



全岩矿物定量分析方法——以第9届雷诺杯样品为例

李艳丽, 刘志飞

Quantitative analysis method of bulk mineralogy: Take the 9th Reynolds Cup samples for example

LI Yanli and LIU Zhifei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025053101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MS2000激光粒度仪测量第四纪沉积物粒度的定量进样研究

Quantitative sampling for grain size analysis by MS2000 laser analyzer

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(2): 200–207

浙闽入海河流重矿物组成自动识别及物源指示意义

Automatic identification of heavy mineral compositions in Zhejiang–Fujian rivers and implications for provenance analysis

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(1): 79–95

基于孢粉定量重建的阿尔泰山过去两千年降水变化

Quantitative reconstruction of precipitation changes in the Altai Mountains over the past two thousand years based on pollen analysis

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(3): 157–165

X射线CT扫描与三维重建技术在南海北部岩心Core 01中的应用及沉积环境初探

X-ray CT scanning technique and its application to the Core 01 in the northern South China Sea for sedimentary environment reconstruction

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 215–221

两种重矿物分析方法在青藏高原东南缘伊洛瓦底江沉积物物源分析中的应用

Application of two heavy mineral analysis methods in the provenance study of Irrawaddy River sediments on the southeastern margin of Tibetan Plateau

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(4): 181–193

东北沙地重矿物组成及其对物源的指示

Heavy mineral compositions in the northeast sandy lands and the provenance analysis

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(6): 181–190



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李艳丽, 刘志飞. 全岩矿物定量分析方法——以第 9 届雷诺杯样品为例 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 208-215.

LI Yanli, LIU Zhifei. Quantitative analysis method of bulk mineralogy: Take the 9th Reynolds Cup samples for example[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 208-215.

全岩矿物定量分析方法——以第 9 届雷诺杯样品为例

李艳丽, 刘志飞

同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092

摘要: X 射线衍射 (XRD) 法是矿物样品分析最常用的方法, 被广泛用于矿物学定量分析研究。对于含有黏土矿物的样品进行准确的定量分析一直以来都充满挑战。本文以第 9 届雷诺杯 (Reynolds) 提供的 3 种未知混合样为例, 使用 Rietveld 法对矿物进行定量分析。首先采用 XRD 法获得样品图谱, 鉴定图谱中的矿物组成后, 使用 Rietveld 法对全岩图谱进行拟合得出矿物的质量相对含量。最终分析结果与雷诺杯举办方赛后提供的准确值进行比较。研究表明, 样品中的主要矿物比较容易鉴定, 大部分鉴定出的矿物都可以通过 Rietveld 法准确计算。其中, 非黏土类矿物 (不含无定形相) 的质量分数高于 1.5% 即可准确鉴定, 而黏土类矿物由于较为复杂, 鉴定和计算更为困难。且非黏土类矿物的定量偏差 (平均质量偏差 1.0%~1.3%) 要低于黏土类矿物 (平均质量偏差 2.8%~5.8%)。经举办方比对定量分析结果, 3 个样品的质量偏差总和为 156.7% (最终结果排名 24 位, 本次获奖前三名的质量偏差总和分别为 70.5%、89.8%、95.6%)。偏差主要来自矿物 (特别是黏土类矿物) 鉴定不准确。在矿物鉴定准确的条件下, 如有合适的晶体结构卡片和拟合条件, 其矿物的计算偏差可以大大降低 (如 RC9-3 的偏差可降至 19.2%)。结果表明, Rietveld 法能准确定量出样品中的大多数矿物含量, 但也依赖研究人员对矿物组成做出准确的鉴定。总体而言, 我分析室已初步建立了可靠的 XRD 法分析矿物组分, 对于指示海洋沉积物的来源、成因及古环境等具有重要意义。

关键词: 矿物定量分析; 粉末 X 射线衍射; Rietveld 法

中图分类号: P575

文献标识码: A

DOI: [10.16562/j.cnki.0256-1492.2025053101](https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025053101)

Quantitative analysis method of bulk mineralogy: Take the 9th Reynolds Cup samples for example

LI Yanli, LIU Zhifei

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: X-ray diffractometry (XRD) is well accepted as a definitive tool for mineral identification and quantitative analysis. Accurate quantification of clay-rich minerals has always been challenging. Three samples from the 9th biennial Reynolds Cup competition for quantitative phase analysis (QPA) were taken for the example. Application of the Rietveld method using X-Ray powder-diffraction data requires that all components are correctly identified. The weight percent (wt%) of the Rietveld refinement will be submitted and compared with the actual content. Results show that most kinds of the mineral were precisely calculated by Rietveld method and high content mineral phases were generally easy to identify. Non-clay minerals were less problematic and were quantified with a typical bias of better than 1.5% (wt%), with the exception of amorphous phases. Samples with clay-rich minerals are difficult to identify and quantified because of their complex structures. The average bias per non-clay mineral was just 1.0%~1.3%, but the average bias per clay mineral was three to four times higher at 2.8%~5.8%. The sum total bias of three samples was 156.7% (on placing 24, the sum total bias of the top three winners was 70.5%, 89.8%, 95.6% respectively). The bias is mainly due to inaccurate identification of minerals, especially clay-rich minerals. Under the condition of accurate mineral identification, the calculation deviation of the mineral can be greatly reduced (e.g., the total bias of RC9-3 can be reduced to 19.2%) if there are suitable crystal structure and fitting conditions. The results show that the Rietveld method can accurately quantify the content of most minerals in the sample, but also relies on researchers to make accurate identification of the mineral composition. In general, the QPA is reliable by XRD in our laboratory, which could be an efficient tool on tracing the source of marine sediments.

