

冉敬, 郭创锋, 杜谷, 等. X射线衍射全谱拟合法分析蓝晶石的矿物含量[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 660 - 667.

RAN Jing, GUO Chuang - feng, DU Gu, et al. Quantitative Analysis of Mineral Composition of Kyanite by X - ray Diffraction with Rietveld Refinement Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 660 - 667.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201902220025】

## X射线衍射全谱拟合法分析蓝晶石的矿物含量

冉敬<sup>1</sup>, 郭创锋<sup>2</sup>, 杜谷<sup>1</sup>, 王凤玉<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081;

2. 四川省地质工程集团公司, 四川 成都 610017)

**摘要:** 蓝晶石矿物定量分析通常采用的化学物相法分析流程繁琐, 易受同质异象矿物和难熔矿物的干扰; 采用X射线衍射内标法需要提纯矿物绘制标准曲线, 但矿物包体的存在使得获取纯净单矿物成为难题; 由于不同矿区蓝晶石矿物成分之间存在着差异性, 以上两种方法都仅仅适用于同一矿区样品的矿物定量分析。为简化分析流程, 提高测试效率, 本文采用X射线衍射(XRD)全谱拟合法对蓝晶石国家二级标准物质和野外样品进行分析, 并与RIR法、绝热法和K值法等衍射定量方法及化学分析结果进行了比较验证方法的可靠性。结果表明: 全谱拟合法无需采用标准物质, 也不用引入内标物, 一次扫谱分析能获得样品中所有成分的信息, 操作简单, 能有效降低择优取向对衍射定量结果的影响; 对于含量大于5%的矿物, 组分分析结果的绝对误差小于1%, 显著低于绝对误差允许限; 采用Highscore和Jade两种衍射数据处理软件获得的定量结果吻合度高, 目标矿物蓝晶石分析结果的双差均小于0.8%, 相对偏差小于2.5%; 蓝晶石的加标回收率在95.3%~101.0%之间, 能实现不同矿区蓝晶石矿的快速定量分析。

**关键词:** 蓝晶石; 物相组成; X射线衍射法; 全谱拟合; 择优取向

**要点:**

(1) 采用X射线衍射全谱拟合法对蓝晶石矿标准物质和野外样品进行矿物成分定量分析。

(2) 全谱拟合法比RIR法、绝热法和K值法等衍射定量分析方法具有更高的准确度。

(3) 本方法适用于不同矿区蓝晶石矿的快速定量分析。

中图分类号: P575.5

文献标识码: A

蓝晶石矿是一种在我国分布广泛的非金属矿产, 与红柱石、矽线石并称为“高铝三石”, 都是一种典型的同质异象矿物, 化学式均为 $Al_2SiO_5$ , 其中蓝晶石可与矽线石伴生。对蓝晶石矿物成分进行准确地定量, 对于矿产评价和矿产品开发具有重要的意义。蓝晶石矿物的定量分析通常采用化学物相分析方法<sup>[1]</sup>, 即以铝量法或硅量法为基础, 通过测定样品中的铝或硅含量换算获得蓝晶石的矿物含量, 这种方法分析流程繁琐, 与其伴生的同质异象矿物或含有的难熔金红石、刚玉会给分析结果带来较大的实验误差<sup>[2]</sup>。杜晓冉等<sup>[3]</sup>采用X射线衍射内标法

对蓝晶石含量进行定量分析, 该方法以刚玉为内标物, 将样品中的蓝晶石提纯后与石英混合配制人工标准, 根据蓝晶石0.319nm和刚玉0.255nm峰的比值对应蓝晶石的质量分数建立标准曲线进行定量。该方法具有较高的准确度, 但在实际工作中由于矿物包体的存在, 难以获得100%纯净的单矿物作人工标样。另外, 由于不同矿区的蓝晶石矿物成分相差很大, 以上两种方法都仅适用于同一矿区样品的分析。

X射线衍射全谱拟合法具有准确度高、分析速度快、操作简单等优点, 近年来在岩石矿物定量相分

收稿日期: 2019-02-22; 修回日期: 2019-04-11; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201111028-3, 201311081-2)

作者简介: 冉敬, 教授级高级工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: rgg3000@163.com。

