

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

关于伊利石结晶度 Kübler 指数的误差计算

王河锦

(北京大学地质学系, 100871)

内容提要 本文讨论了测量 Kübler 指数时产生的误差来源; 提出以统计学方法描述“Strip 型”衍射峰的半高宽度及其误差大小; 以衍射强度、衍射峰形态与测量条件关系式描述“Digital 型”衍射峰半高宽的测量误差大小。并特别提出了数字化衍射仪平滑操作产生的误差原理和总体趋势。提出的原理及公式, 不仅适合半高宽的误差计算, 也适合于其他衍射参数的分析计算, 并可用于数字化光谱分析计算中。

关键词 伊利石结晶度 Kübler 指数 误差计算 数据平滑

伊利石结晶度(Illite Crystallinity)是划分成岩—变质变化过程的重要定量指标之一^[1,2]。不仅广泛应用在成岩作用—低温变质作用研究中, 而且也应用于有机矿产地质、第四纪黄土及古气候学等研究中^[3~5]。随着科学进步与技术水平的提高, 人们不仅认识到温度等内在因素对伊利石结晶度的影响^[3], 而且也认识到许多干扰伊利石结晶度测定的因素, 如 Frey^[6]从实验中观测了薄片厚度对伊利石结晶度值的影响; Robinson, Warr & Bevins^[7]讨论了样品处理与伊利石结晶度值的变化; Krumm & Buggisch^[8]分析了粒度大小及定向性对伊利石结晶度测定的影响; Yang & Hesses^[9]则测量了同一露头多块岩石样品伊利石结晶度的偏差。为此, 1991 年, 地科联 294 项目低温变质委员会推荐了伊利石结晶度测定的样品处理程序和实验条件^[10], 以便最大限度地减弱这些因素的干扰, 利于对温度、时间、介质等内在因素与伊利石结晶度关系的探讨。这一方案的建立, 大大推进了伊利石结晶度的研究, 促成了伊利石结晶度的国际对比。然而, 在测定伊利石结晶度时, 一个重要的、不可忽略的因素是测量精度与误差大小。只有小于定量误差范围内的数据才可使用。忽略这一因素, 往往会造成数据的混乱, 无对比性和结果的难以解释(尤其数据少时)。

在我国, 由于研究人员通常以送样取结果的方式由实验人员测定伊利石结晶度, 其结果往往令人沮丧。如用十几分钟甚至几分钟测完粘土矿物低角度到中角度($3\sim 40^\circ 2\theta$)的主要衍射区(如: $2^\circ/\text{min}$, $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速度), 测量伊利石 $10\text{ \AA}$ ($10\text{ \AA} = 1\text{ nm}$, 下同)衍射峰的时间仅几十秒(30s 甚至几秒), 这对于中等—中弱的衍射会产生大的误差。因而, 其结果也难以达到定量划分的要求。只有在正确理解 X 射线衍射本质及其规律的基础上, 按照规范程序, 选择适合的测量条件, 才能准确测量伊利石结晶度。本文特就此问题进行探讨。

1 伊利石结晶度与 Kübler 指数的含义

根据结晶学的定义, 一个矿物的结晶程度(即结晶度)应该是晶体结构中原子或离子规则

注: 本文为 WZF-100794 资金、博士后科学基金和国家教委启动基金的资助。

本文 1997 年 10 月收到, 1998 年 1 月改回, 刘淑春编辑。

排列状况的描述。这种状况不仅包括晶体内部是否存在空缺、错断、扭曲,而且还包括在三维空间的延续距离的大小^[11]。故伊利石结晶度应该描述伊利石内部结构的完整性和三维空间的延续性两个重要内容。

1964年,Kübler^[1]提出以伊利石 10 Å 衍射峰的最大衍射强度(高度)之半高宽度(FWHM)表示伊利石结晶度。由于 Kübler 提出的半高宽参数基于结晶学原理,简单、方便、较稳定,误差源少,因而被广泛运用,并称为 Kübler 指数。

