

间层粘土矿物X射线 衍射分析方法译文集

D. W. C. 麦克尤恩 R. C. 雷诺德 等 著



石油工业出版社

间层粘土矿物X射线衍射 分析方法译文集

D.W.C.麦克尤恩 R.C.雷诺德 等著

中国石油天然气总公司钻井工程局

石油工业出版社

(京)新登字 082 号

图书在版编目 (CIP) 数据

间层粘土矿物 X 射线衍射分析方法译文集/(美)麦克尤恩 (MacEwan, D.W.C.), 雷诺德 (Reynolds, R.C.) 著; 中国石油天然气总公司钻井工程局译。—北京: 石油工业出版社, 1994

ISBN 7-5021-1098-4

I. 间… II. ①麦…②雷…③中… III. ①间层状矿物: 粘土矿物-X 射线衍射分析-文集②粘土矿物: 间层状矿物-X 射线衍射分析-文集③X 射线衍射分析-间层状矿物: 粘土矿物-文集 IV. P575.5-53

内 容 提 要

本书在兼顾间层粘土矿物 X 射线衍射分析方法发展历史的基础上, 重点介绍了国外近期较为流行的分析方法, 内容既包括早期的 Hendricks—Teller 方程和傅里叶变换, 及由 Hendricks—Teller 方程而发展起来的峰移曲线法和三角图法, 也包括近期以 MacEwan 傅里叶变换为基础的计算机模拟方法和由此而发展起来的各种鞍/峰比法、工作曲线法、图表法和谱图(峰)分解法。

本书既具有较高的理论性, 又具有较强的实用性。可供地质、石油和农业等高等院校及科研院所的地质、石油地质、钻采工程、岩石矿物、非金属矿产和土壤等有关专业的实验人员参考, 也可供从事上述有关专业的教学和科研、生产人员参考。

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)

北京计量印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

—*—

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 477 千字 印 1—1 000

1994 年 3 月北京第 1 版 1994 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-1098-4/TE·1019

定价: 20.00 元

前 言

间层粘土矿物是一种由二种或二种以上粘土矿物单元晶层组成的特殊类型粘土矿物,根据单元晶层的种类,可以把间层粘土矿物划分为二组分间层粘土矿物和三组分间层粘土矿物;根据单元晶层的类型,可以把间层粘土矿物划分为伊利石/蒙皂石间层矿物、绿泥石/蒙皂石间层矿物和高岭石/蒙皂石间层矿物等不同类型;根据单元晶层沿 c^* 轴堆积的规律性,可以把间层粘土矿物划分为规则间层粘土矿物和不规则间层粘土矿物。大多数间层粘土矿物在含油气沉积盆地中均有分布,尤其是作为蒙皂石成岩作用产物的各种类型伊利石/蒙皂石间层矿物在含油气沉积盆地中分布更是广泛。

近几十年来,含油气沉积盆地中的蒙皂石成岩作用研究引起了国内、外广大石油勘探开发工作者的普遍关注,对蒙皂石的成岩作用研究已成为石油地质和石油开发研究课题中的一项必不可少的内容。首先,蒙皂石 $\rightarrow$ 伊利石成岩转化与有机质热演化密切相关,各种类型的伊利石/蒙皂石间层矿物既是成岩程度的最有效标志,又是有机质成熟度的间接标志;其次,蒙皂石 $\rightarrow$ 伊利石成岩转化过程中的蒙皂石脱水作用可以为油气初次运移提供载体,蒙皂石成岩产物——伊利石/蒙皂石间层矿物和伊利石矿物的 H 、 O 和 K 、 Ar 同位素研究可以用于探讨油气运移的方向和油气聚集的时间;第三,不同类型的伊利石/蒙皂石间层矿物具有不同的水化膨胀性能,伊利石/蒙皂石间层矿物的种类、含量和分布特征既是重要的储层物性参数,又是控制井壁稳定性的主要因素,它的准确鉴定可以为与油层保护和井壁稳定等密切相关的石油钻采工程设计与施工提供最直接的依据。由此可见,为更加有效地解决各种石油地质及开发问题,对伊利石/蒙皂石间层矿物的准确鉴定具有极其重要的意义。

自从 Hendricks 和 Teller (1942) 发表了用于间层粘土矿物分析的 Hendricks—Teller 方程至今,为了准确地鉴定间层粘土矿物,国外许多学者进行了大量的探索性研究并提出了多种不同的间层粘土矿物分析方法。自从1975年我国引进第一台 X 射线衍射仪以来,国内石油系统的许多粘土工作者,对间层粘土矿物的分析方法也进行了大量的探索性研究并提出了一些以国外方法为基础的改进方法。鉴于目前国内石油系统各实验室大都配备了 X 射线衍射仪,为了建立一个既具有国际领先水平又具有我国特色的间层粘土矿物分析方法以满足国内石油勘探开发需要,中国石油天然气总公司钻井工程局委托徐同台组织翻译了此文集,由包于进、张有瑜负责从1942年至1991年的各种外文文献中挑选了22篇具有代表性的与间层粘土矿物分析方法有关的文章,内容既包括早期的 Hendricks—Teller 方程和傅里叶变换及由 Hendricks—Teller 方程而发展起来的峰移曲线法和三角图法,也包括近期的以 MacEwan 傅里叶变换为基础的计算机模拟方法,以及由此而发展起来的各种鞍/峰比法、工作曲线法、图表法和谱图(峰)分解法。

