

累托石中晶层含量及规则度测定

张 荣 英

(湖北省地质实验研究所, 武汉 430022)

主题词: 累托石 晶层含量 规则度 云母层 蒙皂石层

提 要: 本文用直接付里叶变换法测定我国产出的10个累托石样品结构中两类晶层(A云母层、B蒙皂石层)含量(A%、B%)及规则度(Re%)。测定结果表明天然累托石中, A/B不等于1, $1.27 > A/B > 1.01$ 。A%为50.5%—55.8%, B%为44.2%—49.5%; A、B层也不是严格规则交替堆垛, 规则度Re%为72%—98.6%。

1 引言

国际粘土协会命名委员会确定累托石是二八面体云母和二八面体蒙皂石1:1规则间层粘土矿物^[1], 晶体结构由云母层(A)和蒙皂石层(B)沿C轴作有规则的交替排列, A、B两类晶层都属于2:1型硅酸盐层。1981年国际矿物协会新矿物和矿物命名委员会批准“有关规则间层矿物命名的六条准则”, 其中最重要的一条是A、B两类晶层交替间层堆垛具有足够的规则性, 有一系列清晰的底面衍射谱(d_{AB}/l), 并符合 $d_{AB} = d_A + d_B$ 关系。 $d_{001} \times l$ 的变差系数 $VC < 0.75$ ^[1]。VC值反映累托石的A、B层交替规则性, VC愈小规则性愈高, 这只是定性说明规则度的大小。本文用 $A^3B^3/AB \times 100\%$ 表示规则度(Re%)是定量化表示方法, 计算方便, 比较科学。本文的目的是用乙二醇饱和累托石样的00 l 衍射峰的底面距 d 及积分强度 I 计算一维付里叶变换图, 求得A、B、AB、 A^3B^3 等峰的概率, 最后计算出A%、B%和Re%。

2 概率参数及基本公式

用统计学原理分析累托石中A、B层的层序有两种概率参数, 一是成分概率参数, 即A、B晶层含量, 用 P_A 、 P_B 表示, 总组成 $P_A + P_B = 1$ 。二是A、B层结合界面的连结概率, 共有4种最邻近层连接概率, 分别用 $P_{A,B}$ 、 $P_{A,A}$ 、 $P_{B,A}$ 、 $P_{B,B}$ 表示, 它们分别代表结构中在A晶层或B晶层之后出现的是A层或是B层的连接概率。各参数之间有下列关系:

$P_{A,A} + P_{A,B} = 1$; $P_{B,B} + P_{B,A} = 1$; $P_A \cdot P_{A,B} = P_B \cdot P_{B,A}$ 。若A、B完全规则交替, 则 $P_A = P_B = 0.5$; $P_{A,A} = P_{B,B} = 0$; $P_{A,B} = P_{B,A} = 1$ 。若A、B完全不规则交替, 则 $P_A = P_{A,A} = P_{A,B}$; $P_B = P_{B,B} = P_{B,A}$ 。

测定累托石的概率参数方法有:Hendricks-Teller方程^[2](H-T法); Ketsutoshi-Tomita

作图法^[3] (K-T法) 和 MacEwan 直接付里叶变换法^[4]。H-T 法为半定量方法; K-T 法简便易行, 只用2—3条累托石的底面衍射的 d 值投图即获结果, 但精度差, 不能测规则度; 付里叶变换法用一系列的 00 l 衍射峰的 d 值和 I 值计算各概率参数, 测量精度高, 直接客观反映结构特征。计算一维付里叶变换的基本公式:

$$W(R) = \sum I / LP \cdot |F|^2 \cdot \cos(4\pi R \sin\theta / \lambda) \quad (1)$$

式中:

- I —— 00 l 衍射峰积分强度;
- L —— 洛伦茨因子;
- P —— 极化因子;
- F —— 层因子, 可理解为结构因子;
- θ —— 衍射角;
- R —— 以 nm 为单位的层—层间距计算范围;
- λ —— 原射线波长;

$W(R)$ —— 表示在晶体正空间出现的层—层间距为 R 的概率

计算 $W(R)$ 函数时, θ (或 d) 及 I 由实验获得; $LP = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin 2\theta \cdot \sin\theta$; F 的计算公式为:

$$F = \sum n_j f_j \cos(4\pi Z_j \sin\theta / \lambda) + i \sum n_j f_j \sin(4\pi Z_j \sin\theta / \lambda) \quad (2)$$