析方面的应用有了许多新进展,已被用于长石、石灰石、铁矿石、水泥熟料以及铝土矿精炼尾矿的物相成分分析<sup>[4-9]</sup>、土壤和地幔橄榄岩的常见矿物成分定量分析<sup>[10]</sup>,获得的分析结果经岩相学质量平衡计算方法<sup>[11]</sup>、化学分析方法及其他方法验证是可靠的。本文尝试采用X射线衍射全谱拟合法对组成复杂的蓝晶石矿进行物相定量分析,并与其他衍射定量分析方法、化学分析方法结果进行比较,探讨X射线衍射全谱拟合法用于蓝晶石矿快速定量分析的可行性,建立适用于不同矿区样品的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源及主要特征

蓝晶石是一种变质矿物,主要产于区域变质结晶片岩中,实验选取了不同矿区的野外样品和国家二级标准物质共4件作为研究对象。

样品1为蓝晶石化学成分分析国家二级标准物质GBW(E)070059。该样品采自江苏省沐阳县韩山乡韩山,岩性为石英岩和白云石英片岩,蓝晶石含量为20%,其他矿物有石英、叶腊石、高岭石和长石。

样品2采自河南隐山蓝晶石矿床,该矿床矿石以石英蓝晶石岩为主,次为绢云石英蓝晶石片岩,并有少量的蓝晶石岩、黄玉蓝晶石岩(图1a)。主要矿物有蓝晶石、石英,次要矿物有绢云母、白云母、高岭石,少量及微量矿物有金红石、黄铁矿、褐铁矿、黄玉、叶蜡石、绿泥石、刚玉等<sup>[12]</sup>。

样品3采自甘肃省阿克塞哈萨克族自治县萨尔哈布塔勒蓝晶石矿床,该矿床矿石为细中粒鳞片状变晶结构,石榴蓝晶石片岩型(图1b)。主要矿物

为蓝晶石和少量矽线石,脉石矿物主要有黑云母、白云母、石英,其次是石榴子石、绿泥石和长石,金属矿物含量较低,主要是磁黄铁矿、磁铁矿和黄铜矿<sup>[13]</sup>。

样品4是从样品3中挑选出的单矿物。

### 1.2 样品分析方法

#### 1.2.1 化学成分分析

Axios型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。仪器工作条件:功率4.0kW,最大激发电压60kV,最大电流125mA,SST超尖锐长寿命陶瓷端窗(75 $\mu$ m),铑靶X光管,64位样品自动交换器。

#### 1.2.2 X射线衍射分析

X'Pert Pro型多晶X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)。仪器工作条件:铜靶( $\lambda=0.154060\text{nm}$ ),X光管工作电压40kV,电流40mA, $2\theta$ 范围 $5^\circ\sim 80^\circ$ ,步长 $0.013^\circ$ ,扫描每步时间8.67s,发散狭缝 $0.87^\circ$ 。

分析样品制备:实验选用的矿石样品采用行星式球磨机无污染碎至200目,过标准筛。制备好的样品粉末填充于仪器配备的铝制样品托中,压平压实即可上机测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 全谱拟合分析结果

全谱拟合分析采用Highscore plus3.0版本进行。获得的样品实验谱经确定背景和寻峰处理后进行定性分析。通过定性分析结果调取相应的晶体结构参数以制约全谱拟合分析的准确度<sup>[14-16]</sup>。全谱拟合按照先主量、后微量的原则,逐步对各个物相的结构参数进行精修,包括择优取向、全局因子、比例因子、晶胞参数、峰型参数等。化学组成复杂且晶系对称性低的矿物,其多层解理致使成分多变,择优取

(a) 河南隐山蓝晶石矿



(b) 甘肃萨尔哈布塔勒蓝晶石矿



图1 蓝晶石矿手标本

Fig. 1 Rock samples of kyanite from Henan and Gansu Provinces

向作用明显<sup>[17]</sup>,需重点进行修正。本实验对蓝晶石主要修正了{010}晶面。经多次修正拟合后,实验谱衍射强度的观察值与计算值高度吻合,4件样品的拟合结果判定因子:图形剩余方差因子( $R_p$ )和权重图形剩余方差因子( $R_{wp}$ )均在10%左右,表明了观察值与理论计算值的总体偏差在允许范围内,全谱拟合分析完成。采用X射线衍射全谱拟合法对蓝晶石矿物进行定量分析,一次性确定了样品中所有组分及其含量(表1)。拟合获得的各组分比重、晶胞体积、晶体结构参数等与ICSD给出的物相参数基本一致。