同对其它事物的认识一样,人们对间层粘土矿物的认识也是由浅到深逐步深入的。早期人们仅把间层粘土矿物看作是一种简单的混合物,后来,随着认识的不断深入,人们发现间层粘土矿物并不是简单的混合物,而是在结构、成分和形态特征上均具有一定规律性的一种特殊类型的粘土矿物。由于本译文集所选文章的时间跨度较长且选自不同刊物,所以对间层

粘土矿物的命名各篇文章并不统一，有的称其为混合物，有的称其为混层（粘土）矿物（混层作用），有的称其为间层（粘土）矿物（间层作用）。为了便于对比和避免混乱，本译文集全部将其译为间层（粘土）矿物（间层作用）。

本译文集的22篇文章分别由从事粘土矿物分析与研究工作的20位同志翻译，最后由张有瑜统一校订。书中插图由中国地质大学（北京）绘图室赵玉栋等同志清绘。

由于我们水平有限，加之时间仓促，所以译文中肯定会存在许多不当之处，恳请广大读者批评指正。

中国石油天然气总公司钻井工程局

目 录

部分有序层状晶格中的 X 射线干涉作用	(1)
层状系统 X 射线散射作用研究的傅里叶变换方法——I. 间层矿物分析方法	(11)
层状系统 X 射线散射作用研究的傅里叶变换方法——II. 各种类型间层作用 的 X 射线衍射效应计算	(28)
沉积岩中间层粘土矿物的分布和鉴定	(36)
三种粘土矿物间层混合物的 X 射线衍射分析	(52)
晶粒大小对表观晶格间距的影响	(62)
伊利石/蒙脱石间层矿物的间层作用特征	(65)
尼罗河三角洲西部沉积物的粘土矿物学	(84)
间层粘土矿物的 X 射线衍射分析	(99)
伊利石/蒙皂石间层矿物的 X 射线粉末衍射分析	(151)
埋藏成岩作用和物源因素对丹佛盆地达科塔群粘土矿物的影响	(166)
含有分散伊利石的混合样品中伊利石/蒙皂石无序间层矿物的 X 射线鉴定	(180)
伊利石/蒙脱石间层矿物的间层构造鉴定	(187)
伊利石质样品的 X 射线粉末衍射分析	(194)
云母/蒙皂石间层作用和绿泥石/蒙皂石间层作用的 X 射线粉末衍射定量分析	(213)
高岭石/蒙皂石间层矿物的 X 射线粉末衍射定量分析	(230)
云母/蒙皂石间层作用的 X 射线粉末衍射定量分析	(240)
伊利石/蒙皂石间层矿物的结构模型及其鉴定图	(247)
一种估算伊利石/蒙皂石无序间层矿物中蒙皂石晶层含量的简易方法	(262)
关于伊利石/蒙皂石间层矿物的定义	(274)
阿根廷 Bermejo 河盆地的高岭石/蒙皂石规则间层矿物	(277)
蒙皂石转化为伊利石的特征描述: X 射线衍射谱图分解法	(280)

部分有序层状晶格中的X射线干涉作用

Sterling Hendricks
和 Edward Teller

包于进 关玉田 摘译
张有瑜 校

摘要 本文计算了层状晶格中的X射线干涉作用，在这些晶格中，相邻层的相移和单个晶层的散射能力并非严格遵守周期排列。在本文的第二部分，假设所有层的散射能力都相同，只是相移可以有不同的值。在第三部分，散射能力和相移都没有固定的值，只有一个简单的假设，即相移是按照两相邻层之间的距离进行的，这个距离用两个单个层的固有距离之和来代表。以上两部分都假设层的排列是无序的。第四部分讨论了任意散射能力和相移的问题，并引进了相邻层之间的统计关系。第五部分运用一般的理论讨论了特殊的部分有序堆积问题，这种情况在云母和其它类似矿物中可以遇到。最后一部分讨论了石墨的球体最紧密堆积和不规则层序。

—

许多晶体都可以看成是由平行层组成的，这个模型特别适用于那些作用于层内的力大于作用在层间的力的情形。这些层可以是单原子的，如石墨，也可以有几个原子那么厚，如云母和粘土矿物。甚至当作用于层间的力也较大时，该模型也是有用的，当然这是与六方或立方紧密堆积的情形比较而言的。

通过对某些层状晶体的X射线研究，可以得出这样的结论，即它们并不是完全有序的。产生这种情形的原因可能是由于晶层沿平行自己所在的平面的平移，也可能是不同种类的层无序排列造成的。这种晶格不规则性可以通过由漫散射而引起的X衍射图上的干涉强度变化表现出来，也可以通过干涉点的宽化表现出来。本文的目的是试图计算各种不规则晶体的部分干涉效应。

在计算中，把层看作是带有结构因子，这些因子随着波长、定向性和相对于层面的入射辐射和出射辐射的偏振方向的不同而变化。层结构因子类似于原子结构因子，但后者不随角度变化，而前者却具有清晰的分立最大值，这是由于层在两个方向可以无限伸展造成的。层结构因子是通过把层内所有原子的散射加在一起而得到的。