式中:

- n_j —— 位于结构中 ab 平面上第 j 类原子的数目;
- f_j —— 原子散射因子, 由查表获得;
- Z_j —— 第 j 类原子在 c 轴上的座标参数

本文采用陆琦、雷新荣编制的电算程序^[5], 对 Z_j 参数, 两类晶层结构模式和 R 值计算范围等作了必要的调整和修改。

3 试样和计算参数

3.1 制样和数据收集

本文研究的10个累托石样品采自我国五个产地, 试样经过沉降法分离富集, 累托石粒度小于5 μ , 试样中的累托石含量及产出特征列于表1。每个样品称20 mg, 置于小试管内, 加1.5 ml 蒸馏水, 充分搅拌、制成悬液, 将悬液倒在25 × 40 mm²的载玻璃片上, 平置风干, 制成定向片; 再置于有乙二醇(EG)饱和蒸汽的干燥器中, 65℃保温12小时, 取出干燥器冷至室温, 制成EG饱和定向片。用D/max-rA衍射仪, CuK α 辐射, 测量各样品累托石的各项00 l 衍射峰 d 值和 I 值, 部分衍射数据列于表2。表2中 I 值已校正至同等照射面积的强度, 可用于计算付里叶变换。

3.2 计算参数选择

3.2.1 Z_j 参数的坐标原点

在结构中, 座标参数原点位置不同, Z_j 参数值也不同。笔者分别用原点设在2:1层层间大阳离子位置、四面体底面氧位置和八面体中心阳离子位置三种 Z_j 参数调试计算程序, 计算付里叶变换图。比较三种结果, 证明原点设在八面体中心最理想、最合适, 符合累托石结构特征。

表 1 试样的累托石含量及产出特征

Table 1 Amount and mode of occurrence of rectorite in the sample

样 品	累托石 (%)	杂 质 矿 物	产出特征	产 地
1	82	水云母、叶腊石、高岭石、绿泥石、金红石	深部原生带	湖北钟祥
2	70	水云母、叶腊石、高岭石、绿泥石、金红石、石膏	深部原生带	湖北钟祥
3	69	水云母、针铁矿、高岭石、绿泥石、金红石	地表氧化带	湖北钟祥
4	86	高岭石、水云母、锐钛矿、碳质	深部原生带	湖北南漳
5	74	高岭石、针铁矿、锐钛矿、绿泥石	地表氧化带	湖北南漳
6	77	水云母、高岭石、钠云母、金红石、伊/蒙矿物*	地表氧化带	湖北隆中
7	68	水云母、高岭石、蒙脱石、石英、长石	热液蚀变带	湖北随县
8	80	高岭石、水云母、绿泥石、石英、金红石	深部原生带	广西德堡
9	67	高岭石、针铁矿、绿泥石、金红石	地表氧化带	广西德堡
10	65	水云母、针铁矿、绿泥石、金红石	地表氧化带	湖北钟祥

* 伊利石/蒙皂石不规则间层矿物

表 2 EG 饱和累托石的 X 射线衍射数据

Table 2 X-ray diffraction data of EG-saturated rectorite

样号	1		2		4		5		6		7	
	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I	d(nm)	I
001	2.7614	27980	2.7614	24052	2.7375	33102	2.7375	25860	2.7434	13340	2.7494	11058
002	1.3547	17080	1.3518	19800	1.3504	20810	1.3461	19340	1.3432	11840	1.3709	18380
003	0.9001	4830	0.9014	4674	0.8975	6020	0.9014	7033	0.9111	7473	0.9001	4365
004	0.6719	4044	0.6723	4501	0.6702	3856	0.6705	3089	0.6709	2085	0.6727	1751
005	0.5370	3800	0.5367	4432	0.5358	4650	0.5356	4918	0.5351	3908	0.5365	3455
006	0.4473	2838	0.4473	3541	0.4468	3226	0.4486	3358	0.4499	2975	0.4505	1646
007	0.3831	2988	0.3825	3669	0.3824	2986	0.3831	2296	0.3841	2105	0.3792	1790
008	0.3352	9493	0.3347	11795	0.3343	10540	0.3347	12438	0.3342	14391	0.3354	21848
009	0.2974	4558	0.2972	5760	0.2971	4846	0.2976	4709	0.2985	3706	0.2981	2578
0010	—	—	0.2671	1651	0.2674	1450	0.2684	1536	0.2677	1288	0.2686	3001
0011	—	—	—	—	0.2428	1150	0.2424	1165	—	—	0.2486	1286
0012	0.2232	909	0.2222	1203	0.2228	965	0.2229	935	0.2229	928	0.2237	745
0013	0.2057	1226	0.2054	1596	0.2054	1234	0.2055	1386	0.2056	1254	0.2057	2386
0014	0.1908	1475	0.1907	2028	0.1908	1633	0.1917	1886	0.1919	2758	0.1916	1459

