

X 射线岩组学

姜光熹 刘兆霞 魏大海 曲 玮 编著

地 质 出 版 社

北京)

X 射线岩组学

姜光熹 刘兆霞 魏大海 曲 玮 编著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本书共分十二章。前两章介绍了必要的 X 射线学和结晶学基础;第三、第四章为优选方位的 X 射线测量方法和表示方法;第五至第十章阐述各种常见矿物优选方位的特点和基本类型;第十一章从岩石-矿物-晶体三个层次上论述变形和优选方位的形成机制;第十二章以海南石碌矿区为例,讨论了构造对矿床形成和发展的控制作用及矿区内各种矿物的优选方位特征与构造运动的关系。

本书可作为大专院校有关专业的教材,也可供从事地质构造、区域地质和变质岩工作的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

X 射线岩组学/姜光熹等编著. -北京:地质出版社,1997. 10

ISBN 7-116-02475-1

I. X… I. 姜… II. 岩组学-X 射线分析 N. P313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 22987 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:蔡卫东

责任校对:关风云

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:11.125 字数:255000

1997 年 10 月北京第一版·1997 年 10 月北京第一次印刷

印数:1—500 册 定价:22.00 元

ISBN 7-116-02475-1

P·1840

前 言

岩石组构与显微构造是构造地质研究中一项重要的基础工作。所谓岩石组构是指岩石的所有组成部分的形态及特征,以及它们在空间的分布及定向。在微观领域内,主要指变形岩石中矿物的结晶学要素及光性要素的空间分布及其定向排列规律。岩石中矿物的优选方位是变形岩石普遍存在的特征。X 射线岩组学作为岩组学的一个重要分支,最早是由何作霖先生提出来的。它采用 X 射线衍射技术,测定矿物的优选方位,研究变形岩石中矿物晶格的定向规律,阐明岩石变形条件、方式,以及变形史,进而解决某些地质构造的形成和发展问题。

X 射线岩组学是岩组学的一个重要分支,它的主要任务也包括如下几个方面:

1. 研究变形岩石和矿石中矿物晶格优选方位特征、规律及形成机制。运用运动学和动力学观点,提供宏观构造研究中的应变规模、应力状态、运动方式及应力分布等地质构造现象的成因信息,用以推断一定空间范围内构造运动的性质、方向和期次,判断褶皱的成因类型、断层性质和错动方向等。

2. 用于矿床和矿田构造研究,阐明矿体的形成和演化,确定含矿裂隙的成因以及成矿前、成矿期和成矿后含矿裂隙的性质及移动方向。

3. 研究岩浆岩形成的方式,探讨前寒武纪构造演化系列,研究板块构造的驱动机制及上地幔的塑性流动,结构面力学性质的微观鉴定等。

岩组方法包括岩石组构的测定和表示以及各种型式的运动学和动力学分析。

测定岩石多晶集合体中矿物晶格优选方位有光学方法和衍射方法两大类。光学方法主要是根据晶体的光学各向异性或可见的分离性不连续面,如一轴晶矿物的光轴、二轴晶矿物的光率体主轴以及双晶纹、变形纹、矿物解理等,借助于显微镜和旋转台进行晶格或形体优选方位的测定。这种测定可以是对薄片中的矿物进行逐个颗粒的测定,也可以利用光度计,根据晶体的光性方位和干涉色的变化(或单色光透射强度的变化)之间存在的关系来测定一轴晶矿物的优选方位。光学方法最大的优点是能相当直观地看到被研究的对象,所以能够特选分析,即可以根据矿物颗粒的大小、形状、波状消光、变形纹、双晶纹、重结晶及其它特征进行分选测量。亦即用光学方法可以观察到各种显微构造现象。但是对于不透明矿物或颗粒细小(小于 $30\mu\text{m}$)的矿物以及均质矿物,用光学法测定优选方位则比较困难。此外,用光学方法对矿物颗粒进行逐个的光性方位测量,是一件十分费时的工作。

测定多晶集合体中矿物晶格优选方位的衍射方法包括 X 射线衍射法、中子衍射法和电子衍射法。它们分别利用晶体结构对 X 射线束、中子束或电子束的衍射作用来进行优选方位测定。目前,采用中子衍射和电子衍射测定优选方位的还不多,主要是采用 X 射线衍射法。

X 射线衍射法的主要优点是:(1)应用范围广。它可以测量各种常见矿物的优选方位,包括一轴晶矿物、二轴晶矿物、均质矿物和不透明矿物。可以测量像燧石、玛瑙、糜棱岩等颗粒细小的矿物的优选方位。(2)从测量到最终成图可以完全自动地进行,准确可靠,省时省力。(3)有多种分析方法。如极图法、反极图法、三维取向分布函数法等,能从不同方面说明问题。

X 射线衍射法特别适宜于成分比较单一、结构构造比较均匀的各种岩石和矿石中细—中粒的矿物优选方位的测定分析。X 射线法的不足之处是不能进行特选分析,也不适宜于分析成分复杂、结构十分不均的样品。