Key words: quantitative mineralogical analysis; X-ray powder diffraction; Rietveld analysis

作者简介: 李艳丽 (1982—), 女, 博士, 工程师, 主要从事以 X 射线衍射 (XRD) 定量黏土矿物研究, E-mail: yanlili@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-05-31; 改回日期: 2025-06-30. 周立君编辑

矿物定量分析在沉积样品研究具有重要意义, 准确的物相定量结果对于指示海洋沉积物的来源、成因及古环境等具有重要意义^[1]。传统的矿物定量分析方法主要有以下 3 种: ①扫描电镜法 (SEM)。SME 主要是基于体积百分数进行统计, 不能代表质量百分数, 且取出样品的体积分布也不能代表全部样品的概率; ②化学元素含量倒推法 (Normative calculation), 代表性软件: S_{EDNORM} ^[2]。该方法的主要缺陷就是有些元素可同时由几种矿物贡献, 如 K 可来自伊利石, 也可来自长石, 如果因为 K 的分配错估了伊利石含量, 会相应导致伊利石中的 Al 含量也不准确, 从而导致 Al 在高岭石的含量中出错, 化学倒推法因为元素分配的多变性, 很难准确倒推出矿物组分; ③传统 X 射线衍射法。传统方法定量分析矿物含量时, 主要采用强度参比法 (RIR 法), 这种方法通过采用某物相被选中的某单一晶面的衍射强度, 对其分离叠加峰强后进行计算, 由于定量准确性低, 已经逐渐被淘汰。为了对矿物含量进行准确定量, 大多数研究机构都采用改进后的 XRD 法, 即全图谱拟合法 (full pattern fitting)^[3]。该方法将矿物的所有衍射峰都纳入计算, 使用最小二乘法, 求取图谱计算值和测量值的误差最小时各矿物的相对含量。全图谱拟合法分为两种: 图谱总和法和 Rietveld 法。图谱总和法中首先收集齐全样品的标准矿物 XRD 图, 选择相应矿物的图谱添加到未知混合样的图谱中进行拟合计算, 得出各矿物的相对含量, 据此开发用于定量分析的算法/软件有: Fullpat、RockJock 和 Q-min 等。Rietveld 法收集标准矿物的各种晶体结构参数, 选择相应矿物的结构卡片添加到未知混合样的图谱中进行拟合计算, 晶体中的参数可根据矿物的实际原子替代、层间无序或者定向等调整^[4]。Rietveld 法由定量矿物学分析先驱 Rietveld 于 1969 年提出^[5-6], 最初用于解析混合样中的晶体结构, 在近 30 年被用于矿物学定量研究。许多软件采用 Rietveld 理论开发用于计算 XRD 图谱中矿物的相对含量 (如 BGMN/Profex, Siroquant, Highscore 等)。

目前图谱总和法和 Rietveld 法是定量矿物学分析最为准确的两种方法。然而, 由于自然条件获得的样品矿物晶体结构各有差别, 特别是黏土矿物中的无序矿物和混层矿物的存在^[7], 增加了矿物鉴定的难度, 图谱鉴定对实验人员的依赖性很大^[8]。此外, 自然样品由于矿物组分较多, 晶体结构复杂, 精确地定量矿物学始终存在一定难度。即使定量计算出矿物相对含量, 也很难对定量结果进行验证。

本研究以美国黏土学会第 9 届雷诺杯 (Reynolds Cup) 提供的 3 个未知混合样为例, 采用 Rietveld 法对这 3 个样品进行定量分析, 分析结果提交给举办方与实际值对比, 分析偏差由举办方历年所用偏差统计法进行统计^[7]。以检验本实验室目前定量矿物学分析水平, 为实验室的全岩矿物定量分析提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样品来源

样品为 2018 年第 9 届雷诺杯举办方提供的 3 个未知混合样, 样品为 RC9-1 (沉积碎屑)、RC9-2 (风化海洋沉积) 和 RC9-3 (沉积碳酸岩)。这 3 个样品均由自然沉积岩中能出现的矿物的纯样进行人为混合, 并没有特意挑选高有序性、高对称性的晶体, 每种样品中含有一定量的黏土矿物, 矿物组分未知。

1.2 实验方法

本次样品预处理参考历年雷诺杯前三名所展示的方法, 包括黏土粒级预处理和全岩矿物预处理^[9]。黏土粒级前处理采用本实验室成熟使用的预处理法^[10], 取 1.5 g 样品, 先用 0.5% 的稀盐酸去除碳酸盐, 加 1 M 氯化钙进行钙离子饱和并清洗, 采用 Stockes 原理提取小于 2 μm 颗粒制黏土矿物定向片, 进行黏土矿物测试。测试包括三种条件: 自然风干样、乙二醇饱和和加热样 (200 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 490 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 600 $^{\circ}\text{C}$, 2 h)。全岩粉末前处理采用 McCrone 球磨仪研磨, 取 1.5 g 样品于 10 mL 无水乙醇中, 球磨 10 min 后烘干, 之后用 Pulverisette-23 球磨仪磨碎, 而后轻堆于直径 2.5 cm、深 1 mm 的载物台上, 将表面轻压平^[11]。尽量维持其表面无序堆放的状态, 避免择优取向。将制片的样品置于 XRD 仪上测试。测试后的样品取出, 其中 RC9-1、RC9-2 采用 1 M 的 CaCl_2 做 Ca 离子饱和处理, 处理后的样品再次烘干、研磨、制片并上机测试。