可以把单个层的散射振幅相加得到整个晶体的散射振幅，这样处理就把计算减化为对所有层结构因子求和，使之成为一维问题。这个数学方法同样也可以用来计算一个单层的反射，这个单层由一些平行但并不是严格有序的原子链组成。同样，也可以计算这条由一系列原子无序地组成的链的散射。然而，实际上这个方法只限于计算层状晶体。

在计算中还必须考虑不同层的散射之间的相位关系，如果没有这个关系，总的散射强度就可以通过把各个单层的散射强度简单相加而得到了 (Laue, 1932; Warren, 1941)。

在第二部分，我们假定所有层都有相同的结构因子，相邻层的相移是有限的，每个相移都随着一定的几率出现，而相邻的相移之间并没有一定的关系。有一个实际的例子，对这个

例子，上面所作的假定基本上是有效的，那就是水化蒙皂石的 X 射线散射 (Hendricks 等, 1940)。在这种矿物中，含有重原子的相同的层被数目不等的水层所分隔，据认为，这些水层散射能力较低。如果我们假定水层的数目有限，同时忽略不计这些水层的散射，那么，水的影响也就是在邻近的重层的散射波之间产生了有限数目的相移。这样计算的结果就会产生强度的波动，而不是与反射级相对应的干涉峰。

第三部分所考虑的晶体是由具有不同的结构因子的层组成的。我们假定每一种层都随着一定的几率出现，层的排列是无序的，相邻层之间的距离及相移决定于层的种类。为了得到一个与 X 射线干涉有关的确切的表达式，进一步假定两个相邻层之间的距离等于这两个层特定厚度之和。如果晶格长度可以从离子半径得到，那么，这个假定是令人满意的。一个实际的例子是铜从硬铝合金中析出，在这种合金中，铜从晶体的 (100) 平面上分离出来。另一个例子是二价金属的碱式盐，例如 $n\text{CdCl}_2 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2$ ，在这里， CdCl_2 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 层相互交替，但排列是无序的。

在第四部分，将要讨论一个比在第三部分中出现的更为一般的问题，它不再假定两相邻层之间的距离等于这两层的特定厚度之和，而且引进了一个新的问题，这就是在一定位置上出现某一层的几率。它决定于邻近的层，也决定于这种层的丰度。几率的提出是为了解决从无序到完全有序的过渡。这个问题并没有完全解决，只是给出了一个 n 次特征方程，在这里， n 是不同种类的层数，所提供的例子与前面给出的一样，只是更加确切，解决的方法更麻烦。

在最后两部分中，给出了在第四部分中涉及的两种情形的干涉强度。第一个是在云母、高岭石等矿物中的层的堆积作用，所有的层都有同样的结构因子，但是，它们可以沿平面移动而处于三种可能的位置上，这是由于某一层顶部和另一层底部相邻的原子的相对位置并不受这种移动的影响。对于每一种可能的相对于邻层的移动都假定了几率。第二个例子讨论的是石墨晶体中球体紧密堆积的不规则性和层的不规则排列。在这两种情形中，对于邻近层而言是规则的排列，而在与第二邻近层的关系中才出现不规则现象 (Edwards, 1941)。这个问题也可以归并到第四部分中去解决。这两种情形都还没有观察到，但可以想象会有象石墨那样的结构出现，因为在某些晶体中确实有序地沿平面移动的例子。

有限晶体大小、热运动、X 射线束的发散和动态干涉理论的影响在这里都没有予以考虑。

Landau (1937) 和 Lifschitz (1937) 的两篇文章对几种类型的层的排列给出了明确的强度公式，在这几种类型中，假定层之间都没有一定的关系。下面第二部分对于同样的问题提出了更一般的处理方法。Lifschitz (1939) 后来考虑了层之间的关系，他是针对含有两种不同层的晶体这种特殊情形考虑的。本文第四部分的计算中涉及了同样的问题，这些计算只是作为处理由几种不同层组成的晶体的方法而介绍的。

二

我们假定所有的层有相同的结构因子，由于简化的缘故，这里仅仅有两相位移， ϕ_1 和 ϕ_2 ，假定这两个相移发生的频率是相等的，相移出现的顺序是无序的。这两个相移值的交替可能是由于平行或垂直于其平面的位移造成的。

散射的振幅和相位可用复平面上的向量来表示

$$|\vec{V}| = |V| \exp i \phi$$

V 是波的振幅, ϕ 是它的相位。如果 $\vec{V}_k$ 表示第 k 个平面的散射, 那么, 由 n 层平面组成的晶体的散射是

$$\sum_k \vec{V}_k$$

这个和的绝对值的平方就是强度, 每层的强度是

$$I = \frac{1}{n} \sum_k \sum_l \vec{V}_k \cdot \vec{V}_l^*$$

$\vec{V}_l^*$ 是 $\vec{V}_l$ 的共轭复数, 如果 n 接近于无穷大, 人们就可以用除 n 的方法将两个求和式减为一个, 在这个求和式中, 一个向量与晶格中出现的每一个其它向量相乘, 就是

$$\begin{aligned} I &= \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{-\infty}^{+\infty} k (\vec{V}_k \cdot \vec{V}_0^* + \vec{V}_k^* \cdot \vec{V}_0) \\ &= \sum_{-\infty}^{+\infty} k |V_k| |V_0| \cos(\phi_k - \phi_0) \end{aligned} \quad (1)$$