## 2.2 方法准确度

方法准确度是衡量分析方法可靠性的重要指标。由于目前没有适用于矿物含量分析的标准物质,且地质样品组成复杂多变,难以获得纯矿物或人工配制出与地质样品完全一致的人工标样。因此,本实验采用加标的方法,在3个自然样品中分别加入一定量经过提纯处理的蓝晶石、石英和长石,对加标后的理论计算结果与实际拟合结果进行对比以检

验方法的准确度。以理论计算结果为基础,计算样品分析的绝对误差;根据DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》对X射线衍射定量分析的质量要求:测试结果的绝对误差一般不超过 $10^{\min(1,C+0.06)}$ (百分含量),其中C为被测物相质量分数( $C \leq 1$ ,真值或准确度较高的分析值),计算样品中各组分的绝对误差允许限。图2a展示了加标样品各组分含量的拟合结果与计算结果的吻合程度,从图中可以看出,无论是低含量组分还是高含量组分,两个结果之间的吻合程度都非常高。从矿物组分含量与绝对误差的关系图(图2b)来看,含量低于5%的组分其相对误差或高或低,分布很零散,但总体都低于绝对误差允许限;含量大于5%的组分其绝对误差基本都小于1%,远低于绝对误差允许限,满足DZ/T 0130—2006的测试质量要求。同时也说明了X射线衍射全谱拟合法在分析含量大于5%的矿物组分时,具有更高的实验准确度。

## 2.3 方法回收率

采用2.1节加标实验配制的样品计算目标矿物

表1 样品全谱拟合分析结果和晶体结构参数

Table 1 Phase analysis results and crystallographic parameters obtained by Rietveld refinement of X-ray diffraction

样品编号	判定因子	卡片号	矿物名称	矿物含量 (%)	比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	晶胞体积 ( $\text{nm}^3$ )	晶体结构参数					
							$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )
样品1	$R_p = 6.86\%$ $R_{wp} = 9.19\%$	98-004-0799	石英	69.6	2.65	0.1130	0.4913	0.4913	0.5404	90.00	90.00	120.00
		98-000-5699	蓝晶石	22.6	3.67	0.2932	0.5573	0.7119	0.7847	73.99	89.95	78.87
		98-001-7444	叶腊石	3.9	2.73	0.2175	0.5286	0.5194	0.9341	79.49	85.41	59.61
		98-002-8230	高岭石	0.6	2.56	0.1651	0.5143	0.5172	0.7403	84.14	75.20	60.15
		98-004-5732	长石	0.5	2.59	0.3572	0.7181	0.7595	0.7899	113.23	103.90	103.54
		98-006-1852	白云母	1.5	2.87	0.9307	0.5170	0.8946	2.0210	90.00	95.36	90.00
		98-007-6735	金红石	1.2	4.25	0.0624	0.4592	0.4592	0.2961	90.00	90.00	90.00
样品2	$R_p = 5.67\%$ $R_{wp} = 8.03\%$	98-004-5584	蓝晶石	60.6	3.67	0.2932	0.5573	0.7119	0.7847	73.99	89.96	78.89
		98-005-3283	刚玉	29.6	3.99	0.2548	0.4759	0.4759	1.2990	90.00	90.00	120.00
		98-002-3352	硬水铝石	5.6	3.32	0.1180	0.9423	0.2845	0.4402	90.00	90.00	90.00
		98-001-1963	云母	0.5	2.83	0.7015	0.5171	0.5171	3.0291	90.00	90.00	120.00
		98-001-7624	绿帘云母	1	3.25	0.4574	0.5232	0.9036	0.9842	90.00	100.55	90.00
		98-001-7216	地开石	0.9	2.57	0.6564	0.5150	0.8899	1.4393	90.00	95.66	90.00
		98-005-0903	重晶石	1.7	4.49	0.3451	0.8875	0.5475	0.7102	90.00	90.00	90.00
样品3	$R_p = 7.17\%$ $R_{wp} = 9.72\%$	98-005-6873	石英	58.1	2.65	0.1129	0.4913	0.4913	0.5404	90.00	90.00	120.00
		98-006-1891	蓝晶石	27.7	3.67	0.2931	0.5574	0.7115	0.7845	74.09	90.02	78.87
		98-003-8360	铁铝榴石	1.8	4.31	1.5337	1.1532	1.1532	1.1532	90.00	90.00	90.00
		98-007-7906	黑云母	3.4	3.06	0.4993	0.5361	0.9249	1.0246	90.00	100.64	90.00
		98-001-1963	白云母	0.5	2.84	0.6998	0.5199	0.5199	2.9892	90.00	90.00	120.00
		98-002-8573	透辉石	2.5	3.33	0.4366	0.9768	0.8908	0.5220	90.00	106.006	90.00
		98-005-6870	长石	4.3	2.60	0.3353	0.7038	0.7648	0.7916	120.09	104.98	98.74
样品4	$R_p = 7.61\%$ $R_{wp} = 10.45\%$	98-004-5584	蓝晶石	95.0	3.67	0.2932	0.5574	0.7118	0.7846	73.99	89.96	78.89
		98-004-0799	石英	2.0	2.64	0.1135	0.4912	0.4912	0.5431	90.00	90.00	120.00
		98-004-5786	白云母	3.0	2.91	0.9054	0.5196	0.8610	2.0307	90.00	94.74	90.00