1.3 仪器及工作条件

仪器测试采用同济大学海洋地质全国重点实验室的 PANalytical X'Pert PRO 衍射仪 (型号 PW3040, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波器), 测试条件设定为管压 40 kV, 管流 40 mA, 全岩样品和黏土样品的测试参数见表 1。

表 1 XRD 仪测试参数
Table 1 Working parameters of the X-Ray diffraction

	2θ/(°)	步长/(°)	每步时间 /s	总时长/h
黏土粒级扫描	2~15	0.0167	120	0.2
全岩扫描	3~80	0.0334	600	3.0

1.4 矿物鉴定和定量计算

黏土粒级图谱采用 Macdiff 软件分析, 主要用于鉴定样品中的黏土矿物种类, 为后续定量计算提供参考。实验人员根据经验比对黏土图谱和全岩图谱, 鉴定矿物组成。根据鉴定的矿物组成, 全岩图谱采用 Rietveld 法进行拟合分析, 用 Profex 软件计算矿物相对含量。

2 实验结果与讨论

2.1 黏土类矿物的鉴定

大多数研究表明, 全岩粉末的非定向 XRD 图谱分析不足以鉴定其中的黏土类矿物, 特别是当样品中含有膨胀性黏土矿物时^[4], 而黏土粒级(小于 2 μm 颗粒)的定向片分析则能很好地鉴定黏土类矿物。同时, 结合全岩图谱 57°~65°/2θ, 可通过黏土矿物 d(060)值来准确判断黏土矿物的二八面体/三八面体类型。样品说明表明每个样品中均含有一定量的黏土矿物。对黏土粒级定向片图谱进行分

析, 可以提取其中的黏土矿物种类信息。分析结果如下。

图 1 为 RC9-1 的黏土粒级矿物分析图。29.0 Å 和 17.2 Å 的峰在乙二醇饱和条件下出现, 表明这两个矿物为膨胀性矿物, 经鉴定, 29.0 Å 为伊/蒙混层矿物, 17.2 Å 为蒙脱石(001)。此外, 图 1 中能鉴定出海泡石(110)(12.2 Å)和坡缕石(110)10.5 Å。皂石(蒙脱石三八面体)和蒙脱石(蒙脱石二八面体)均属于蒙脱石族, 图 1 可见, 皂石(001)和蒙脱石(001)完全重合(15.3 Å(N), 17.2 Å(EG)), 这两种矿物的区别在于非定向片中的(060)晶面间距不同^[12], 皂石(060)位于 1.53 Å, 而蒙脱石(060)位于 1.499 Å。由图 1 中的非定向片图谱(扫描角度 57°~65°/2θ)可知, RC9-1 存在皂石和蒙脱石两种矿物。

图 2 可知, RC9-2 能鉴定出蒙脱石(16.9 Å), 高岭石(7.2 Å)、伊利石(10 Å)。结合图 2 非定向片中 d(060)1.499 Å, 可判断该蒙脱石为二八面体蒙脱石。对绿泥石矿物, 绿泥石(001)_N与蒙脱石(001)_N重合, 而绿泥石(001)_{EG}(含量较低)被蒙脱石(001)_{EG}(含量高)覆盖, 在自然片和乙二醇饱和片中均不能鉴定绿泥石。而绿泥石(002)与高岭石(001)重合。但经过比较加热片 14.1 Å 峰在 490℃ 加热条件下未完全消失, 而在 600℃ 加热条件下峰强略增高且向右偏移至 13.9 Å, 说明有绿泥石的存在^[10]。最终结果表明样品中还含有埃洛石、海绿石-蒙脱石混层, 本次实验中未能鉴定。文献表明采用甲酰胺饱和法可将埃洛石与高岭石区分^[9]。

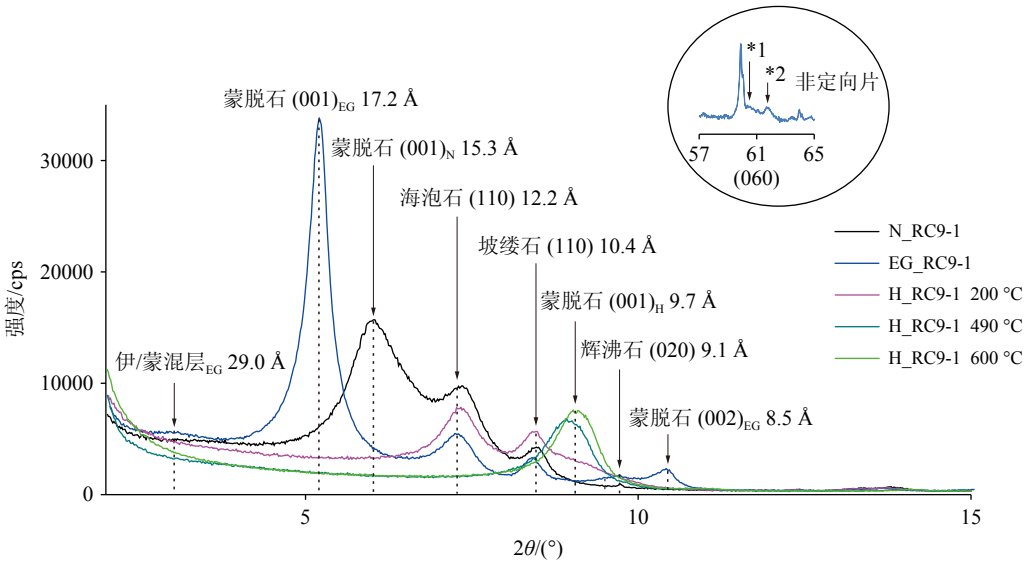


图 1 RC9-1 的黏土粒级 (<2 μm) XRD 图 及全岩 060 晶面衍射图
N: 自然风干样, EG: 乙二醇饱和样, H: 加热样, *1: 1.53 Å, *2: 1.499 Å。