$(\phi_k - \phi_0)$ 可以写作

$$(\phi_k - \phi_0) = (\phi_k - \phi_{k-1}) + (\phi_{k-1} - \phi_{k-2}) + \dots + (\phi_1 - \phi_0)$$

这些差中的每一个都可能由于相等的几率而取得 $\phi^{(1)}$ 或 $\phi^{(2)}$ 值。 $\phi^{(1)}$ 和 $\phi^{(2)}$ 是相邻层之间两个可能的相移。

每一层的平均强度 I_{AV} 可以通过对公式 (3) 取平均值得到。由于向量的绝对值都相等, 所以实际的平均只需要对余弦进行

$$\begin{aligned} I_{AV} &= \sum_{-\infty}^{+\infty} k [|V_k| |V_0| \cos(\phi_k - \phi_0)]_{AV} \\ &= V^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} k [\cos(\phi_k - \phi_0)]_{AV} \end{aligned} \quad (2)$$

这里 V^2 是任意一层散射向量绝对值的平方, 对和的平均已经由对平均值的和来代替了, 这是由于

$$\begin{aligned} [\cos(\phi_0 - \phi_0)]_{AV} &= 1 \\ [\cos(\phi_k - \phi_0)]_{AV} &= [\cos(\phi_{-k} - \phi_0)]_{AV} \end{aligned} \quad (3)$$

这样, 计算只需要对正 k 值进行就行了, 在 $\phi_0 = 0$ 的条件下, 得出的散射波相位的一般规律

是具有普遍意义的。由于 $\frac{1}{2}(\phi^{(1)} + \phi^{(2)}) = \bar{\phi}$, 所以有

$$\begin{aligned} [\cos \phi_k]_{AV} &= [\cos k\bar{\phi} \cos(\phi_k - k\bar{\phi}) - \sin k\bar{\phi} \sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} \\ &= \cos k\bar{\phi} [\cos(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} - \sin k\bar{\phi} [\sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} \end{aligned}$$

可以假定, 所有的 $(\phi_k - k\bar{\phi})$ 的值仅仅在符号上有所不同。由于这两种层的出现有相同的几率, 于是 $[\sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} = 0$, 这样

$$[\cos \phi_k]_{AV} = \cos k\bar{\phi} [\cos(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} \quad (4)$$

余弦的平均值可以用完全乘式求出

$$\begin{aligned} & [\cos(\phi_{k+1} - (k+1)\bar{\phi})]_{AV} \\ &= [\cos(\phi_k - k\bar{\phi}) \cos[(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi}]]_{AV} \\ &= [\sin(\phi_k - k\bar{\phi}) \sin[(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi}]]_{AV} \end{aligned} \quad (5)$$

由于在顺序的相移之间没有什么关系，所以右边所有因子的平均值都可以独立地求出， $\sin$ 项的平均值趋于消失。按照 $\bar{\phi}$ 的定义

$$(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi} = \pm \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)})$$

再由完全乘式

$$[\cos(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} = \left(\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right)^k$$

从 (2)、(3) 和 (4) 式，得到

$$\begin{aligned} I_{AV} &= V^2 \left[1 + 2 \sum_k k \cos k\bar{\phi} \left(\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right)^k \right] \\ &= V^2 \left[1 + \sum_k k \left(\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right)^k \exp i k \bar{\phi} \right. \\ &\quad \left. + \sum_k k \left(\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right)^k \exp(-i k \bar{\phi}) \right] \end{aligned}$$

求出求和式的值并通分， I_{AV} 成为

$$I_{AV} = V^2 \left[\frac{1 - \left[\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right]^2}{1 - 2 \cos \phi \cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) + \left[\cos \frac{1}{2} (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \right]^2} \right] \quad (6)$$

这个公式对于不等于零的 V 来说，一般地表示了各个方向的散射强度，当然，层结构因子的影响也考虑在 V 中了。如果 $\phi^{(1)}$ 和 $\phi^{(2)}$ 都以同样的速度接近 2π 的倍数，就象它们的差接近 2π 那样，那么，(6) 式就成了无穷大了。事实上，当分子线性地接近零时，分母是二次方地接近于零，这就会产生一个尖锐的干涉峰。

为了说明公式 (6) 造成的强度波动，我们来考虑一个层状晶格，其相邻层之间的距离为 $10 \times 10^{-1} \text{nm}$ 和 $13 \times 10^{-1} \text{nm}$ ，出现的几率相等，这个晶体类似于一个部分水化的蒙脱石，其中 $10 \times 10^{-1} \text{nm}$ 是无水晶格构成的， $13 \times 10^{-1} \text{nm}$ 是在两层硅层之间有一层水，图1给出的是作为 $(\sin/\lambda)\theta/2$ 函数的由平行平面产生的反射强度。 $\theta/2$ 是入射角，垂直的实线表示由 $13 \times 10^{-1} \text{nm}$ 层产生的反射级，而虚线表示由 $10 \times 10^{-1} \text{nm}$ 产生的反射级。从图中可以看出，在规则晶格中距两个晶体均较为接近的位置上产生尖锐的干涉峰，而在距两个晶体均较远的位置上则产生较低和较为宽散的干涉峰。当然，这条曲线上的峰无法标出级别，在 $(\sin/\lambda)\theta/2 = 5/\text{nm}$ 处，由 $13 \times 10^{-1} \text{nm}$ 晶体产生的第 13 级和由 $10 \times 10^{-1} \text{nm}$ 晶体产生的第 10 级重叠，公式 (6) 成了无穷大，对应一个尖锐的干涉峰。