根据 Scherrer^[12]公式:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (1)$$

式中: β 为衍射峰的半高宽, K 为形态常数, λ 为X射线波长, L 为粒度大小或一致衍射晶畴大小, θ 为布拉格衍射角。衍射峰的半高宽 β 是晶体大小 L 的函数,随着晶体大小(L)的增大衍射峰的半高宽(β)变小,反之则变大。因此,Kübler 指数实际上是用衍射峰的半高宽代表晶体大小而表达伊利石的结晶度。它定量描述了伊利石晶体大小这一重要的结晶度内容。然而,Scherrer 公式仅描述完整晶体粒度大小与衍射峰宽度的定量关系,故 Kübler 指数实际上是假定所研究伊利石是完整的,内部没有空缺、错断和扭曲。这是 Kübler 指数的一个重要应用前提(假定)。同时,Scherrer 公式描述衍射峰形态要素与晶体平均一致衍射晶畴大小的关系,所以 Kübler 指数反映样品中伊利石晶体的平均大小。

2 Kübler 指数的测量

2.1 最低衍射强度的判断

测定 Kübler 指数时,首先需要判断伊利石 10 Å 衍射峰衍射强度是否达到定量测量的最低要求,否则应重新制样,以使伊利石在样品中的含量进一步提高。判断伊利石 10 Å 衍射峰衍射强度的基本原理可由 5% 标准偏差确定,>5% 时样品应重新制备,只有<5% 时才可进行伊利石结晶度的测定。百分标准偏差的计算可按式进行^[11]:

$$100\sigma = \frac{100}{R-1} \sqrt{\frac{R(R+1)}{Np}} \quad (2)$$

式中: R 为衍射峰峰高(包括背景)比背景高; Np 为衍射峰峰高总计数; σ 为标准偏差。

判定所测样品伊利石 10 Å 衍射峰达到定量测量衍射强度后,才可进行 Kübler 指数测量。

2.2 背景线的确定

测定伊利石结晶度 Kübler 指数时,需先确定背景线,再测量 10 Å 衍射峰的半高宽,如图 1 所示。半高宽单位以前以走纸宽度(mm)为准,现在代之以衍射角 2θ 宽度($^\circ\Delta 2\theta$)为单位。

对于 Strip-chart 衍射仪(即老式走纸记录衍射仪),10 Å 衍射峰背景线

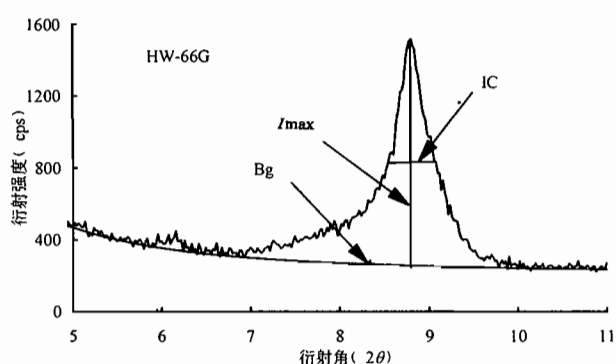


图 1 伊利石结晶度 Kübler 指数的测量

Fig. 1 The measurement for Kübler Index of illite crystallinity

Bg—背景线; $I_{\max}$ —最大衍射强度; IC—Kübler 指数

Bg—Background line; $I_{\max}$ —maximum intensity; IC—Kübler Index of illite crystallinity

的确定,通常是由衍射峰两旁的背景线的延伸(估计)而来,即手工绘制。可以有3种类型:向上弯曲线,向下弯曲线和直线型。无论那种类型都具有不定性,即受人为因素干扰大。

对于 Digital 衍射仪(即计算机控制的数字化衍射仪),背景线的确定可由计算机协助处理,如 Siemens-D500、D5000、D/max 2000 及国产 BD-90 型等衍射仪。装备 Siemens-D500、D5000 以及新型 Philips 衍射仪的 Diffrat-3.2 软件,其背景线的确定是以所选衍射区段的起始点连线,并由低于此连线的背景线下拉而成,其他高于此连线的背景线则由连线向上弯曲而构成。因此,它有两种类型的背景线,即直线型和向上弯曲线。其他软件有的以所选区段起始处的平均背景值连线作为背景线,构成直线型背景;有的也可进一步加入线条的弯曲控制操作。与走纸记录衍射仪相比,背景线的绘制更精确,但依旧是人为确定的。而完全由计算机自动选定的背景线,许多情况下,只有某些区段是适用的,相信将来会有所改进。