Fig.1 XRD pattern of the fine fraction (<2 μm) of RC 9-1 and the 060 reflection of random orientation
N: air-dried sample, EG: ethylene glycol saturated sample, H: heated sample, *1: 1.53 Å, *2: 1.499 Å.

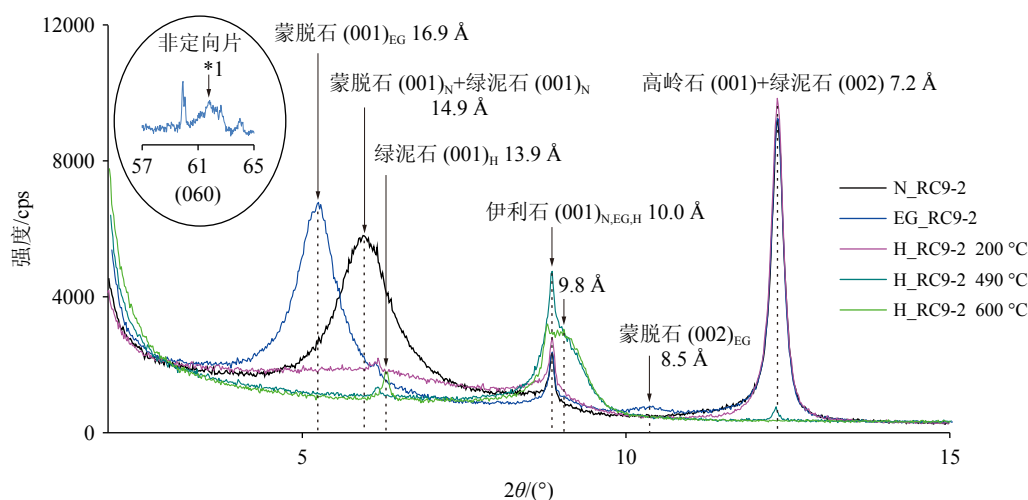


图 2 RC9-2 的黏土粒级 (<2 μm) XRD 图及全岩 060 晶面衍射图

N: 自然风干样, EG: 乙二醇饱和样, H: 加热样, *1: 1.499 Å。

Fig.2 XRD pattern of the fine fraction (<2 μm) of RC 9-2 and the 060 reflection of random orientation

N: air-dried sample, EG: ethylene glycol saturated sample, H: heated sample, *1: 1.499 Å.

图 3 可知, RC9-3 含有 4 种黏土矿物: 蛭石 (001)_{EG} 15.4 Å、绿泥石 (001)_{EG} 14.1 Å、云母 10.0 Å 和滑石 9.3 Å。蛭石 (001)_N 与绿泥石 (001)_N 在 14 Å 重叠, 在乙二醇饱和条件下分开为蛭石 (001)_{EG} 15.4 Å 和绿泥石 (001)_{EG} 14.1 Å。图 3 非定向片中的 1.54 Å 为云母 (060); 1.524 Å 为蛭石 (060) 和滑石 (060) 的合峰。

以上黏土粒级分析由于富集了黏土矿物, 排除了其他矿物, 含有的矿物物相比较少, 且采用定向片的制片方式也使得黏土矿物的 (001) 晶面突显, 大大提高了黏土类矿物的鉴定准确性。

2.2 全岩矿物鉴定及 Rietveld 拟合

RC9-1 的拟合图谱见图 4。RC9-1 总计鉴定出 14 种矿物并进行计算。本次拟合计算的质量残余偏差 R_{wp} 为 5.7%, 表明测量值与计算值一致性好, 且图 4 的拟合残差值较小, 图谱得到较好拟合。RC9-1 中含有伊/蒙混层, 未找到合适的混层结构卡片来拟合该矿物, 该样品的定量分析是通过结合 Rietveld 法与经验法计算得出, 计算结果见表 2。计算准确性可对比表 2 中的提交值与官方实际值得出。由表 2 可知, 6 种误判矿物总计产生了 9.6% 的