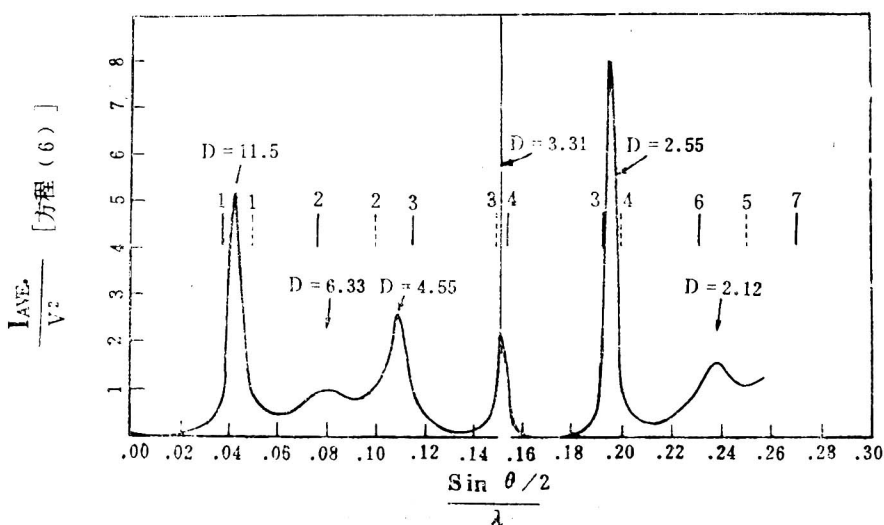


图1 具有同样散射能力，但相移不同的两组分层（分别为 $10 \times 10^{-1} \text{nm}$ 和 $13 \times 10^{-1} \text{nm}$ ）的无序间层的散射。入射角等于散射角 θ 的一半。散射结果相当于公式（6）

把上面的结果一般化，我们假定有 r 个不同的相移 $\phi^{(1)}, \phi^{(2)}, \dots, \phi^{(r)}$ 可能出现在两个相邻层之间，它们出现的几率分别为 $f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(r)}$ ，由于它们之中任何一个都可能在任何两个相邻层之间出现，所以总的几率是

$$\sum_{i=1}^r s f^{(i)} = 1$$

再次计算方程（2），求出了 $[\cos(\phi_k - \phi_0)]_{AV}$ 的和，方程（1）仍然是有效的，但是它右边的每一项都可能有一个 $\phi^{(s)}$ ($s = 1, 2, \dots, r$)。基于与上面相同的理由，我们用下面的隐式定义平均相移 $(\bar{\phi})$

$$\sum_{i=1}^r s f^{(i)} \sin(\phi^{(i)} - \bar{\phi}) = 0 \quad (7)$$

人们发现

$$\begin{aligned} & [\sin(\phi_{k+1} - (k+1)\bar{\phi})]_{AV} \\ &= [\sin[(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi}] \cos(\phi_k - k\bar{\phi}) \\ &+ \cos[(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi}] \sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} \end{aligned}$$

可独立求出所有因子的平均值，由于 $(\phi_{k+1} - \phi_k)$ 中一定有一个 $\phi^{(s)}$ 值，它的几率为 $f^{(s)}$ ，所以右边第一项中第一个因子的平均值按照方程（7）消失，这样

$$\begin{aligned} & [\sin(\phi_{k+1} - (k+1)\bar{\phi})]_{AV} \\ &= [\cos[(\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi}] \sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} \end{aligned}$$

如果 $[\sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} = 0$ ，那么，就会有 $[\sin(\phi_{k+1} - (k+1)\bar{\phi})]_{AV} = 0$ 。由于方程（7）意味着在 $k=1$ 时 $[\sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} = 0$ ，所以，人们通过完全乘式可以得到 $[\sin(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} = 0$ ，这是对任一个 k 而言的。

现在, 方程 (4) 和等式

$$\begin{aligned} & [\cos(\phi_{k+1} - (k+1)\bar{\phi})]_{AV} \\ &= [\cos(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} [\cos(\phi_{k+1} - \phi_k - \bar{\phi})]_{AV} \end{aligned}$$

都遵循同样的方法。引进缩写

$$\begin{aligned} & [\cos((\phi_{k+1} - \phi_k) - \bar{\phi})]_{AV} \\ &= \sum_1^r s f^{(s)} \cos(\phi^{(s)} - \bar{\phi}) = C \end{aligned} \quad (8)$$

通过完全乘积可以写成

$$\begin{aligned} [\cos(\phi_k - k\bar{\phi})]_{AV} &= C^k \\ [\cos \phi_k]_{AV} &= C^k \cos k\bar{\phi} \end{aligned}$$

现在, 方程 (2) 可以写成下面形式

$$I_{AV} = \frac{V^2 [1 - C^2]}{1 - 2C \cos \bar{\phi} + C^2}$$

这个表达式与方程 (6) 是相同的, 仅仅是 $\cos\left(\frac{1}{2}(\phi^{(1)} - \phi^{(2)})\right)$ 被 C 代换, 而 $\bar{\phi}$ 是用方程 (7) 定义的。