2.3 最大衍射强度点(最高点)的确定

对于 Strip-chart 衍射仪(即走纸记录衍射仪),衍射峰的最大衍射强度,常选在最大衍射峰轨迹的中间点。而 Digital 衍射仪是由计算机自动确定,常为除去背景后的最高(大)点。

2.4 关于数字化衍射仪平滑操作

通常,数字化衍射仪可对衍射图进行平滑操作,使“粗糙”的衍射图变为“光滑”的衍射图。这种操作,实际上是对衍射图数据进行平均滑动,即以某个数据及相邻左右偶个数据之平均值代替该数据的一种数值变换,其结果是使数据的“波动”性减小。从图形上看,这种操作具有“削棱角”或“弯道取直”的作用,如图2所示。对于具有宽缓波状趋势曲线或直线趋势线条的图形

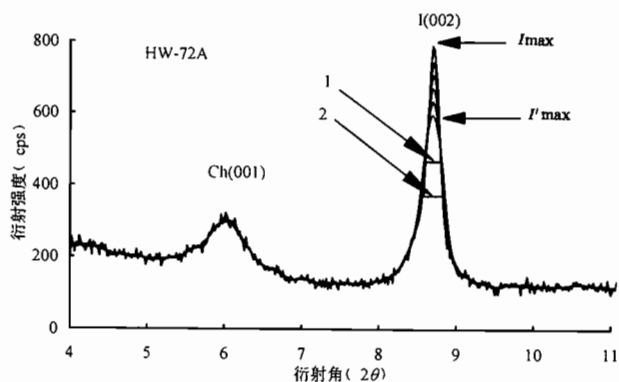


图2 数字化衍射仪中平滑操作产生的“去顶角、去棱角”现象

Fig. 2 Smooth operation and its “cutting top/angle” effect

Ch(001)—绿泥石(001)衍射峰; I(002)—伊利石(002)衍射峰; I_{max} —伊利石(002)衍射峰原始最大衍射强度; I'_{max} —随着平滑点数由5、7、9到11,伊利石(002)衍射峰降低的最大衍射强度; 1—原始伊利石(002)衍射峰的半高宽; 2—随着平滑点数由5、7、9到11,伊利石(002)衍射峰增大半高宽

Ch(001)—Chlorite (001) reflection; I(002)—illite (002) reflection; I_{max} —original maximum of illite (002) reflection; I'_{max} —decreased maximum of illite (002) reflection after smooth from 5, 7, 9 to 11 points; 1—original FWHM of illite (002) reflection; 2—increased FWHM of illite (002) reflection after smooth from 5, 7, 9 to 11 points

(数据),这种平滑操作是十分完美的,它能帮助寻找曲线的中心轨迹。如宽缓的“锯齿状”绿泥石(001)衍射峰,经平滑后其宽缓的衍射峰轮廓更加突出。而原始背景线的平滑操作能帮助寻找背景线的中心轨迹,如图2中“锯齿状”背景线,经平滑后,其中心背景轨迹更明显。然而,对于衍射峰,尤其对于尖锐狭窄的衍射峰而言,这种“削棱角”或“弯道取直”的平滑操作,不仅使衍射峰的顶角被削去,造成最大衍射强度变小、半高位置下移、半高宽变大,而且使衍射峰底部变宽。如图2中伊利石10 Å衍射峰,经平滑后,其“顶角”被“削去”,最大衍射强度变小,衍射峰半高位置下移,半高宽变大,图中随着平滑点数由5、7、9到11点的变大,衍射峰峰高不断下移,半高宽也由1处