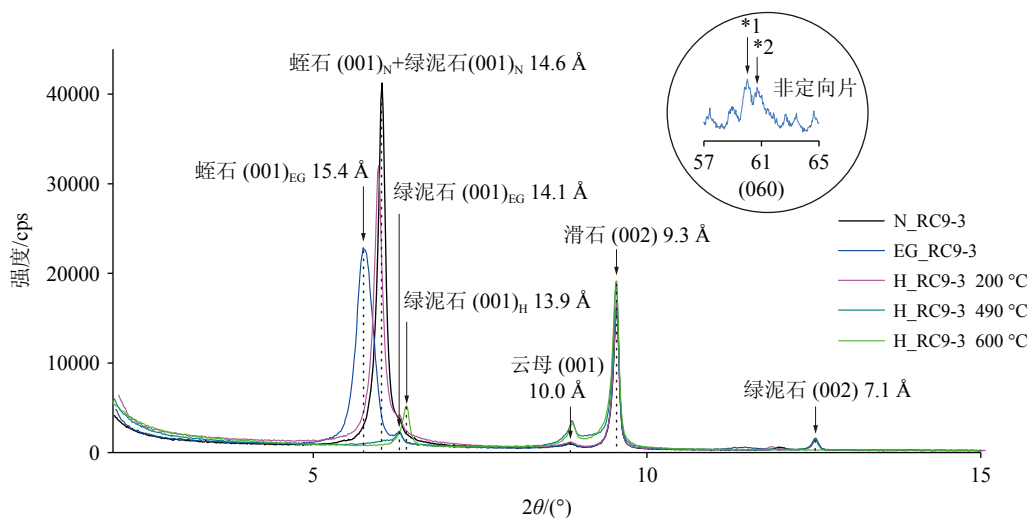


图 3 RC9-3 的黏土粒级 (<2 μm) XRD 图及全岩 060 晶面衍射图

N: 自然风干样, EG: 乙二醇饱和样, H: 加热样, *1: 1.54 Å, *2: 1.524 Å。

Fig.3 XRD pattern of the fine fraction (<2 μm) of RC 9-3 and the 060 reflection of random orientation

N: air-dried sample, EG: ethylene glycol saturated sample, H: heated sample, *1: 1.54 Å, *2: 1.524 Å

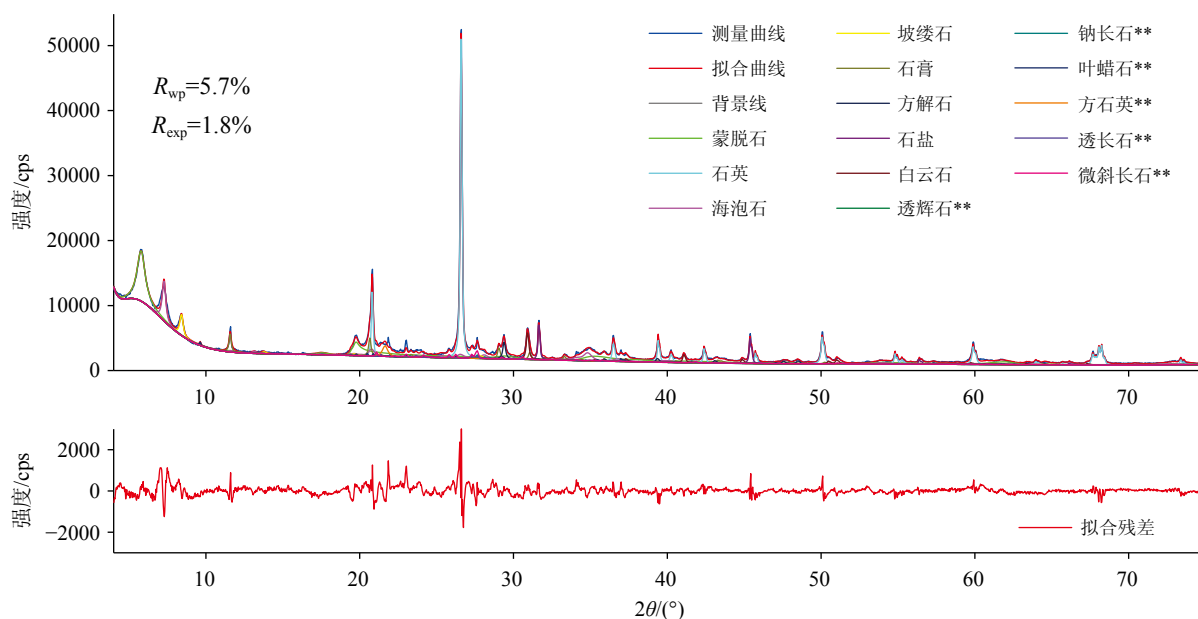


图4 RC9-1的Rietveld拟合图

**为误判矿物,样品中无该矿物(下同)。

Fig.4 Rietveld pattern of the refinement of sample RC9-1

**: misidentified minerals, no such minerals in the sample (the same below).

误判偏差。这表明采用 Rietveld 法进行计算时,软件本身不具备鉴定功能,如果图谱谱线密集且误判谱线也在图谱中出现,软件仍能拟合出一定含量。分析结果表明,本分析室的计算值与实际值中:非黏土类矿物的质量偏差(0.2%~3.6%,平均偏差 1.2%)较小,黏土类矿物的质量偏差(1.0%~15.5%,平均偏差 4.2%)较大,这主要是由于皂石与蒙脱石图谱识别经验不足,未能准确鉴定出来。其中黏土类矿物总含量为 51.9% 与实际总含量 45% 相差 6.9%。

RC9-2 的拟合结果见图 5。RC9-2 总计鉴定出 14 种矿物并进行计算。本次拟合计算的质量残余偏差 R_{wp} 为 4.7%,表明测量值与计算值一致性很高,且图 5 的拟合残差值较小,图谱得到较好拟合,计算准确性可对比表 2 中的提交值与官方实际值得出。由表 2 可知,RC9-2 实际含有 16 种矿物。有 12 种矿物被正确鉴定并计算,而角闪石和白云石被误判拟合,误判偏差为 2.9%。表 2 结果也表明,由于 RC9-2 中的 2 种黏土矿物埃洛石和海绿石-蒙脱石混层未能被鉴定出,大大降低了定量分析的准确性,造成很大的计算偏差。总体而言,非黏土类矿物的质量偏差(0.3%~2.8%,平均偏差 1.0%)(不包括未能鉴定的矿物)低于黏土类矿物的质量偏差(0.6%~11.1%,平均偏差 5.0%),后者主要由于黏土矿物未能准确鉴定。其中黏土类矿物总含量为 64.5% 与实际总含量 59.1% 相差 5.4%。