三

现在来考虑有 r 种结构因子不相同的层相间的情形, 层排列无序, 而且, 我们先假定任何两个相邻层之间的相移是相同的。

考虑一个 n 层的有限晶粒, 它的第 k 层的散射可以写作 $\bar{V}^{(s)} \exp i k \phi$, $\bar{V}^{(s)}$ 是用来描述占据第 k 个位置的第 s 种层的散射向量, $V^{(s)}$ 量决定于入射和散射 X 射线束的方向和极化强度, 但并不决定于层间的相移, 后者的作用体现在因子 $\exp i k \phi$ 中。必须记住, $V^{(s)}$ 一般是一个复数。例如, 要在层的平面内移动 $V^{(s)}$, 就要用一个带有单位绝对值的复数因子去乘它。

每层的平均强度可以写作

$$I_{AV} = \frac{1}{n} \sum_1^n k \sum_1^n l \bar{V}^{(s)} V^{(t)*} \exp i(k-l)\phi$$

其中, $\bar{V}^{(t)*}$ 是按顺序出现在第 l 个位置上的第 t 种层的散射。要对所有的 (s) 和 (t) 取平均, 它们每一个都独立地按照几率 $f^{(1)}, f^{(2)} \dots f^{(r)}$ 取从 1 到 r 的值。这里的几率也满足

$$\sum_1^r s f^{(s)} = 1 \quad (9)$$

这样, 平均强度为

$$I_{AV} = \frac{1}{n} \sum_1^n k l \sum_1^r s t [\bar{V}^{(s)} V^{(t)*} f^{(s)} f^{(t)} \exp i(k-l)\phi]$$

$$+ \frac{1}{n} \sum_1^n k \sum_1^n s f^{(s)} |V^{(s)}|^2 \quad (10)$$

第一个和号上的记号表示这个求和式中不包括 $k=l$ ，写两个和是由于 $k \neq l$ ，因为 $f^{(s)}$ 和 $f^{(t)}$ 是两个独立的几率，而对于 $k=l$ 的情形， s 和 t 描述的是同一层，右边第二个和号下面没有 k ，所以，对 k 的求和只是得到一个简单的因子 n ，它与 $\frac{1}{n}$ 互相抵消。

散射向量 $\vec{V}^{(s)}$ 可以认为是两个向量之和

$$\vec{V}^{(s)} = \vec{U} + \vec{W}^{(s)} \quad (11)$$

这里 $\vec{U}$ 是由下式定义的平均散射向量

$$\vec{U} = \sum_1^n s f^{(s)} \vec{V}^{(s)}$$

$\vec{W}^{(s)}$ 是用方程 (10) 来定义的，用 $f^{(s)}$ 乘方程 (10) 的两边并相加，就能得到

$$\sum_1^n s f^{(s)} \vec{W}^{(s)} = 0 \quad (12)$$

将 (10) 式代入 (9) 式，则平均强度就可以写成三项之和的形式

$$I_{AV} = I_{uu} + I_{uw} + I_{ww}$$

式中

$$I_{uu} = \frac{1}{n} \sum_1^n k l \sum_1^n s t f^{(s)} f^{(t)} \vec{V} \vec{V}^* \exp i(k-l)\phi + \sum_1^n s f^{(s)} |U|^2$$

$$I_{uw} = \frac{1}{n} \sum_1^n k l \sum_1^n s t f^{(s)} f^{(t)} [\vec{U} \vec{W}^{(s)*} + \vec{W}^{(s)} \vec{U}^*] \exp i(k-l)\phi \\ + \sum_1^n s f^{(s)} (\vec{W}^{(s)} \vec{W}^{(s)*} + \vec{W}^{(s)} \vec{U}^*)$$

$$I_{ww} = \frac{1}{n} \sum_1^n k l \sum_1^n s t f^{(s)} f^{(t)} \vec{W}^{(s)} \vec{W}^{(t)*} \exp i(k-l)\phi \\ + \sum_1^n s f^{(s)} |W^{(s)}|^2$$

在 I_{uu} 中，对 s 和 t 的求和按方程 (9) 写出

$$I_{uu} = \frac{1}{n} \sum_1^n k \sum_1^n l |U|^2 \exp i(k-l)\phi$$

这与从所有层的结构因子都是 U 的完全有序层状晶体得到的结果是一样的。对 s 和 t 的求和式表明，表达式 I_{uw} 按照方程 (12) 消失，同样，对 I_{ww} 中第一个和式，那一项

$$\sum_1^n s f^{(s)} |W^{(s)}|^2$$

给出了一个单层的平均散射，这个单层的散射向量为 $\vec{W}^{(s)}$ ，几率为 $f^{(s)}$ ，这样，在 I_{AV} 中这两

个不会消失的项对应于一个完全规则的晶体的散射和不受相关系影响的散射,在这个相关系中,与散射有关的角度是由层结构因子单独决定的。换句话说,这个晶体表现出的特征好象它是一个完全规则的晶体,它的结构因子等于平均结构因子,并且,也好象还存在一个独立的附加层的散射,这个附加层的结构因子等于每一个实际存在的结构因子与平均值之差。如果只有两种不同的层,那么就比较容易看出晶体内不同结构因子的散射种类。