利用 X 射线衍射技术测定金属和岩石的优选方位,早期大都采用照相机法,其测定方法已有不少论著进行过报道。照相机法的缺点是照相时间很长,照片的光度测量和岩组图的绘制也相当麻烦,现在已很少有人采用。1948 年, B. F. Decker 等首次使用 X 射线衍射仪进行平行光束透射法测量。1949 年, M. Field 等进行了平行光束反射法测量。同年, L. G. Schulz 发表了发散光束衍射几何条件下的透射法和反射法的测量技术,他们分别给出了对衍射强度的吸收校正公式。借助于透射法和反射法的组合即可获得表现多晶集合体中晶格优选方位的全极图,从而奠定了 X 射线衍射法测绘极图的基础,并在金属织构研究中得到了较普遍的应用。1960 年, D. V. Higgs 等首次报道了将 X 射线衍射仪应用于岩组学测量的结果。

X 射线衍射法由于便于标准化和自动化,比照相机法准确、可靠,又能缩短测量时间,从而取代了照相机法而迅速发展。通过仪器和测试技术的研究与改进,已使测试方法日趋完善。如今,金属织构的测定几乎都采用 X 射线衍射仪法,这种方法在岩石优选方位的测试研究中也日益受到重视。

多晶集合体晶格优选方位的表示方法除了已普遍使用的极图法外,半个世纪以来,还发展了反极图法及三维取向分布函数法即 ODF。反极图法是由 G. B. Harris 于 1952 年在测定轧制铀棒组构时提出的,后来经过 L. K. Jetter(1956), M. H. Mueller 等发展完善。三维取向分布函数法是由 J. Roe(1956)和 H. J. Bunge(1956)分别独立提出来的。直到 70 年代末期这种方法才逐步完善,并开始用来研究某些材料的与组构有关的问题。

何作霖教授(1900~1967)最早将岩组学介绍到我国来(1932)。他积极倡导用 X 射线方法测定岩石的组构,并根据 O. Kratky(1930)的设计原理,于 1941 年试制了一台组构照相机,用单色 X 射线摄取了石英岩、玛瑙和硅化木的衍射照片。1964 年,他在“地质科学”杂志上还发表了“X 射线岩组学”一文,为开展岩组学的研究工作打下了良好的基础。著名地质学家李四光教授十分强调岩组分析在鉴定结构面力学性质工作中的重要意义,并肯定了岩组学与地质力学之间的密切关系。他认为“岩组分析是鉴定结构面力学性质的一种行之有效的方法”。“岩组分析对于岩块内部某些矿物组合条理的辨认,是长久以来行之有效的方法。那种条理,除了由沉积和热影响所产生的以外,都是过去应力活动在岩石中留下来的陈迹。这正是地质力学所追求的东西”(李四光,1965、1976)。

在前人工作的基础上,我们开展了 X 射线岩组学的研究,并对国内一些地区的多种岩石和矿石中大约 30 种常见矿物进行了 2000 多次优选方位测试分析,积累了丰富的资料和一定的经验。在本书中将对这些工作做一简单介绍,同时,在书中引用了一些国内外的资料,使内容更加充实。

本书的编写得到了地质行业基金委和地质力学开放研究实验室的资助。何绍勋教授、张保民教授、王濮教授、郑伯让教授、王玉芳教授、王化锐和徐和聆副研究员对本书进行了审阅,并提出了宝贵意见。著者在此向他们表示衷心感谢。

著 者

1997 年 5 月

目 录

前 言

第一章 X 射线学基础	1
第一节 X 射线的产生	1
第二节 X 射线的吸收	2
第三节 X 射线的衍射	3
第四节 衍射线强度	4
第五节 平板试样的衍射强度	5
第六节 X 射线在样品中的贯穿深度	6
第七节 X 射线透过薄层物质后的衍射强度	8
第二章 结晶学基础	10
第一节 晶体	10
第二节 晶系	10
第三节 结晶习性	10
第四节 晶体的对称要素	11
第五节 单形和聚形	12
第六节 面角恒等定律	14
第三章 用 X 射线衍射测定优选方位的原理、方法和技术	18
第一节 原理和方法	18
第二节 实验条件的选择	25
第三节 几何散焦分析	33
第四节 数据的收集、处理和定量极图的标绘	39
第五节 其它方法	42
第六节 优选方位测定的自动化	43
第四章 多晶集合体中矿物晶格优选方位的几种分析方法	46
第一节 极图法	46
第二节 反极图法	48
第三节 三维取向分布函数法	51
第五章 变形岩石中三方和六方晶系矿物优选方位的若干基本类型	56
第一节 极图与矿物晶体的取向分布	56
第二节 变形岩石中三方和六方晶系矿物优选方位的若干常见类型	58
第六章 石英多晶集合体的优选方位	64
第一节 $\langle a \rangle$ 轴图呈单一极密的优选方位	65
第二节 $\langle a \rangle$ 轴图中有两处极密的优选方位	67
第三节 $\langle a \rangle$ 轴图呈一个不连续的大圆环带分布, 环带中有 3 个相距约 60° 的极密	