RC9-3 的拟合结果见图 6。RC9-3 总计鉴定出 14 种矿物(图中斜绿泥石和绿泥石同属于绿泥石,含量合并,算 1 种)。本次拟合的质量残余偏差 R_{wp} 为 4.6%,图谱拟合一致性好。由表 2 可知,RC9-3 实际含有 16 种矿物,有 12 种矿物被正确鉴定并计算。误判出石英和磁赤铁矿的偏差总和为 2.7%。由于橄榄石(7%)图谱与其他矿物磷灰石、透辉石图谱峰位相近,未能鉴定出来。而钒铅矿、锆石、电气石由于质量分数较低($\leq 1\%$),峰强较弱,未能鉴定。RC9-3 的黏土类矿物都被正确鉴定,计算偏差较小。计算结果表明,非黏土类矿物的质量偏差(0.2%~3.2%,平均偏差 1.3%)(不包括未能鉴定的矿物)低于黏土类矿物的质量偏差(1.8%~4.4%,平均偏差 2.8%)(表 2)。黏土矿物的总质量分数 26%,与实际总质量分数 29.5% 相差 3.5%。

2.3 Rietveld 定量分析结果验证

长期以来,对于矿物定量分析的精确性验证都极为困难。一般是通过全峰拟合法生成的矿物折算为化学元素含量与 XRF 测出的化学元素含量值相比对,从而推断物相准确性^[13-14]。这种比对法取得了很大成就,应用最为广泛。但存在即使元素含量比对一致,也不能代表晶体结构判断完全准确的情形,因为同一元素也可能存在于不同的晶体中,从而对于自然界矿物样品定量分析的最终精确性

表 2 雷诺杯样品中矿物测量值与理论值的质量百分数

Table 2 Comparison between submitted and actual mineral contents of the 9th Reynolds Cup sample

样品RC9-1				样品RC9-2				样品RC9-3				RC9-3按实际矿物拟合	
矿物	实际值 /%	测量值 /%	偏差	矿物	实际值 /%	测量值 /%	偏差	矿物	实际值 /%	测量值 /%	偏差	测量值	偏差
石英	25.4	21.8	3.6	石英	14.8	12.0	2.8	方解石	13.9	16.5	2.6	12.2	1.7
方解石	3.4	3.2	0.2	正长石	5.4	7.3	1.9	白云石	21.9	23.4	1.5	21.2	0.7
白云石	6.0	5.7	0.3	钠长石	2.1	2.5	0.4	碳钡矿	6.4	7.3	0.9	6.1	0.3
菱镁矿	0.5		0.5	石膏	3.4	3.8	0.4	萤石	3.9	4.1	0.2	3.5	0.4
石膏	3.7	4.8	1.1	针铁矿	3.4	2.2	1.2	磷灰石	3.4	5.1	1.7	3.3	0.1
硫	2.6		2.6	蓝铁矿	0.3		0.3	透辉石	6.7	9.9	3.2	8.0	1.3
石盐	4.3	3.6	0.7	金红石	1.0	1.3	0.3	镁橄榄石	7.0		7.0	5.1	1.9
钾盐	0.3		0.3	锐钛矿	3.2	3.5	0.3	方钠石	2.5	2.2	0.3	2.6	0.1
辉沸石	1.3		1.3	水铁矿*	7.3		7.3	重晶石	2.6	2.8	0.2	2.8	0.2
冰晶石	0.5		0.5	非黏土类矿物总和	40.9	32.6	14.9	钒铅矿	0.8		0.8	0.9	0.1
蛋白石*	7.0		7.0					锆石	0.4		0.4	0.5	0.1
非黏土类矿物总和	55.0	39.1	18.1	高岭石	10.6	15.0	4.4	电气石	1.0		1.0	1.2	0.2
				埃洛石	7.2		7.2	非黏土类矿物总和	70.5	71.3	19.8	67.4	7.0
伊蒙混层	6.3	8.5	2.2	云母	8.3	11.6	3.3						
蒙脱石(Ca,Na)	8.9	24.4	15.5	伊利石	3.6	9.0	5.4	云母	11.9	7.5	4.4	18.4	6.5
皂石	12.3		12.3	海绿石/蒙脱石混层	12.2		12.2	滑石	8.0	9.8	1.8	9.1	1.1
坡缕石	7.5	6.5	1.0	蒙脱石(Ca,Na)	13.8	24.9	11.1	蛭石	4.3	1.3	3.0	1.4	2.9
海泡石	10.0	12.2	2.2	绿泥石	3.4	4.0	0.6	绿泥石	5.3	7.4	2.1	3.6	1.7
黏土类矿物总和	45.0	51.6	33.2	黏土类矿物总和	59.1	64.5	44.2	黏土类矿物总和	29.5	26.0	11.3	32.6	12.2
定量总和	100.0	90.7	51.3	定量总和	100.0	97.1	59.1	定量总和	100.0	97.3	31.1	100.0	19.2
误判总和			9.6	误判总和			2.9	误判总和			2.7		