变为2处。

可见,一般情况下,平滑会引起各种衍射峰参数的变化。这是一种非常危险的操作,尤其对于伊利石结晶度测定更是如此。就粘土矿物而言,除了混层物相衍射峰可进行这种平滑操作外,其他非混层粘土矿物衍射峰的平滑操作都会引起衍射峰形态的改变,并导致衍射参数的变化。对于其他非粘土矿物,通常具有较强的衍射效应,易形成尖锐衍射峰,不宜作平滑操作。根据实际操作(图3),当高比100倍宽近于15时,7点平滑产生的最大衍射强度降低约为5%;而高比100倍宽近于30时,7点平滑产生的最大衍射强度降低约10%,比高比100倍宽为15时降低一倍。这表

明高宽比是控制由平滑产生的强度降低的主要因素。图4表明,随着衍射峰形态完整参数 SS/HW [13] 的减小,平滑总趋势产生半高宽的增加变小;而对于 $SS/HW < 5\%$ 的平滑,这种规律则由于衍射峰形态不完整而变得清楚。当衍射峰形态完整参数(SS/HW)为0.1时,3点平滑引起的衍射峰半高宽的增加约为5%;当 SS/HW 为0.032时,5点平滑引起半高宽增加约1.5%。由此可见,对于半高宽近于 $< 0.5^\circ 2\theta$ 者,不宜进行平滑操作。

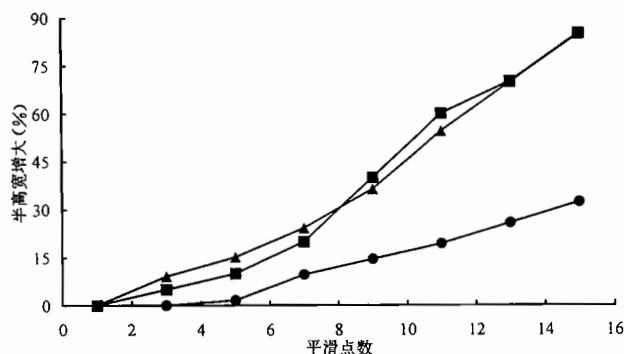


图4 随着平滑点数的增大,衍射峰半高宽随之增加
Fig. 4 FWHM increases as the smooth point increases

点线形式及样品来源与图3相同(Line forms and sample sources are the same as Fig. 3)

峰相比有一定的差别,其半高宽一般较 Strip-chart 衍射仪之衍射峰偏小,只有在衍射峰具有水平背景线时才相等。

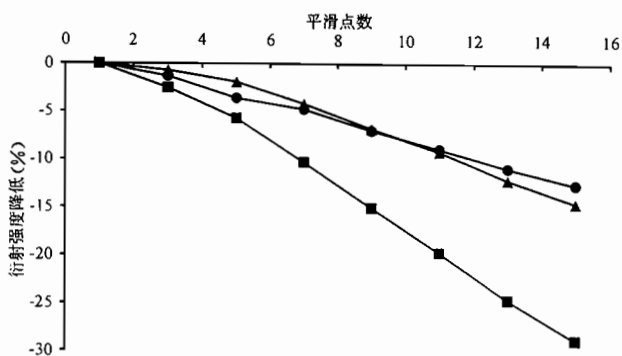


图3 随着平滑点数的增大,最大衍射强度随之降低
Fig. 3 The maximum intensity decreases as the smooth point increases

■—HW-72A, $SS/HW=0.1$, 高/100 宽=33; ▲—HW-70G, $SS/HW=0.061$, 高/100 宽=17; ●—HW-66A, $SS/HW=0.032$, 高/100 宽=15
■—HW-72A, $SS/HW=0.1$, height/100 width=33; ▲—HW-70G, $SS/HW=0.061$, height/100 width=17; ●—HW-66A, $SS/HW=0.032$, height/100 width=15

2.5 半高宽即 Kübler 指数的测量

对于 Strip-chart 衍射仪绘出的衍射峰,半高宽的测量是过最高点向(垂直 2θ 方向)背景线作联线并在其一半处绘截线(平行 2θ 方向),测量截线与衍射峰轨迹交点之间的宽度(或交点之中心点)即为半高宽。