或次极密	68
第四节 $\langle a \rangle$ 轴图呈不连续的小圆环带	70
第五节 较复杂一些的优选方位	71
第六节 实验变形石英多晶集合体的优选方位	72
第七章 方解石和白云石的优选方位	77
第一节 灰岩和大理岩在实验变形中产生的优选方位	77
第二节 天然灰岩和大理岩中方解石的优选方位	80
第三节 白云石多晶集合体的优选方位	84
第八章 橄榄石的优选方位	87
第一节 橄榄石	87
第二节 橄榄石的滑移系	87
第三节 用 X 射线法测定橄榄石的优选方位	88
第四节 实验变形橄榄石的优选方位	93
第五节 天然变形岩石中橄榄石的优选方位	95
第六节 橄榄石优选方位的若干基本型式	98
第九章 其它透明矿物的优选方位	101
第一节 层状硅酸盐矿物的优选方位	101
一、云母的优选方位	101
二、绿泥石的优选方位	104
三、蛇纹石的优选方位	105
第二节 角闪石的优选方位	108
第三节 硬石膏的优选方位	110
第四节 石膏的优选方位	111
第五节 文石的优选方位	111
第十章 矿石的优选方位	113
第一节 立方晶系矿石矿物的优选方位	114
一、磁铁矿的优选方位	115
二、铬铁矿的优选方位	116
三、方铅矿的优选方位	118
四、闪锌矿的优选方位	120
五、黄铁矿的优选方位	120
第二节 三方和六方晶系矿石矿物的优选方位	122
一、赤铁矿的优选方位	122
二、磁黄铁矿的优选方位	123
三、石墨的优选方位	125
第三节 实验变形矿石中矿物的优选方位	125
一、实验变形方铅矿的优选方位	125
二、磁铁矿的优选方位	126
三、闪锌矿的优选方位	127
四、黄铜矿的优选方位	127

五、赤铁矿的优选方位	128
六、磁黄铁矿的优选方位	130
第十一章 优选方位的形成机制	131
第一节 粒间变形机制	131
第二节 滑移与双晶机制	134
一、滑移系	134
二、临界切应力及其影响因素	137
三、晶体在滑移时的转动——形成优选方位的一种重要机制	138
四、变形双晶	139
五、多晶集合体的塑性变形	139
第三节 重结晶机制	141
一、动态重结晶	141
二、静态重结晶	141
三、重结晶所发育的优选方位	142
第四节 组构对称类型与结构面力学性质的关系	143
第十二章 石碌矿区矿物的组构特征	145
第一节 矿区地质构造特征	145
第二节 北一铁矿体矿层划分	148
第三节 含矿岩系的变质情况及矿石特征	149
第四节 样品的采集和测量	150
第五节 北一矿 264 采场矿石中赤铁矿的优选方位	152
一、样品的简单描述	152
二、264 采场矿石中赤铁矿的优选方位	154
第六节 石碌矿区矿石中赤铁矿优选方位的几种基本类型	155
第七节 赤铁矿的变形机制	159
第八节 轴面面理	160
第九节 石碌矿区石英、绢云母和白云石等矿物的优选方位	161
一、石英的优选方位	161
二、绢云母的优选方位	164
三、白云石的优选方位	164
参考文献	166

第一章 X 射线学基础

1895 年,德国物理学家 W. C. Roentgen(伦琴)在研究阴极射线的时候,发现了一种看不见的、穿透力很强、能使底片感光的射线,他称之为 X 射线。

1912 年,M. V. Laue(劳厄)用硫酸铜晶体做实验时,发现了 X 射线的衍射现象,从而证明了 X 射线的波动本性和晶体内部原子排列的周期性。

X 射线是一种电磁波,波长范围约为 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-12}$ m。X 射线分析中常用的波长范围大约为 $2.5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-11}$ m。

第一节 X 射线的产生

当具有充分动能的带电粒子与物质相撞而被急剧减速时便会产生 X 射线。在具有高真空的 X 射线管中,当加速电压为 30 kV 时,电子的速度可以达到光速的三分之一。电子冲击靶子的动能绝大部分转变为热,只有不到百分之一的能量转化成 X 射线。

一、连续 X 射线谱 X 射线管靶面上发出的 X 射线是由不同波长的辐射线组成的,其强度随波长而变化,并与 X 光管的加速电压有密切的关系。

连续谱线是由于高速电子在穿过靠近原子核的强电场时被减速而产生的。

二、特征 X 射线谱 当 X 光管的加速电压提高到某一临界值以后,便会在一定波长处出现尖锐的高强度的辐射线,其波长完全由靶金属材料决定,称为特征辐射谱线。产生特征谱线的原因是高速电子撞击出了原子深处靠近原子核的内层电子,而外层的电子便会很快地填充内层的空位,这一电子跃迁导致发射与该原子结构有关的特征 X 射线。此种特征谱线又可分成若干组,分别以 K、L 和 M 等表示。所有这些谱线共同形成了靶金属元素的特征谱系。

通常在衍射分析中只能观察到 K 系谱线中最强的三条线,即 K_{α_1} 、 K_{α_2} 和 K_{β} ,其中, K_{α_1} 的强度约为 K_{β} 的 5 倍, K_{α_2} 的 2 倍。

管电压增高到临界电压以上时,可以使特征谱线相对于连续谱线的强度增加,但不会改变特征谱线的波长。在连续光谱背景上测量到的任一特征谱线的强度由下式决定:

$$I_K = Bi(V - V_K)^n \quad (1-1)$$

式中, B 为常数; i 为管电流; V_K 为激发电压; n 为常数,其值约为 1.5。工作中实际施加的管电压 V 一般选择为 V_K 的 3 ~ 5 倍,此时特征谱线与连续谱线的强度比最好。例如铜靶在 30 kV 电压下工作时,其辐射中的 K_α 谱线强度约为连续光谱中波长和它紧邻的辐射的强度的 90 倍。常用 X 射线管的激发电压 V_K 和工作电压 V 如表 1-1。