注：*为无定形相。

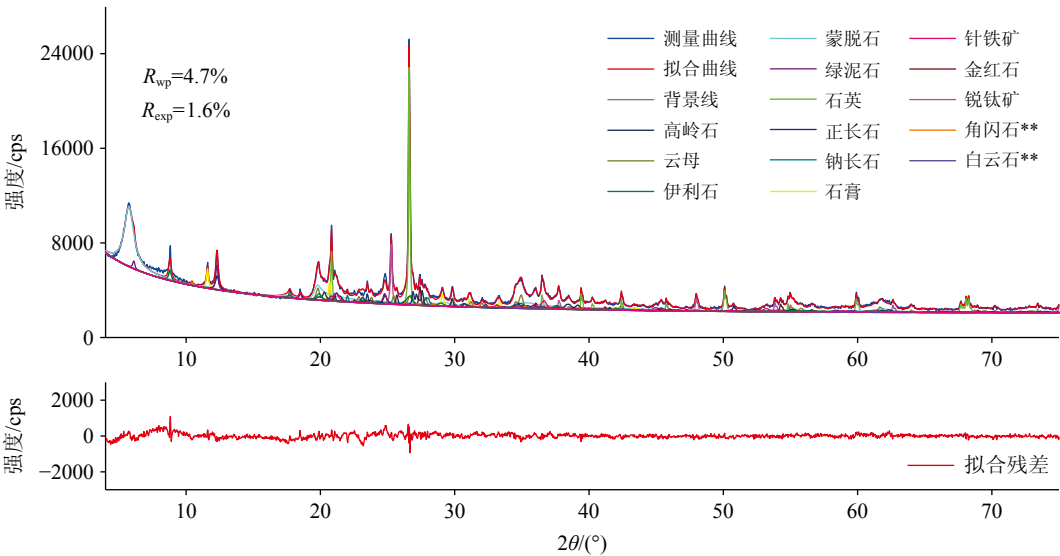


图 5 RC9-2 的 Rietveld 拟合图

Fig.5 Rietveld pattern of the refinement of sample RC9-2

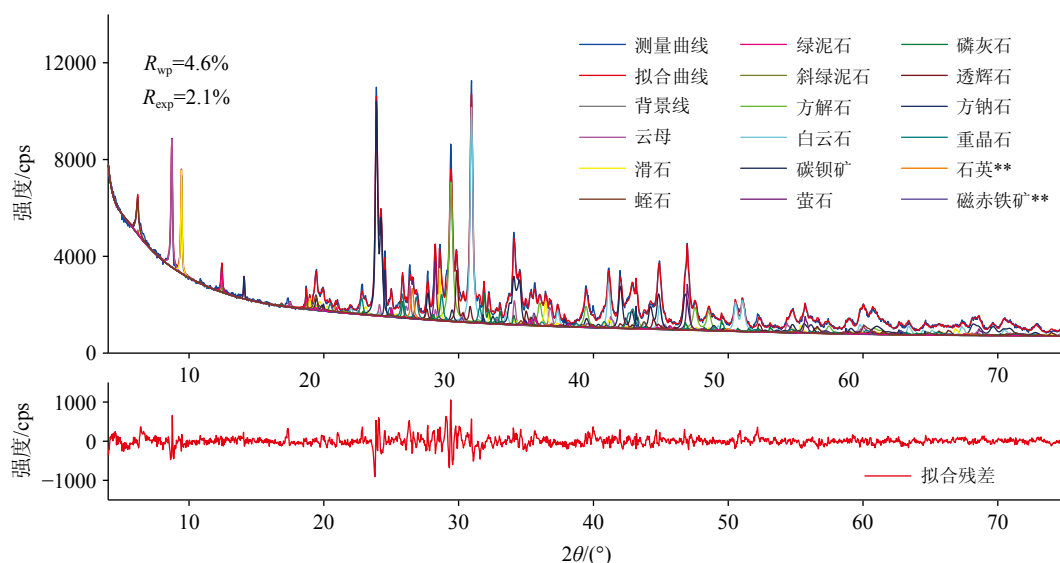


图 6 RC9-3 的 Rietveld 拟合图

Fig.6 Rietveld pattern of the refinement of sample RC9-3

难以判断。本次实验用的三个样品,每一个皆由多种纯矿物混合而成,其矿物类型和含量可最终揭晓,且经由多国参赛科学家反复验证,精确对比基础可靠,能充分反映本实验分析中可能存在的问题和不足,供同行参考。

经比较本实验室定量分析的矿物质量分数与举办方提供的实际值,结果表明:

(1) 3 个样品的理论矿物数均为 16 种(包括无定形相),本次实验对 RC9-1 鉴定 9 种,有 5 种非黏土类晶体矿物由于低的样品含量未能鉴定,1 种黏土由于经验不足未能鉴定;对 RC9-2 鉴定 12 种,1 种非黏土类晶体矿物由于含量低未能鉴定;有 2 种黏土矿物由于经验不足未能鉴定;在 RC9-1 和 RC9-2 中的无定形相由于无明显峰均未能鉴定。RC9-3 中能鉴定出 12 种矿物。表明 3 个样品中的大多数矿物均能鉴定。

(2) 对于非黏土晶体类矿物,含量较高时易准确鉴定;含量较低时($<1.5\%$)更难鉴定。如 RC9-1 中的菱铁矿、钾盐、辉沸石、冰晶石,RC9-2 中的蓝铁矿,RC9-3 中的钒铅矿、锆石、电气石,由于衍射峰强度较低未能鉴定。而 RC9-1 中的硫、RC9-3 中的镁橄榄石由于经验不足,未能鉴定出来。而对于无定形相的非黏土矿物,由于其衍射图仅为基线的轻微隆起,无明显衍射峰,未能鉴定并计算。