对于 Digital 衍射仪的衍射峰,通常半高宽的测量是由计算机自动进行的(也有的衍射仪不具此功能)。由于自动处理过程中背景线的除去是数值计算过程,除去背景后衍射峰的形态通常与 Strip-chart 衍射仪绘出的衍射

3 Kübler 指数误差的计算

在测量 Kübler 指数时,其误差的来源主要为:①X 射线衍射的随机性和脉动性(random and fluctuate)产生的误差^[14];②视读误差;③机械误差。

对于 Strip 衍射仪,上述 3 种误差构成伊利石结晶度测量的主要误差。X 射线衍射的随机性和脉动性加上机械传动记录使(绘出的)衍射峰的形态成为时间的函数,背景线、最大衍射强度点确定过程中人为因素的干扰使得半高宽的读取成为对 Kübler 指数的一次观察。根据统计学原理^[15],Kübler 指数的测量应进行多次观察才能接近其真值。故可用半高宽的平均值代表其真值,用标准偏差代替其误差大小,从而有:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (X_i) \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (4)$$

式中: $\bar{X}$ 为平均值, N 为测量次数, X_i 为某次测量值, σ 为标准偏差。

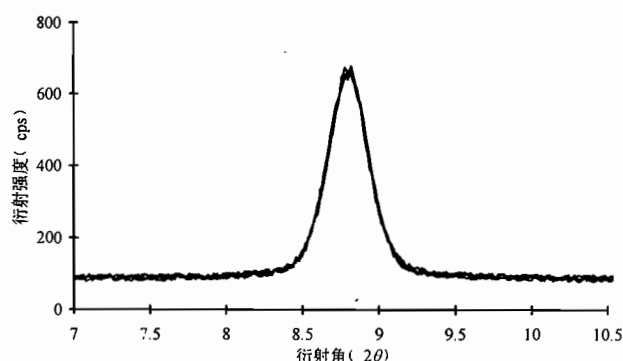


图 5 由高质量 Siemens-D500 衍射仪做的 10 Å 衍射峰的重叠测试

Fig. 5 Replicate measurements of 10 Å reflection with high quality Siemens-D500 diffractometer

测量条件为 0.02°2θ, 5s 扫描时间。6 次测量无论是衍射强度还是半高宽误差都小于定量误差标准(2σ 水平)

Measuring conditions: 0.02°2θ step and 5 seconds. Error level (2σ) is lower than 5% for both intensity and FWHM in 6 time measurements

对于高质量数字化衍射仪,通常由于其具有较高的重复性,其标准样品的重复测量误差常小于定量误差范围(如 Siemens-D500, D5000 衍射仪,图 5),故测定伊利石结晶度的主要误差来源为 X 射线衍射的随机性和脉动性产生的误差。本质上, X 射线的产生是一种量子物理过程,具有随机性和脉动性,并服从于高斯分布。因而,探测仪所收集到的衍射 X 射线也具有随机性和脉动性,是时间的函数,其强度具有统计学的意义,其强度的标准偏差由总量(total counts)的平方根计算^[11]。

由于 X 射线衍射的随机性和脉动性产生的衍射强度偏差必然影响其衍射峰形态,从而导致衍射峰形态参数的测定误差。1994 年,笔者^[13]曾分析了 X 射线衍射的随机性和脉动性与衍射峰形态及测量条件(步进大小和扫描速度)三者的关系,提出了描写它们之间的 8 个定量关系式,其中,衍射峰半高宽相对误差与测量条件及衍射强度的关系式为:

$$\Delta HW(\%) = 100 \{ \sqrt{2(SS/HW)^2 + 1} - 1 \} \quad (5)$$

$$\Delta HW(\%) = 100K \sqrt{(2I_{\max} T)^{-1}} \quad (6)$$

式中: ΔHW 代表半高宽的相对误差, K 为常数, SS 为步进大小(2θ), HW 为半高宽(°2θ),

$I_{\max}$ 为不包括背景的衍射峰最大衍射强度(cps), T 扫描时间(s)。(5)、(6)式表明,衍射峰半高宽相对误差与衍射峰的完整形态系数(SS/HW)成正比,随其增大而增大;而与衍射峰最大衍射强度及扫描时间成反比,即随其增大而降低。据此可以估算数字化衍射仪之衍射峰的半高宽参数的测量误差,即 Kübler 指数的测量误差。