表 1-1 X 光管各种靶的特性

靶	原子序数	K _α 波长/10 ⁻¹⁰ m	V _K /kV	V/kV	K _β 滤波片
Cr	24	2.291	5.98	20~25	V
Fe	26	1.937	7.10	25~30	Mn
Co	27	1.970	7.71	30	Fe
Ni	28	1.659	8.29	30~35	Co
Cu	29	1.542	8.86	35~40	Ni
Mo	42	0.711	20.0	50~55	Zr
Ag	47	0.561	25.5	55~60	Rh

第二节 X 射线的吸收

X 射线具有贯穿不透明物质的能力,尽管如此,当 X 射线穿过物质以后,它的强度会有某种程度的降低。实验证明,强度的降低与 X 射线穿透物质的距离呈正比,即

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} = -\mu \Delta x \quad \text{或} \quad \frac{dI}{I} = -\mu dx$$

当穿过的距离为 x 时将上式积分后得

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1-2)$$

或

$$I = I_0 e^{-(\frac{\mu}{\rho})\rho x} \quad (1-2')$$

式中, I_0 为入射强度; μ 为线吸收系数, μ 与波长和吸收物质的元素有关,与吸收物质的密度成正比。 $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ 称为质量吸收系数, μ_m 与吸收物质的物理状态(固态、液态、气态)无关,仅决定于入射的 X 射线的波长 λ 和吸收物质的原子序数 Z , 并有下列关系

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (1-3)$$

这个式子说明,波长愈短,物质愈轻则吸收系数 μ_m 愈小,穿透性愈强。

当吸收物质是由多种元素组成的化合物、混合物、合金或溶液等时,无论其为固态、液态或气态,其质量吸收系数 μ_m 一律都是其组成元素的质量吸收系数的加权平均值。如果设 $w_1, w_2, \dots$ 为物质中所含元素 1, 2, $\dots$ 的质量百分数,而 $(\frac{\mu}{\rho})_1, (\frac{\mu}{\rho})_2, \dots$ 为相应的质量吸收系数,那么,该物质的质量吸收系数即为

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 (\frac{\mu}{\rho})_1 + w_2 (\frac{\mu}{\rho})_2 + \dots + w_p (\frac{\mu}{\rho})_p \quad (1-4)$$

上述关于 X 射线吸收的讨论,基本上没有涉及吸收过程的本质。射线束经过物质时,强度的损失实际上归因于“真吸收”和“散射”两个过程。真吸收是由于 X 射线转换成了被逐出电子的动能;而散射是这样一个过程,在此过程中,辐射能由原射线束转换为在吸收体原子中发生的散射线束,通常称为二次射线。散射包括相干散射、不相干散射和荧光散射三种。在 X 射线衍射分析中,只利用相干散射部分,而荧光散射和不相干散射只会增高背景,干扰衍射分析,所以应尽量设法减小它们。

第三节 X 射线的衍射

1912 年,德国著名学者 M. V. Laue 发现了 X 射线的衍射现象。不久,英国物理学家 W. H. Bragg 父子导出了一个十分重要的公式,它就是著名的布拉格方程。

X 射线通过结晶物质时,引起晶体中原子的电子振动,振动的电子能发出与入射 X 射线波长相同的次级射线(即上节的相干散射)。这些散射就单个原子而言是微不足道的,但是晶体中原子呈周期性排列,所以这些原子的次级射线就会发生干涉现象,使之在一定方向上由于叠加而大大增强,而在其它方向上却由于相互抵消而减弱。由干涉光学中得知,相同频率的光线,当它们存在光程差时便会发生干涉。光程差是波长的整倍数时,光波相互叠加,而其余情况时皆相互削弱。晶体中各个原子发射出来的次级 X 射线的波长相同,但由于各原子的位置不同,所以次级射线也有程差,引起干涉现象。由于次级射线的干涉作用而在某些方向上得以加强的射线,相当于射线通过晶体时方向发生了偏转,这就叫做 X 射线的衍射。

布拉格用一叠平行的原子平面对 X 射线散射而推导出了 X 射线衍射线的方向。众所周知,晶体中原子或分子单元位于空间点阵的交叉点上,而重要的晶体表面则是阵点(原子或分子)最密排的那些面;与每个可能的晶体表面或晶面平行的是一系列等间隔的原子平面层,X 射线被晶体明显地吸收之前,可以穿透到几百万个原子层的深度。可以认为在每一层原子平面上,原射线束的一微小部分将被反射(散射)。如果它们互相加强而不是相消的话,那么这些微小的反射线束就会叠加起来形成具有明显强度的单束射线。

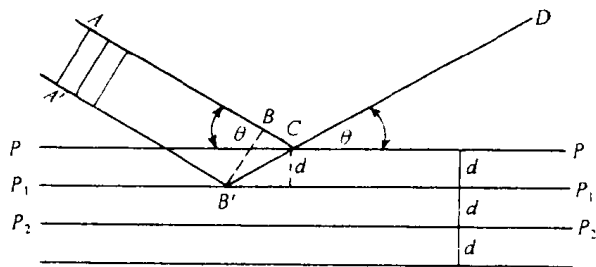


图 1-1 布拉格类比“反射”的几何关系

假定图 1-1 的 pp, p_1p_1, p_2p_2 等直线代表一系列面间距 d 相等并与晶体表面平行的晶面的迹线。 $AB, A'B'$ 是一系列

波长为 λ 的入射 X 射线,它们入射到这些晶面上并在 CD 方向上反射出去。为了使从 B' 产生的反射子波能加强由 C 产生的反射子波,前者必须与 ABC 波同周相到达 C 。如果光程差是波长的整数倍,就能达到这种目的,即

$$B'C - BC = n\lambda$$

根据简单的三角学关系得出

$$B'C = \frac{d}{\sin\theta} \quad BC = B'C \cos 2\theta = \frac{d \cos 2\theta}{\sin\theta}$$