(3) 对于黏土类矿物,即使含量较高,在黏土粒度图谱中,通过常规预处理后衍射峰会完全重叠,有些矿物未能鉴定(RC9-1 的皂石,RC9-2 的埃洛石),需要结合全岩图或其他预处理方法来判断。而在全岩图谱中,黏土类矿物峰宽较宽,峰形不明

显且容易与基线混淆,不同黏土矿物结构相似容易重叠均造成分析难度增加。此外,当黏土矿物中存在混层矿物时,混层矿物的结构相对复杂较难鉴定,导致黏土偏差平均值高于非黏土类偏差平均值(见表 2)。这也是地质样品分析中,含有黏土的矿物定量分析更为困难的原因。但通常黏土矿物都是误算为其他的黏土矿物,导致黏土矿物总量差别不大。

(4) 含有黏土矿物较少的 RC9-3 表现较低的总偏差(33.8%);含有黏土矿物含量最高的 RC9-2 出现最高的总偏差(62%),这和其他研究者得出的结论一致^[8]。

(5) 采用 Rietveld 法定量分析时,其中无定形相的含量不能直接得出,如 RC9-1 中的蛋白石和 RC9-2 中的水铁矿。无定形相的定量需要插入标样后作进一步分析。

(6) 比较 RC9-3 与 RC9-3 补充值,后者已知所有矿物种类后用 Rietveld 法拟合计算,可发现后者的总体质量偏差(19.2%)明显低于前者(31.1%),表明样品的准确鉴定是全岩定量分析的重要前提,这与前人的结论一致^[8]。即使是矿物全部鉴定准确,也需要调整软件中的拟合条件,来使得测试图谱与计算图谱匹配最佳。即使用同一个软件,全部鉴定正确,不同研究人员也会计算出不同的值。参赛选手中对本样品拟合最好的总偏差是 16.8%,这可能对软件的应用更有优势。

(7) 3 个样品的总质量偏差为 157.6%,在本次雷诺杯赛中排名 24 位(雷诺杯前三名的 3 个样总质量偏差分别为 70.5%、89.8%、95.6%)。

3 结论

本次研究表明, 现有的实验前处理、测量和分析方法大大提高了沉积物中全岩矿物定量分析的精度。采用 Rietveld 法分析全岩 XRD 图谱, 即使矿物组成成分非常复杂, 高达 16 种, 也能准确鉴定并计算大多数矿物, 但不能直接定量分析出无定形相。对于晶体矿物的准确定量, 非黏土类矿物质量分数高于 1.5% 时, 较易准确鉴定并计算。对于黏土矿物的分析, 采用黏土粒级图谱辅助鉴定, 有助于黏土类矿物的定量计算。本次研究中, 含有非黏土矿物多的样品 (不包括无定形相) 较含有黏土矿物多的样品更能分析准确, 计算得出的总质量偏差更少。总体而言, 定量分析取得很大进展, 表明我分析室已初步建立了可靠的 XRD 粉晶样品物相分析方法, 可被用于矿物学物相分析研究。

致谢: 本次研究感谢美国黏土学会提供的三种矿物标样并比对质量偏差、排名。感谢本单位巢前对混层样品用专门软件进行分析。

参考文献 (References)

- [1] Liu Z F, Zhao Y L, Colin C, et al. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 153: 238-273.
- [2] Cohen D, Ward C R. SEDNORM—a program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses[J]. *Computers & Geosciences*, 1991, 17(9): 1235-1253.
- [3] Chipera S J, Bish D L. *FULLPAT*: a full-pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction using measured and calculated patterns[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2002, 35(6): 744-749.
- [4] Ruan C D, Ward C R. Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods[J]. *Applied Clay Science*, 2002, 21(5-6): 227-240.
- [5] Rietveld H M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement[J]. *Acta Crystallographica*, 1967, 22: 151-152.
- [6] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2: 65-71.
- [7] Omotoso O, McCarty D K, Hillier S, et al. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds Cup contest[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(6): 748-760.
- [8] Ufer K, Raven M D. Application of the Rietveld method in the Reynolds Cup contest[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2017, 65(4): 286-297.
- [9] http://www.clays.org/reynolds_past_winners/.
- [10] 李艳丽, 刘志飞, 赵玉龙, 等. 预处理过程对沉积物中黏土矿物半定量分析的影响 [J]. *第四纪研究*, 2014, 34(3): 635-644. [LI Yanli, LIU Zhifei, ZHAO Yulong, et al. On the influences of pretreatment on semi-quantitative determination of clay minerals in sediment[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(3): 635-644.]
- [11] Hillier S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation[J]. *Clay Minerals*, 2000, 35(1): 291-302.
- [12] Son B K, Yoshimura T, Fukasawa H. Diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectites from alternating beds in Miocene to Pleistocene rocks of the Niigata Basin, Japan[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49(4): 333-346.
- [13] Ward C R, Taylor J C, Cohen D R. Quantitative mineralogy of sandstones by X-ray diffractometry and normative analysis[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1999, 69(5): 1050-1062.
- [14] Monecke T, Kohler S, Kleeberg R, et al. Quantitative phase-analysis by the Rietveld method using x-ray powder-diffraction data: application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2001, 39(6): 1617-1633.