3.2.2 A、B层厚度

Z_i 参数值与 A、B 层厚度有关，只有确定 A、B 的厚度之后才能确定 Z_i 值。天然累托石中云母层间阳离子以 Na^+ 为主，A 层厚取 0.96 nm；蒙皂石层间阳离子以 Ca^{2+} 为主，用乙二醇饱和，B 层层间为两层乙二醇分子饱和，B 层厚为 1.71 nm，基本不变，也不受环境湿度影响。乙二醇饱和样累托石的总层厚为 2.67 nm。

3.2.3 R 值的计算范围

为计算累托石的规则度，必须有 A^3B^3 的概率参数，付里叶变换图中应有 A^3B^3 峰。R 的范

围应从0—10nm。若只求A%和B%，计算到5nm就可满足要求。

3.2.4 衍射峰的数量

在EG饱和累托石的X射线衍射谱中。一般可测到14个00 l 型衍射峰。参加付里叶变换计算的衍射峰数愈多， $W(R)$ 函数峰的分辨率愈高。如果某些峰的衍射强度不精确，有干扰，可弃去不用。通常取8—10个衍射峰进行计算，至少应有6个衍射峰参加计算。

3.2.5 $W(R)$ 函数峰高计算

由累托石的付里叶变换图，测量各类峰的绝对高度，乘以系数 K ，进行归一化处理， $K = \frac{1}{H_A + H_B}$ (H_A 和 H_B 为A、B峰的绝对高度)。归一化的物理意义是以 $P_A + P_B = 1$ 为基准计算各峰的高度（即成分概率）。

4 结果与讨论

4.1 计算结果

10个累托石样品的一维付里叶变换结果、各样品峰高计算值列于表3。图1绘出9个样品

表3 累托石的 $W(R)$ 函数峰高计算值
Table 3 Calculated peak height values of the $W(R)$
function of rectorite

峰类 R 样号	A	B	A ²	AB	A ² B	AB ²	A ³ B	A ² B ²	A ³ B ²	A ² B ³	A ⁴ B ²	A ³ B ³	A ⁴ B ³	A ³ B ⁴
	1.0	1.7	2.0	2.7	3.7	4.4	4.7	5.4	6.4	7.1	7.4	8.1	9.1	9.8
1	0.505	0.495	0.069	1.141	0.509	0.484	0.138	1.131	0.516	0.463	0.197	1.120	0.536	0.449
7	0.505	0.495	0.048	0.817	0.541	0.452	0.108	0.813	0.572	0.428	0.168	0.805	0.582	0.385
8	0.507	0.493	0.072	0.907	0.533	0.480	0.112	0.901	0.555	0.453	0.160	0.883	0.560	0.427
10	0.509	0.491	0.041	1.151	0.525	0.475	0.064	1.149	0.542	0.467	0.108	1.122	0.549	0.467
2	0.510	0.490	0.075	1.122	0.524	0.473	0.139	1.112	0.544	0.425	0.208	1.098	0.561	0.395
9	0.511	0.489	0.081	0.914	0.524	0.483	0.116	0.906	0.554	0.454	0.161	0.891	0.556	0.440
3	0.514	0.486	0.074	1.069	0.548	0.471	0.117	1.037	0.554	0.437	0.169	1.027	0.569	0.400
4	0.519	0.481	0.058	0.991	0.535	0.442	0.105	0.985	0.569	0.408	0.166	0.962	0.548	0.379
5	0.532	0.468	0.083	0.923	0.573	0.413	0.165	0.912	0.634	0.358	0.248	0.892	0.672	0.289
6	0.558	0.442	0.244	0.791	0.651	0.279	0.307	0.721	0.684	0.093	0.535	0.605	0.678	0.129