于是有

$$\frac{d}{\sin\theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin\theta} 2\sin^2\theta = n\lambda$$

即

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1-5)$$

这就是布拉格方程。

由布拉格方程可以看出,对于一给定面网间距 d 的晶体和一给定的波长 λ ,只有在精确地满足布拉格方程(1-5)的 θ 角方向上,各种 n 级反射才会发生,而在其它角度方向,由于相

消干涉而无反射线束。这与一束可见光在磨光的金属表面上的反射有明显的差别,因为后者可以在一个大的连续角度范围内发生,并且反射效率要高得多。

第四节 衍射线强度

衍射线强度是指某一组面网反射的 X 射线能量的总和,即所谓积分强度。

因为 X 射线不是严格的平行光束,有一定的发散度,晶体也不是严格的完美无缺的空间格子,常常有镶嵌状结构,所以某一组面网产生的反射线不是严格在 θ 角的方向,而是在 $(\theta \pm \delta)$ 的一个范围内。

设有一定发散度的 X 射线射入晶体[图 1-2(a)],晶体绕 o 旋转,当衍射角为 θ 时产生衍射,衍射线与入射线夹角为 2θ ,此时衍射线的强度分布如图 1-2(b) 所示,反射总能量(即积分强度)与曲线下的面积成正比。

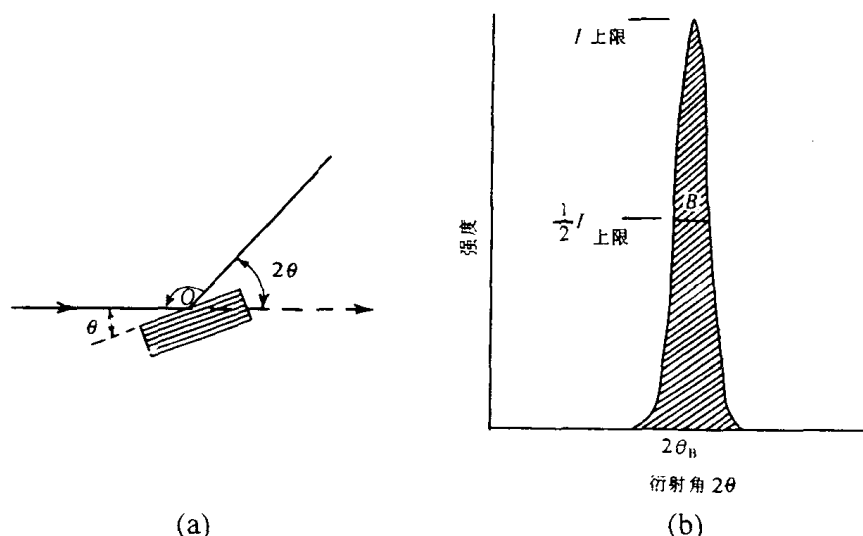


图 1-2 晶体旋转通过布拉格角时的衍射

用衍射仪记录 X 射线强度时,衍射峰的面积就代表相对的积分强度,有时直接用衍射峰的峰高来表示衍射强度。

影响衍射线强度的因素是多方面的,对于一个有优选方位的试样,面网 hkl 所反射的 X 射线的强度公式可以简单表示为

$$I_{hkl} = CI_0AL|F_{hkl}|^2N_{hkl} \cdot P_{hkl} \quad (1-6)$$

式中, C 对给定的试样是一个常数; I_0 为入射线强度; A 为吸收因子, 对一个平板试样和通常的衍射几何来说, A 与试样的密度成反比; L 为罗伦兹极化因子; F_{hkl} 为面网 hkl 的结构因子; N_{hkl} 为面网 hkl 的多重性因子; P_{hkl} 为在多晶集合体中, 具有平行于试样表面的任一特定 hkl 面网的晶体体积百分数。

第五节 平板试样的衍射强度

在多晶集合体的优选方位测量中,大多使用平板试样,因此,有必要对平板试样的衍射强度作一分析。

在图1-3中,设入射光束的强度为 I_0 ,入射光束剖面为 1 cm^2 ,入射角为 α ,我们分析一下这束射线被样品表面之下深度为 x ,长度为 l ,厚度为 dx 的一层物质衍射的能量。由于入射光束在距离 AB 中已受到试样的吸收,因此,入射到 B 点的强度应为 $I_0 e^{-\mu(AB)}$ 。令 a 为多晶试样中对入射光束的反射呈正确取向的晶体所占的体积分数, b 为单位体积试样衍射能量对入射能量的比值,因此,自截面为 $l dx$ 的一层试样元所衍射的能量应为 $abl I_0 e^{-\mu(AB)} dx$ 。但由于衍射光束在试样中还要通过一段路程 BC ,因此其衍射强度必然还会因吸收作用而减低一个系数 $e^{-\mu(BC)}$ 。根据以上分析,最后射出的由该试样元产生的衍射强度应为

$$dI_D = abl I_0 e^{-\mu(AB+BC)} dx$$

但由于

$$l = \frac{1}{\sin \alpha}, \quad AB = \frac{x}{\sin \alpha}, \quad BC = \frac{x}{\sin \beta}$$