在这里得到的结果很容易推广到在任何种类的晶体中散射中心的无序混合,事实上,相关系并没有明显地出现在上面的讨论中。并且,只要相关系对于所有种类散射中心来说都是相同的,那么,上面的关系就是正确的。对于一般情形,这个结果实际上在1918年已经由Von Lane打下基础了。将一个完全无序的固态溶液中产生的散射,与在一个取平均结构因子的完全有序的晶体的散射上叠加一个强度分布相对应,而这个强度分布决定于每一个单独的原子结构因子与平均结构因子的差。注意这个叠加值在零角度处有一个明显的值。

当假设两个分别为种类 s 和种类 t 的相邻层之间的相移决定于这些层的性质时,我们可以得到一个明确的公式。但是,如果这个相移 $\phi^{(st)}$ 是两个分离层相移 $\phi^{(s)}$ 和 $\phi^{(t)}$ 之和的话,那么,就可以有一个简单的解决办法。当然, $\phi^{(s)}$ 和 $\phi^{(t)}$ 决定于散射角,就象它们也同样地决定于X射线波长一样。这样,平均强度就是

$$I_{AV} = \left[\frac{1}{n} \sum_k \sum_l l \bar{V}_k^{(s)} V_l^{(t)} \exp i \phi(k-l) \right]_{AV} \quad (13)$$

这里的下标 k 和 l 强调向量 $\bar{V}_k^{(s)}$ 在第 k 个位置,向量 $\bar{V}_l^{(t)}$ 在第 l 个位置。

角 $\phi_{(k-l)}$ 是第 k 层和第 l 层之间的相移,由于 $\phi_{(k-l)}$ 不仅决定于第 k 层和第 l 层的性质,而且也决定于中间那些层的性质,所以,现在不能用这两层的和来取代平均值,而要象在前面那样进行完全归纳。

可以用在第二部分一开始对强度进行变形的同样方法对方程(13)进行变形,写出 $|\bar{V}^{(s)}| = |V_k^{(s)}| \exp i \alpha^{(s)}$,人们可以得到

$$I_{AV} = \sum_{-\infty}^{+\infty} k [|V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{(k-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)})]_{AV} \quad (14)$$

这个和是从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的,就象在第二部分一样,晶体由无限多层组成, $\phi_{(k-0)}$ 是第 k 层和第0层之间的相移。

首先考虑方程(14)中第 k 项的平均值。假定 $k > 0$,我们先从第 $k-1$ 层开始,通过把所有可能的种类的层代入它的位置得出其平均值,其他层保持不变,假定第 $k-1$ 层是第 p 种,而第 $k-2$ 层是第 q 种,人们可以写出

$$\phi_{(k-0)} = \phi_{((k-2)-0)} + \phi^{(q)} + 2\phi^{(p)} + \phi^{(s)}$$

这样,所有第 $k-1$ 层的平均值为

$$\begin{aligned} & \sum_p p f^{(p)} |V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos[\phi_{((k-2)-0)} + \phi^{(q)} + 2\phi^{(p)} + \phi^{(s)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)}] \\ &= \sum_p p f^{(p)} |V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos[\phi_{((k-2)-0)} + \phi^{(q)} + \phi^{(s)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + \bar{\phi}] \cos(2\phi^{(p)} - \bar{\phi}) \\ & \quad - \sum_p p f^{(p)} |V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \sin[\phi_{((k-2)-0)} + \phi^{(q)} + \phi^{(s)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + \bar{\phi}] \sin(2\phi^{(p)} - \bar{\phi}) \end{aligned} \quad (15)$$

如果这个式子中的 $\bar{\phi}$ 用隐式定义

$$\sum_1^r pf^{(p)} \sin(2\phi^{(p)} - \bar{\phi}) = 0 \quad (16)$$

方程 (15) 右边第二项消失, 引进一个缩写符号

$$\sum_1^r pf^{(p)} \cos(2\phi^{(p)} - \bar{\phi}) = C \quad (17)$$

对其余那些至今仍然保持不变的层进行平均

$$\begin{aligned} & [|V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{(k-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)})]_{AV} \\ & = [C |V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{((k-2)-0)} + \phi^{(q)} + \phi^{(s)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + \bar{\phi})]_{AV} \end{aligned} \quad (18)$$

由于 $\phi^{(s)} + \phi^{(t)}$ 是在一个第 q 层和一个第 s 层之间的相移, 如果这些层是邻层, 那么这个因子一通过它乘进公式 一与这两个层分别在 0 位置和 $k-1$ 位置得到的平均不同, 在这两个位置 $\bar{\phi}$ 相仅出现在余弦中, 这样, 人们可以写出

$$\begin{aligned} & [|V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{(k-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)})]_{AV} \\ & = [C |V_{(k-1)}^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{((k-2)-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + \bar{\phi})]_{AV} \end{aligned}$$

通过完全归纳, 得到

$$\begin{aligned} & [|V_k^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{(k-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)})]_{AV} \\ & = [C^{(k-1)} |V_1^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi_{(1-0)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + (k-1)\bar{\phi})]_{AV} \\ & = \sum_1^r s \sum_1^r t C^{(k-1)} f^{(s)} f^{(t)} |V_1^{(s)}| |V_0^{(t)}| \cos(\phi^{(s)} + \phi^{(t)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + (k-1)\bar{\phi}) \end{aligned}$$

