土矿物的成岩演变规律与油气分布关系. 见: 杨万里主编. 松辽陆相盆地石油地质. 北京: 石油工业出版社, 178~184.

王河锦, 朱明新, 徐庆生, 刘楚雄, 边智红. 2000. 狭缝系统与伊利石结晶度 Kübler 指数的测定及相关问题讨论. 地质论评, 46(6): 588~593.

赵孟为, Ahrendt H. Wemmer K. Behr H-J. 1996. 鄂尔多斯盆地志留—泥盆纪和侏罗纪热事件—伊利石 K—Ar 年龄证据. 地质学报, 70(2): 186~194.

朱光. 1995. 利用伊利石结晶度确定碎屑沉积岩甚低级变质等级. 石油勘探与开发, 22(1): 33~34.

Bozkaya Ö, Yalın H, Gönçüoğlu M C. 2012. Diagenetic and very low-grade metamorphic characteristics of the Paleozoic series of the Istanbul Terrane (NW Turkey). Swiss Journal of Geoscience, 105(2): 183~201.

Frey M. 1987. Low Temperature Metamorphism. Glasgow and London: Blackie & Son Limited, 1~58.

Kisch H J. 1991. Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. Journal of Metamorphic Geology, 9(6): 665~670.

Klug H R, Alexander L E. 1974. X-Ray Diffraction Procedures for polycrystallines and amorphous materials, 2nd ed. New York: Wiley. 1~966.

Kübler B. 1964. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. Revue Institut de la Français de Pétrole, 19: 1093~1112.

Kübler B. 1967. La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. In: Etages tectoniques, Colloque de Neuchâtel 1966, 105~121. Université Neuchâtel, à la Baconnière, Neuchâtel, Switzerland.

Kübler B. 1968. Évaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Bull Cent Recherche Pau-SNPA 2: 385~397.

Mählmann R F, Frey M. 2012. Standardisation, calibration and correlation of the Kübler-index and the vitrinite/bituminite reflectance: an inter-laboratory and field related study. Swiss Journal of Geoscience, 105(2): 153~170.

Merriman R J. 1991. Very low-grade metamorphism. Special issue of Journal of Metamorphic Geology, 9(6): 663~800.

Wang Hejing, Zhou Jian. 2000. The relationships between the Kübler index, Weaver index and Weber index of illite crystallinity and their applications. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 80(2): 187~198.

Wang Hejing. 1994. Diagenesis and incipient metamorphism of

Helvetic sediments, clay mineral data. Doctoral thesis, University of Basle, Switzerland

Warr L N, Rice A H N. 1994. Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(2): 141~152.

Weaver C E. 1960. Possible uses of clay minerals in search for oil. *Amercan Association of Petroeum Geologists Bulletin*, 44(9): 1505~1518.

Weber F, De Segonzac G D, Economou C. 1976. Une nouvelle expression de la ‘cristallinité de l’illite et des micas. Notion d ‘épaisseur apparente’ des cristallites. *Compte Rendu Sommaire de Seances de la Societé Géologique de France*, 5: 225~227.

Weber K. 1972. Notes on the determination of illite crystallinity. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 6:267~276.

Calibration of Illite Crystallinity Kübler Index and Determination of Anchizone

WANG Hejing^{1,2)}, ZHOU Zhao¹⁾, WANG Ling¹⁾, YUAN Lei¹⁾, AN Jiali¹⁾, HUANG Baoling²⁾

1) School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871;

2) Key Laboratry of Orogenic Belt and Crust Evolution, Ministry of Education of China, Beijing, 100871

Abstract

Like using “weight set” to calibrate scale, the measurement of illite crystallinity (IC) needs the same kind of “weight set” to calibrate the X-ray diffractometer too. This leads the IC measurement go smoothly and make it comparable internationally. This “weight set” is called IC standards or international IC set. The 2nd Kübler-Frey international symposium hold a round table meeting to discuss the problems about the illite crystallinity standardization including the international IC set and the boundaries of anchizone. It is unanimously agreed that to calibrate the illite crystallinity Kübler index it is important and essential to use international IC set, and that any publish with IC data without calibrated with international IC set will be rejected. Only those calibrated with international IC set can be used to determine the anchizone in a level of comparable internationally. This study discusses these problems arising within illite crystallinity measurement including instrumental type and difference, alignment situation, measuring conditions, sample conditions and calibration technique etc.

Key words: illite crystallinity; standards; Kübler index; anchizone; calibration of X-ray diffractometer