因此

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \alpha} e^{-\mu x \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)} dx$$

在衍射仪中,由于采用了特殊的几何关系,即 $\alpha = \beta = \theta$,因此,上列方程即成为

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \theta} e^{-2\mu x / \sin \theta} dx \quad (1-7)$$

将上式从0到 ∞ 积分,便可以得到一个无穷厚的试样对入射光束的衍射强度

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} dI_D = \frac{I_0 ab}{2\mu} \quad (1-8)$$

式中的 I_0 、 a 、 b 、及 μ 对于所有方向的反射均属恒定,因此,也可把 I_D 看作恒定。可以断定,对于平板状多晶集合体试样来说,倘使试样在所有的角度下皆能接受到入射光束,且其厚度相当于无穷厚时,则衍射强度取决于 $\frac{I_0 ab}{2\mu}$,而与入射角 θ 无关。这是由于两种效应相互抵消的结果:因为试样受固定截面的入射光束辐照,当 θ 小时,辐照的面积较大,但X射线贯穿的有效深度却较小;当 θ 角大时,辐照的面积较小,而贯穿深度却相对地增大,其净余效果使有效的辐照体积恒定不变,因而衍射强度与 θ 无关。

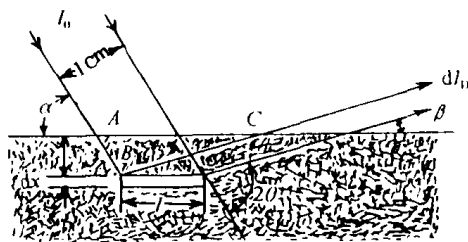


图 1-3 平板上的衍射:入射光束和衍射光束在垂直于图面的方向上
(据柯列迪,1956)

第六节 X 射线在样品中的贯穿深度

由于各种物质对结构分析中使用的“软”X 射线(波长为 $5 \times 10^{-11} \sim 2.5 \times 10^{-10} \text{m}$)都具有相当强的吸收本领,入射线在样品表面以下不深处其强度即几乎降低到零。因此,反射光束主要是由样品表面层中产生,而与表层下面的物质关系甚小。那么,X 射线在平板试样中的有效贯穿深度究竟是多少?或者说,衍射资料究竟能够反映样品中表面之下多深地方物质的情况?为了回答这个问题,将一个厚度为 t 的试样与一个厚度为“无穷厚”的试样的衍射强度作一比较。从上节 dI 的公式(1-7)中,分别对 x 从 0 至 ∞ 和从 0 至 t 积分,并取其比值 G_t , 称作为有效因数

$$G_t = \frac{\int_{x=0}^{x=t} dI}{\int_{x=0}^{x=\infty} dI} = 1 - e^{-2\mu t / \sin\theta} \quad (1-9)$$

令 $K_t = \frac{2\mu}{\sin\theta}$, 可以将上式改写为一种便于计算的形式

$$K_t = \frac{2\mu}{\sin\theta} = \ln\left(\frac{1}{1 - G_t}\right)$$

或

$$t = \frac{K_t \sin\theta}{2\mu} \quad (1-10)$$

在表 1-2 中列出了与各种有效因数 G_t 值对应的 K_t 值。

表 1-2 与有效因数 G_t 对应的 K_t 值

G_t	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.99	0.999
K_t	0.11	0.22	0.36	0.51	0.69	0.92	1.20	1.61	2.30	3.00	4.61	6.91

一般情况下,取衍射强度为无限厚试样衍射强度的 99.9% 的试样厚度 t 作为有效厚度。这种试样的衍射强度只比无限厚试样的衍射强度低 $\frac{1}{1000}$, 据此取 $G_t = 0.999$, 从表 1-3 或从公式(1-9)中可得 $K_t = 6.91$, 即有效厚度

$$t_e = \frac{3.45 \sin\theta}{\mu} \quad (1-11)$$

可见,只要样品的厚度 t 等于或大于 $\frac{3.45 \sin\theta}{\mu}$ 就可以了。

下面列出若干常见矿物多晶集合体平板试样视作“无限厚”试样时所需要的最小厚度 t_e (θ 值一律取 30°), 单位: μm 。

为了说明有效因数 G_t 与平板试样厚度 t 的关系, 举一个石英集合体的例子, 根据公式(1-10), 将计算结果列于表 1-4, 并绘出图 1-4 的 G_t - t 关系曲线, 可以看出, 由于物质对 X 射线的吸收, 试样中某一层物质对 X 射线的衍射作用是随着其所在位置与表面距离的增加而呈指数式下降, 衍射资料的绝大部分来自样品的表层物质, 反映表层中的情况。