的付里叶变换，由A峰、B峰的高度计算出各样品的两类晶层含量A%和B%；由A³B³峰高对AB峰高比值计算规则度 $Re\%$ ，结果列于表4。表4中同时列出10个累托石样品的6种概率参数。测定结果：A%为50.5%—55.8%；B%为46.2%—49.5%；A/B为1.02—1.26； $Re\%$ 为72%—98.6%。这说明天然累托石结构中不可能是严格1:1规则交替；大部分累托石接近规则交替，10个样品中，除6号样品外， $Re\% > 96\%$ ； $1.02 \leq A/B \leq 1.14$ 。这9个样品的累托石结构接近规则交替。6号样品A% $> 55\%$ 、 $Re\% < 90\%$ ，它的付里叶变换图中（图1）A²、A²B、A³B、A⁴B的成分较高，单独的A层达11.8%，偏离1:1规则交替较远，即在ABAB...系列中，无序的插入A层大于10%，严重地扰乱了原有的规则性，并改变了累托石的品质，

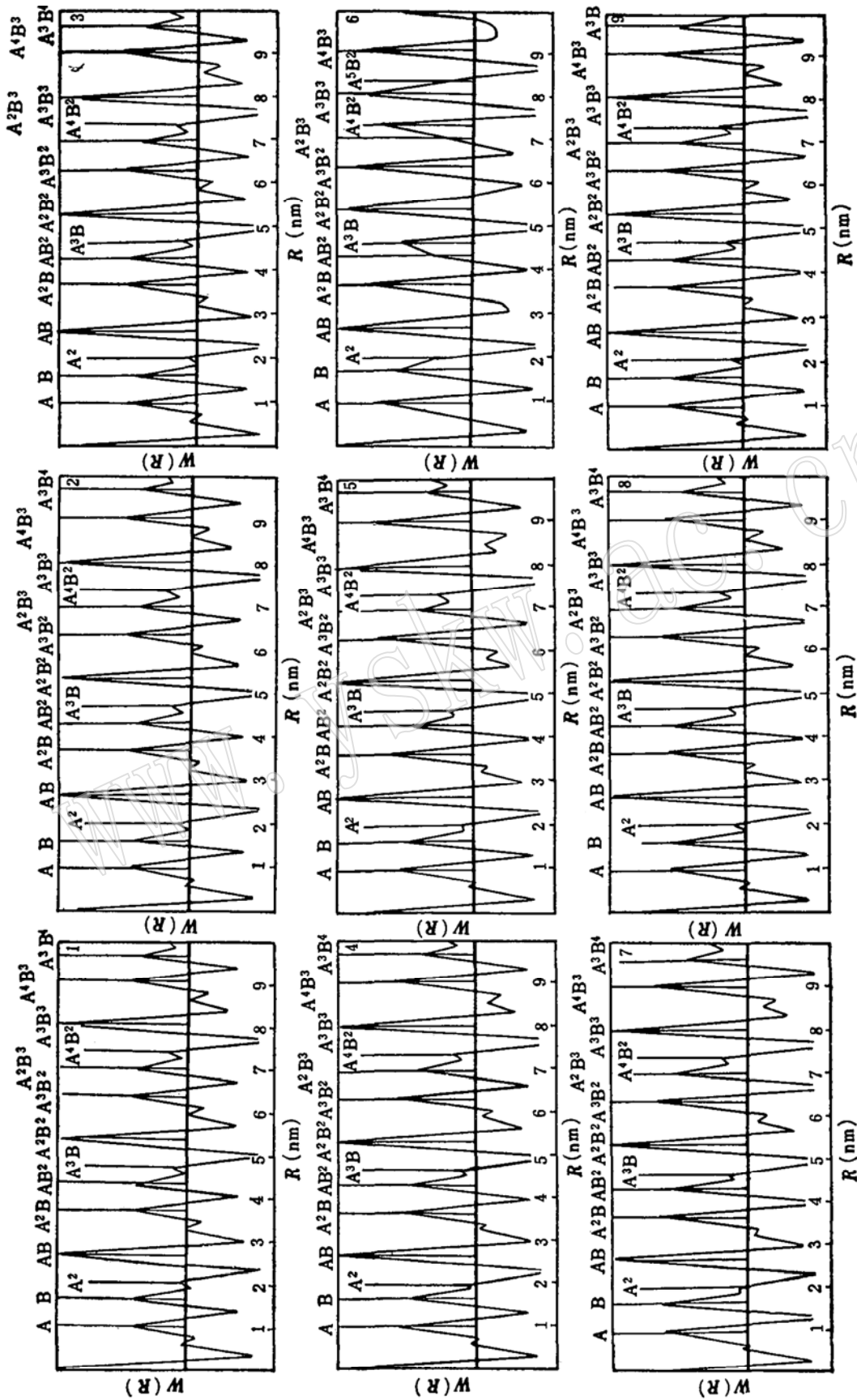


图 1 乙二醇 (EG) 饱和累托石的付里叶变换
 Fig. 1 Fourier transform of EG-saturated rectorite
 说明，图上方标明的是峰类型，右上角数字为样品号。

表4 累托石的晶层含量、规则度及概率参数

Table 4 Crystal-layer amount, regularity and probability parameters of rectorite

样号	项目	A%	B%	A/B	Re%	P_A	P_B	$P_{A \cdot A}$	$P_{A \cdot B}$	$P_{B \cdot A}$	$P_{B \cdot B}$
1		50.5	49.5	1.02	98.2	0.505	0.495	0.136	0.864	1	0
7		50.5	49.5	1.02	98.6	0.505	0.495	0.095	0.905	1	0
8		50.7	49.3	1.03	97.4	0.507	0.493	0.142	0.858	1	0
10		50.9	49.1	1.04	97.5	0.509	0.491	0.080	0.920	1	0
2		51.0	49.0	1.04	97.9	0.510	0.490	0.147	0.853	1	0
9		51.1	48.9	1.05	97.4	0.511	0.489	0.158	0.842	1	0