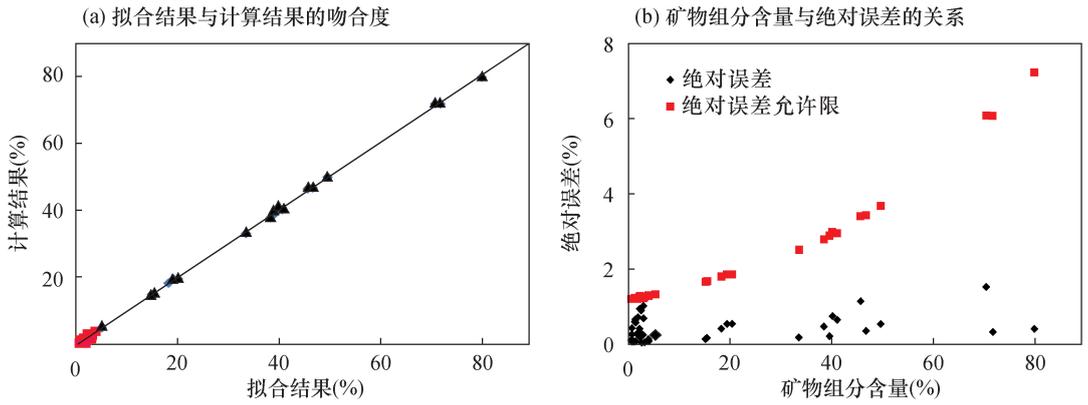


图 2 加标实验对照

Fig. 2 Comparison of standard addition experiment

蓝晶石的回收率(表 2)以评价方法的准确度。结果表明,4 件样品的回收率在 95.3% ~ 101.0% 之间,能达到 DZ/T 0130—2006 对于含量大于  $10^{-4}$  的元素成分其加标回收率应在 95% ~ 105% 之间的质量要求。

表 2 方法回收率

Table 2 Recovery tests of the method

样品编号	加入量(g)	回收量(g)	回收率(%)
样品 1	0.9502	0.9505	100.0
样品 3	0.9502	0.9355	98.4
样品 2	0.9502	0.9058	95.3
样品 4	0.9502	0.9608	101.0

### 2.4 不同衍射定量分析方法结果比较

分别采用 4 种常用的 X 射线衍射定量方法对样品 1 进行分析,具体包括全谱拟合法、RIR 法、绝热法和 K 值法,其中 K 值法由其他测试单位完成。4 种定量分析方法获得的蓝晶石含量差异较大(图 3)。与 20% 的认定值相比,全谱拟合法的绝对误差为 2.6%,RIR 法的绝对误差为 6%,绝热法的绝对误差为 10%,K 值法的绝对误差为 42%。可见对于该样品,全谱拟合法的准确度最高,RIR 法和绝热法次之,K 值法的分析结果偏离认定值很多,基本不可靠。根据样品标准物质证书给出的岩性,K 值法仅确定了三种矿物,在定性时出现了一定的偏差,由于准确的物相定性是衍射定量分析的重要前提<sup>[5,18]</sup>,因此定性结果偏差是造成 K 值法分析结果偏离的主要原因。