表 1-3 常见矿物的吸收系数和有效厚度

矿物名称	分子式	Cu K _α			Fe K _α		
		$\frac{\mu_m}{\text{cm}^2/\text{g}}$	$\frac{\mu}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{t}{\mu\text{m}}$	$\frac{\mu_m}{\text{cm}^2/\text{g}}$	$\frac{\mu}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{t}{\mu\text{m}}$
石 英	SiO ₂	35.3	93.5	184	68.4	181.3	95
方 解 石	CaCO ₃	75.5	203.9	85	140.3	378.8	45
白 云 石	CaMg(CO ₃) ₂	50.0	187.5	92	93.4	350.3	49
石 膏	CaSO ₄ · 2H ₂ O	64.1	147.4	117	120.4	276.9	62
硬 石 膏	CaSO ₄	78.1	230.4	75	146.4	431.9	40
萤 石	CaF ₂	96.8	117.0	147	178.8	568.6	30
重 晶 石	BaSO ₄	227.3	1011.5	17	383.4	1706.1	10
石 盐	NaCl	74.6	164.1	105	143.1	314.8	55
镁橄榄石	Mg ₂ SiO ₄	31.8	106.5	162	60.8	203.7	85
铁橄榄石	Fe ₂ SiO ₄	153.9	654	26	34.6	147.1	117
透 辉 石	CaMgSi ₂ O ₆	57.7	190.4	91	108.0	356.4	48
磁 铁 矿	Fe ₃ O ₄	238.0	1201.9	14	59.6	301.0	57
赤 铁 矿	Fe ₂ O ₃	230.4	1175	15	58.5	298.4	58
黄 铁 矿	FeS ₂	199.6	998	17	127.4	637.0	27
闪 锌 矿	ZnS	69.6	281.9	61	130.7	529.3	33
方 铅 矿	PbS	220.4	1653	10	394.5	2958.8	6

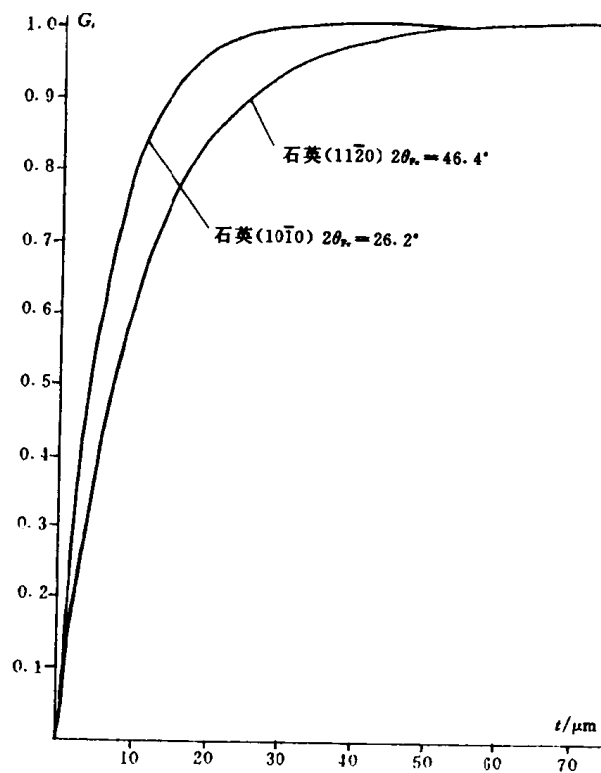


图 1-4 不同厚度的表层产生的相对衍射强度(即有效因数)

表 1-4 各种有效因数需要的样品厚度

(厚度 t 单位: μm)

G_t		0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.99	0.999
K_t		0.36	0.51	0.69	0.92	1.20	1.61	2.30	3.00	4.61	6.91
FeK α ($\mu=18.13/\text{mm}$)	$t(10\bar{1}0)$	2.27	3.21	4.35	5.80	7.56	10.1	14.5	18.9	29.0	43.5
	$t(10\bar{1}1)$	2.84	4.03	5.45	7.27	9.48	12.7	18.2	23.7	36.4	54.6
	$t(11\bar{2}0)$	3.92	5.56	7.52	10.0	13.1	17.5	25.1	32.7	50.2	75.3
CuK α ($\mu=9.35/\text{mm}$)	$t(10\bar{1}0)$	3.45	4.95	6.69	8.92	11.6	15.6	22.3	29.1	44.7	67.0
	$t(10\bar{1}1)$	4.43	6.27	8.49	11.3	14.8	19.8	28.3	36.9	56.7	85.0
	$t(11\bar{2}0)$	6.05	8.57	11.6	15.5	20.2	27.0	38.6	50.4	77.4	116

注:左列的 μ 为线吸收系数。

第七节 X 射线透过薄层物质后的衍射强度

当 X 射线透过薄层物质时,除了直接沿入射线方向的透射线外,还有在偏离入射线方向的衍射线,其强度可以用类似上面分析过的方法求出来。

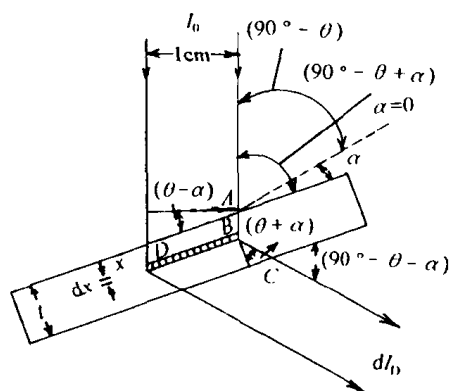


图 1-5 透射时的衍射几何关系
(据柯列迪, 1956)