3		51.4	48.6	1.06	96.1	0.514	0.486	0.144	0.865	1	0
4		51.9	48.1	1.08	97.1	0.519	0.481	0.112	0.888	1	0
5		53.2	46.8	1.14	96.2	0.532	0.468	0.156	0.844	1	0
6		55.8	44.2	1.26	72.0	0.558	0.442	0.437	0.563	1	0

成为结构很不完善的累托石，实质上成为累托石/云母的不规则间层矿物。

4.2 讨论

4.2.1 规则度说明

在累托石结构中，若两类晶层（A、B）严格1:1规则交替堆垛，连接规律总是ABAB...排列，在它的付里叶变换图中，AB、 A^2B^2 、 A^3B^3 ... A^nB^n 峰高相等，概率参数为1；规则

表5 累托石的晶层含量(A%、B%)及规则度(Re%)结果比较

Table 5 Comparison of calculation results of crystal-layer amounts and regularity of rectorite

样号		1			2			3			4		
项目		A%	B%	Re%	A%	B%	Re%	A%	B%	Re%	A%	B%	Re%
付里叶法	第一次	50.5	49.5	98.2	51.0	49.0	97.9	51.4	48.6	96.1	51.9	48.1	97.1
	第二次	51.0	49.0	98.5	51.5	48.5	98.6	51.8	48.2	96.8	51.8	48.2	98.3
两次测量差		-0.5	0.5	-0.3	-0.5	0.5	-0.7	-0.4	0.4	-0.7	0.1	-0.1	-1.2
K-T 作图法		52	48	—	52	48	—	53	47	—	52	48	—
样号		5			6			7			8		
项目		A%	B%	Re%	A%	B%	Re%	A%	B%	Re%	A%	B%	Re%
付里叶法	第一次	53.2	46.8	97.2	55.8	44.2	72.0	50.5	49.5	98.6	50.7	49.3	97.4
	第二次	52.8	47.2	96.1	56.1	43.9	74.0	51.0	49.0	98.5	50.7	49.3	97.5
两次测量差		0.4	-0.4	1.1	-0.3	0.3	-2	-0.5	0.5	0.1	0	0	-0.1
K-T 作图法		53	47	—	55	45	—	51	49	—	51	49	—