对于负的 k 值, 可以得到同样的表达式, 只不过式中出现的是 $|k|$ 而不是 k 。在公式 (14) 中, $k=0$ 项的贡献为

$$\sum_1^r sf^{(s)} |V^{(s)}|^2$$

这样, 就有了

$$\begin{aligned} I_{AV} &= \sum_1^r sf^{(s)} |V^{(s)}|^2 + 2 \sum_1^r k \sum_1^r st C^{(k-1)} f^{(s)} f^{(t)} \\ &\quad \times |V^{(s)}| |V^{(t)}| \cos(\phi^{(s)} + \phi^{(t)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)} + (k-1)\bar{\phi}) \end{aligned} \quad (19)$$

在公式 (19) 第二项中的余弦可以用指数表达, 这样, 和式就成了一个几何级数

$$\begin{aligned} I_{AV} &= \sum_1^r sf^{(s)} |V^{(s)}|^2 + 2 \sum_1^r st f^{(s)} f^{(t)} |V^{(s)}| |V^{(t)}| \\ &\quad \times \left\{ \frac{\cos(\phi^{(s)} + \phi^{(t)} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)}) - C \cos(\phi^{(s)} + \phi^{(t)} - \bar{\phi} + \alpha^{(s)} - \alpha^{(t)})}{1 - 2C \cos \bar{\phi} + C^2} \right\} \end{aligned} \quad (20)$$

有趣的是把这个公式与我们在这一部分的前半部得到的公式相比较, 在这种情形下, $\phi^{(s)}$ 相等, 且等于 $\bar{\phi}/2$, 从方程 (17) 可以得到 $C=1$, 在把 $\bar{V}^{(s)}$ 拆成 $\bar{U}$ 和 $\bar{W}^{(s)}$ 以后, 方程 (20) 可以分成两项, 其中一项含有 $\bar{W}^{(s)}$, 它并不产生干涉, 另一项含有 $\bar{U}$, 它给出尖锐的干涉峰。

第四、五、六部分略。

参 考 文 献

- M. Von Laue, Zeits. F. Krist. 82, 127 (1932)
B. E. Warren, Phys. Rev. 59, 693 (1941)
S. B. Hendricks, R. A. Nelson, and L.T.Alexander, J.Am. Chem. Soc. 2, 1457 (1940)
L. Landu, Phys. Zeits. Soviet union 12, 579 (1937)
I. M. Lifschitz, ibid. 12, 623 (1937)
I. M. Lifschitz J. Exper. Theor. Physics U.S.S.R., p. 500 (1939)
M. Von Laue, Ann. d. Physik 56, 497 (1918)
O. S. Edwards, H.Lipson, and A.J.C.Wilson, Nature 148, 165 (August 9, 1941)

(本文译自: Sterling Hendricks and Edward Teller, 1942. X-ray interference in partially ordered layer lattices. The Journal of Chemical Physics, Vol. 10, Number 3, 147—167, March, 1942)

层状系统X射线散射作用研究的傅里叶变换方法

—— I. 间层矿物分析方法

D. M. C. MacEwan

包于进 郭桂荣 译
张有瑜 校

摘要 间层粘土矿物及其相似系统的 X 射线研究需要有快速测定组分层间距、组分层比例和组分层排列方式的方法。为了这个目的, 本文提出了一种简化了的一维傅里叶变换方法。对于这种变换的计算, 只需知道基面衍射峰的位置 (“有效层间距”) 和强度, 而这两个参数很容易从定向粉末样品的衍射图和光谱记录中得到。文中全面地介绍了计算方法并给出了计算实例。

一、引言

近几年来, 粘土矿物中的间层问题呈现了不容忽视的重要性, 许多这种矿物都是由层状结构组成的, 而这些层的类型只有有限的几种, 它们都可以看成仅仅由两种基本单元, 即类似于水镁石的八面体层和三水铝石的四面体层组成。本文在这里不准备详细描述这些层的结构特征, 有兴趣可以参看有关的著作。

这些层一般都有程度不同的层间水化作用, 即这些层中有水层, 也有程度不同的所谓“绿泥石化”, 在两层硅层中间有水镁石, 也许还有三水铝石类型的氢氧化物层, 有些酸处理过的粘土矿物也可能在层间有氧化硅。

越来越清楚的是, 天然矿物可能含有各种类型的这种结构单元, 它们处于不规则相间状态 (但有时也是规则的), 就象一叠由两种或三种随便混在一起的卡片一样。重要的是, 已经有了适当的方法来解释由这种间层矿物产生的衍射结果。由于对这些方法感兴趣的那些人经常都是地质学家、土壤学家以及其他对于 X 射线晶体学没有专门知识的人, 所以这里介绍的方法是很容易应用的。

Hendricks 和 Teller 在 1942 年发表了计算这种结构的方法。笔者与 G. Brown 一道曾用 Hendricks-Teller 方程计算过一系列曲线, 这些曲线有些象天然产出的间层矿物产生的衍射效果, 由于这些曲线在一定程度上已经可以用来解释一些问题, 所以它们无疑可以作为许多研究的基础。

然而, 用这些曲线来解释所有天然矿物的衍射结果是不行的。事实上, 它们只计算了大晶粒的两组分系统, 而天然矿物的类型分布要复杂得多。

由于这个理由, 笔者用直接傅里叶变换法解释了几个天然矿物。结果证明, 这样做是有意义的。它能使你得到比过去更好的结果, 本文的目的就是介绍这一方法。