如图 1-5 所示,设入射光束的强度为 I_0 ,光束的截面为 1 cm^2 ,入射在厚度为 t ,线吸收系数为 μ ,并假定其中各晶粒的取向为完全无规则的板状试样上。令 a 为试样中所含对入射光束的反射呈正确取向的晶粒体积分数, b 为单位体积物质衍射入射能量的因数,那么,试样内深度为 x ,厚度为 dx 的一层物质在试样外所产生的衍射光束的强度 应为

$$dI_D = ab(DB)I_0 e^{-\mu(AB+BC)} dx$$

$$\text{式中, } DB = \frac{1}{\cos(\theta - \alpha)}, \quad AB = \frac{x}{\cos(\theta - \alpha)},$$

$$BC = \frac{t - x}{\cos(\theta + \alpha)}$$

代入上式得

$$dI_D = \frac{abI_0}{\cos(\theta - \alpha)} \exp[-\mu t / \cos(\theta + \alpha)] \cdot \exp\left\{-\mu\left[\frac{1}{\cos(\theta - \alpha)} - \frac{1}{\cos(\theta + \alpha)}\right]\right\} dx$$

当 $a=0$ 时,

$$dI_D(a=0) = \frac{abI_0}{\cos\theta} e^{-\mu x / \cos\theta} dx$$

分别对上二式从 $x=0$ 到 $x=t$ 积分,即可得到薄板试样在该位置时的总衍射能

$$I_D(a=0) = \frac{abtI_0}{\cos\theta} e^{-\mu t / \cos\theta} \quad (1-12)$$

$$I_D(a \neq 0) = \frac{abtI_0 [e^{-\mu t / \cos(\theta - \alpha)} - e^{-\mu t / \cos(\theta + \alpha)}]}{\mu \left[\frac{\cos(\theta - \alpha)}{\cos(\theta + \alpha)} - 1 \right]} \quad (1-13)$$

由公式(1-12)可以画出图 1-6,从图中可以看到,当 $\mu t / \cos\theta$ 为 1 时,即 $t = \cos\theta / \mu$ 时,衍射强度可以达到最大值,样品太厚或太薄都会导致衍射线强度的下降。其原因是样品太薄时,参加衍射的晶体太少,而样品太厚时,由于强烈的吸收,同样会使衍射强度下降。实用上

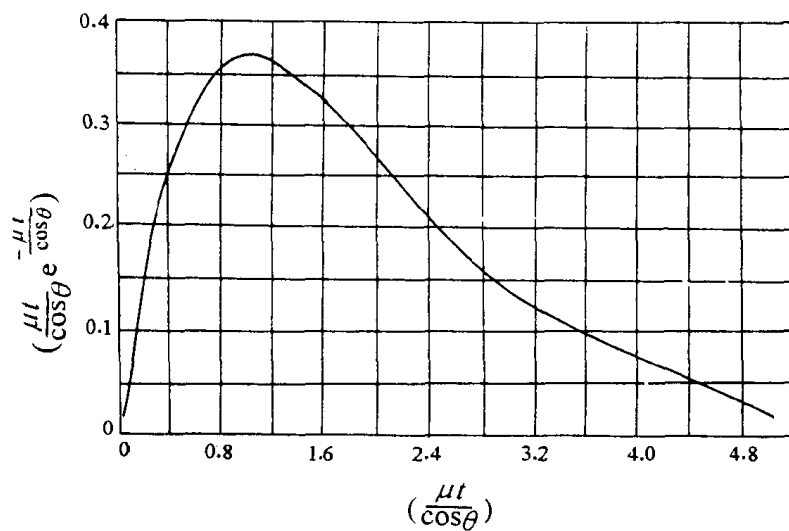


图 1-6 透射法中当 $\alpha = 0$ 时衍射强度系数与样品厚度的关系

一般将 $\mu t / \cos \theta$ 的值取为 0.4 ~ 2.4。

实际工作中,常常需要知道公式(1-12)和(1-13)中两种强度的比值 R ,称之为强度校正因子,即

$$R = \frac{I_a}{I_{a=0}} = \frac{\cos \theta}{\mu t e^{-\mu t / \cos \theta}} \left[\frac{e^{-\mu t / \cos(\theta - \alpha)} - e^{-\mu t / \cos(\theta + \alpha)}}{\frac{\cos(\theta - \alpha)}{\cos(\theta + \alpha)} - 1} \right] \quad (1-14)$$

图 1-7 就是根据公式(1-14)画的曲线束。

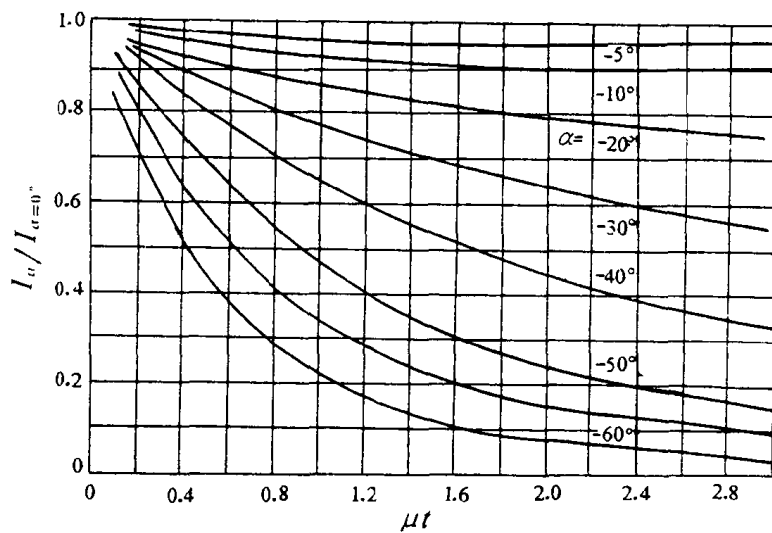


图 1-7 不同倾角时强度校正因子随物质吸收本领的变化曲线