度为100%， $A \cdot B$ 、 A^2B 、 AB^2 、 A^3B^2 、 $A^2B^3 \dots A^{n+1}B^n$ 、 A^nB^{n+1} 峰高也相等，概率参数为0.5。当结构中存在不配对的A或B时，即在 $AB \dots$ 系列中出现AA或BB连接，则出现 $AB > A^2B^2 > A^3B^3 \dots > A^nB^n$ ，如图1所示。随A增多，A/B值增大， A^3B^3 峰逐步降低，导致 A^3B^3/AB 比值逐步降低。本文将累托石规则度 $Re\%$ 定义为 $A^3B^3 \times 100/AB(\%)$ ，用百分率表示较合理。如果在100个AB系列中出现一个AA或BB时，则 $Re\%$ 为99%，AA或BB数增多， $Re\%$ 降低则更多。

天然累托石的规则度因产地产状不同各异，随地质体环境(如：地压、地温和介质的酸碱度等)变更而变化。累托石的规则度数据对成岩成矿条件研究有重要意义。钟祥、南漳及德堡三个累托石矿产于同一层位——二叠系上统。钟祥累托石的 $\overline{Re}\% = 98.1\%$ ($n=14$)；德堡累托石的 $\overline{Re}\% = 97.2\%$ ($n=2$)；南漳累托石的 $\overline{Re}\% = 90.9\%$ ($n=12$)，其原因主要是钟祥地区地温(约163℃)地压(约 $544 \times 10^{13} 25 Pa$)^[6]最有利累托石保存；德堡地区区域变质比钟祥深；南漳地区后期地质构造复杂，断裂和褶皱比钟祥地区发育。

4.2.2 测试方法的可靠性

为检验方法的重现性，8个样品进行两次付里叶计算，同时用K—T作图法测定两类晶层含量，结果列于表5。两次测量结果比较，晶层含量(A%、B%)偏差小于1%；规则度 $Re\%$ 偏差小于2%。作图法与付里叶法的偏差也小于1.7%，说明方法可行，结果可信。

参 考 文 献

- 1 Bailey S W, Nomenclature for regular interstratification. clay minerals, 1982, vol. 17 (2): 243—248.
- 2 Hendricks S B, Teller E. X-ray interference in partially ordered lattice. J. Chem. Phys., 1942, no. 10, 147—167.
- 3 Katsutoshi H, Tomita K. Curves for the quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction Clay and clay minerals, 1985, 33 (3): 379—390
- 4 MacEwan et. al., Interstratified clay minerals, in the crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society. London, 1961.
- 5 陆琦, 雷新荣. 混层粘土矿物结构的研究. 建材地质, 1991, 48—52.
- 6 江涛, 刘源骏等. 累托石. 武汉: 湖北科学出版社, 1989, 135.

The Determination of Crystal Layer Amounts and Regularity of Rectorite

Zhang Rongying

(Hubei Institute of Geological Experiment, Wuhan, 430022)

Key words: rectorite; crystal layer content; regularity; mica layer; smectite

Abstract

Amounts (A%, B%) and alternating stacking regularity ($Re\%$) of two types of crystal layer (A-mica layer, B-smectite layer) in the structure of ten recto-

rite samples from China were determined by direct Fourier transform method. It is known from the determination that $A\%$ varies in the range of $50.5\%—55.8\%$, $B\%$ $44.2\%—49.5\%$, and $Re\%$ $72\%—98.6\%$. The results show that the two types of crystal layer (A and B) in the structure of natural rectorite do not strictly alternate in accord with the 1:1 regularity ($A \approx B$, $1.01 < A/B < 1.27$, $Re\% < 100\%$). Nine rectorite samples have quite high regularity ($Re\% > 96\%$) and exhibit fairly perfect interstratified structure. With $A\%$ being 55.8% ($> 55\%$) and $Re\%$ 72% ($< 90\%$), the No.6 sample does not have perfect interstratified structure and thus seems to be a randomly interstratified rectorite/mica mineral. In this paper, the formula $Re\% = A^3B^3 \times 100/AB(\%)$ is defined as regularity of rectorite. The percentage method has the advantages of easy calculation and high data reliability.

www.yskw.ac.cn