4 应用实例

4.1 衍射强度的判断

样品 105-OIF6 取自瑞士阿尔卑斯 Helvetic Santis 复理石^[16],由于样品中粘土矿物的主要物相为绿泥石,因此,伊利石 10 Å 衍射峰强度偏弱,峰高与背景比 R 约为 1.4/1,根据公式(2),衍射强度误差>5%,故该样品不必作伊利石结晶度测量(表1)。

4.2 “Strip-chart”衍射峰半高宽误差的计算

样品 HW-15 取自瑞士阿尔卑斯 Helvetic Sargans 复理石^[16],按国际低温变质委员会推荐方案制样,用 Philips “Strip-chart”衍射仪测定 $6.5 \sim 10.5^\circ 2\theta$ 衍射区 6 次,其 10 Å 衍射峰最低衍射强度相对误差<5%,用直尺测量 10 Å 衍射峰半高宽,按公式(3)计算半高宽平均值,即可计算出伊利石结晶度 Kübler 指数、标准偏差和相对误差(表2)。

4.3 “Digital”衍射峰半高宽误差的计算

样品 HW-74 取自松辽盆地深部侏罗系^①,按低温变质委员会推荐标准程序制样,用国产 BD-86 数字化衍射仪测量,其 10 Å 衍射峰最低衍射强度相对误差<5%,按照公式(5)、(6)计算其测量相对误差,结果如表3所示:

表1 伊利石 10 Å 衍射峰衍射强度相对标准偏差计算

Table 1 Relative standard deviation calculation for illite 10 Å reflection

样品号	总峰高 (counts)	背景高 (counts)	R	100σ
105-OIF6	3632	2614	1.389	7.77

表2 伊利石结晶度($^\circ 2\theta$)的统计测量误差计算

Table 2 Statistic error calculation for illite crystallinity($^\circ 2\theta$)

样品号	伊利石结晶度(Kübler 指数) (6次有效测量值)	伊利石结晶度 (平均值)	标准偏差 (σ)	相对误差 (%)
HW-15	0.375, 0.390, 0.400, 0.370, 0.405, 0.395	0.389	0.0139	3.57

表3 数字化衍射仪衍射峰半高宽测量相对误差计算

Table 3 Relative error calculation of FWHM for “Digital” reflection

样品号	步进大小 ($^\circ 2\theta$)	扫描速度 ($^\circ/\text{min}$)	最大衍射强度 (cps)	伊利石结晶度 ($^\circ 2\theta$)	相对误差(%) 公式(5)	相对误差(%) 公式(6)
HW-74	0.02	1	672	0.17	1.37	4.98

5 讨论

按照国际低温变质委员会推荐方案处理样品,测定伊利石结晶度,并计算其误差大小后,

① 王河锦. 松辽盆地的埋深变化——由成岩作用到变质作用, X 光衍射峰的叠加干扰及其在云母压力计研究中的应用. 北京大学博士后研究报告. 1996.

还应进行国际标样的校对,以便进行国际对比。国际标样的选择最好以原始国际标样,即国际上各实验室测量的原标样为准,以避免副样产生的样内变化(intra-sample variations)。

值得指出的是,晶体的不完整性也将影响衍射峰的形态,导致衍射参数的变化。如晶体在外部应力(Stress)作用下,易产生晶格扭曲和错断而产生应变(Strain)^[17],使衍射峰宽化并改变衍射峰的形态,从而影响 Kübler 指数的测定。故在完成最低衍射峰强度判断和数据测量精度分析后,伊利石结晶度不仅可指示成岩/低温变质的变化,而且还可提供应力/应变的重要信息。目前,分离衍射峰中晶体大小与应变的影响工作已获得成功。

参 考 文 献

- 1 Kübler B. Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Franç. Pédro*, 1964, 19: 1093~1112.
- 2 Frey M, Teichmüller M, Teichmüller R, Mullis J, Künzi B, Breitschmid A, Gruner U, Schwizer B. Very low-grade metamorphism in external parts of the Central Alps: Illite crystallinity, coal rank and fluid inclusion data. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 1980, 73: 173~203.
- 3 Frey M. Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In: *Low temperature metamorphism*. ed. Frey M, Blackie & Son Ltd, Glasgow, 1987. 9~58.
- 4 王行信,辛国强. 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的关系. 见:杨万里编. 松辽陆相盆地石油地质. 北京:石油工业出版社, 1980. 178~184 页.
- 5 刘东升等. 黄土与环境. 北京:科学出版社, 1985.
- 6 Frey M. Discontinuous metamorphic zonation, Glarus Alps, Switzerland: evidence from illite "crystallinity" data. *Schweizerische Mineralogisch und Petrographische Mitteilungen*, 1988, 68: 171~183.
- 7 Robinson D, Warr L N, Bevins R E. The illite 'crystallinity' technique: a critical appraisal of its precision. *J. Metamorphic Geol.*, 1988, 8: 333~344.
- 8 Krumm S, Buggisch W. Sample preparation effects on illite crystallinity measurement: grain-size gradation and particle orientation. *J. metamorphic Geol.*, 1991, 9: 671~677.
- 9 Yang C, Hesses R. Clay minerals as indicators of diagenetic and anchimetamorphic grade in an overthrust belt, External Domain of the southern Canadian Appalachians. *Clay Minerals*, 1991, 26: 211~231.
- 10 Kisch H J. Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *J. Metamorphic Geol.*, 1991, 9: 665~670.
- 11 Klug H P, Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and Amorphous materials. John Wiley & Sons, New York, ed. 2. 1974.
- 12 Scherrer P. Bestimmung dergrosse und der inneren struktur von kolloiteilchen mittels. *Göttinger Nachr. Math. Phys.*, 1918, 2: 98~100.
- 13 Wang H. Step size, scanning speed and shape of X-ray diffraction peak. *J. Appl. Cryst.*, 1994, 27: 716~721.
- 14 Mack M, Spielberg N. Statistical factors in X-ray intensity measurements. *Spectrochimica Acta*, 1958, 12: 169~178.
- 15 Bever W H. *Standard Mathematical Tables*, 26th ed. CRC Press, New York, 1981.
- 16 Wang H, Frey M, Stern W B. Diagenesis and metamorphism of clay minerals in the Helvetic Alps of eastern Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44: 96~112.
- 17 Langford J I, Louer D, Sonneveld E J, Visser J W. Applications of total pattern fitting to a study of crystallite size and strain in Zinc Oxide powder. *Powder Diffraction*, 1986, 1: 211~221.

On the Error Calculation of the Kübler Index of Illite Crystallinity

Wang Hejin

(Department of Geology, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract

The error sources were analyzed from the measurement of the Kübler Index. A statistical method was proposed for the error calculation of full width at half maximum (FWHM) of X-ray

diffraction peaks from the “Strip-chart” diffractometer, while formulas describing the relations among the intensity, shape and measuring conditions were used for that of “Digital” diffraction peaks. A special discussion is given for the data smoothing—an operation could be used for “Digital” peaks—in which the principle of error production and general trend of smooth operation are described. It is believed that these equations and principles could be also used for the calculations of any other peak parameters and digital spectrum analyses.

Key words: illite crystallinity; Kübler Index; error calculation; data smooth

作 者 简 介

王河锦,男,1958年生。1994年于瑞士巴塞尔大学获博士学位。现任北京大学地质学系副研究员,从事成岩作用、甚低级变质作用及粘土矿物学研究和教学工作。通讯地址:100871,北京大学地质学系。