蓝晶石通常是呈扁平的柱状晶体,极易在 {010}、{014} 等多个晶面发生强烈的择优取向,使实验获得的衍射峰强度发生改变,由此导致采用以峰值强度比较为基础的衍射定量方法出现较大的实

验误差;全谱拟合法采用全谱进行分析,充分考虑了衍射谱图中峰的位置、高度、宽度、形态系数和不对称性等要素,优于仅采用峰的位置、高度和宽度进行峰形态描述的方法<sup>[17,19]</sup>;选用确定的晶体模型,单独修正个别择优取向作用明显的衍射峰强度,通过逐步的结构精修使计算谱趋近于测试谱,有效降低了择优取向的影响,因此能获得更好的定量结果。由此可见,采用衍射法对蓝晶石这类择优取向作用强烈的矿物进行含量分析时,全谱拟合法优于绝热法和 RIR 法。

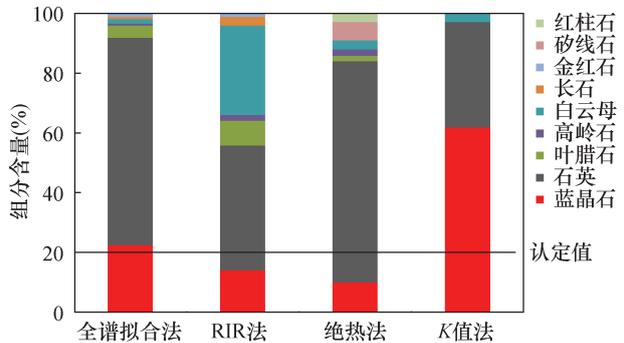


图 3 不同衍射定量分析方法结果比较

Fig. 3 Comparison of analytical results determined by different X-ray diffraction quantitative methods

### 2.5 Highscore 和 Jade 衍射数据处理软件分析结果比较

Highscore 和 Jade 是两种常用的衍射数据处理软件。Jade5.0 以上的版本和 Highscore 都具备 Rietveld 结构精修功能,能完成全谱拟合定量相分析。在统一物相的情况下,分别采用 Highscore 和 Jade 对 4 件样品进行了全谱拟合,分析结果见表 3。

表3 Highscore 和 Jade 衍射数据处理软件分析结果对比  
Table 3 Comparison of analytical results determined by Highscore and Jade diffraction data treatment software

样品编号	Highscore 软件		Jade 软件		双差 (%)	相对偏差 (%)
	成分	含量 (%)	成分	含量 (%)		
样品 1	低温石英	69.6	石英	69.7	0.1	0.19
	蓝晶石	22.6	蓝晶石	23.1	0.5	2.32
	叶腊石	3.9	叶腊石	2.4	1.5	46.4
	高岭石	0.6	高岭石	1.0	0.4	42.9
	长石	0.5	长石	0.8	0.3	53.1
	云母	1.5	白云母	1.7	0.2	7.50
	金红石	1.2	金红石	1.2	0	0.80
样品 2	蓝晶石	60.6	蓝晶石	59.8	0.8	1.33
	刚玉	29.6	刚玉	28.5	1.1	3.68
	硬水铝石	5.6	硬水铝石	5.4	0.2	4.37
	云母	0.5	1M 型云母	1.6	-	-
	绿帘云母	1.0	2M 型云母	2.5	-	-
	地开石	0.9	高岭石	1.2	-	-
	重晶石	1.7	重晶石	0.9	0.8	59.2
	重晶石	1.7	重晶石	0.9	0.8	59.2
样品 3	石英	58.1	石英	57.4	0.77	1.33
	蓝晶石	27.7	蓝晶石	28.0	0.3	1.08
	铁铝榴石	1.8	铁铝榴石	0.5	1.3	117
	黑云母	3.4	黑云母	0.8	2.6	124
	白云母	0.5	白云母	4.9	4.4	164
	透辉石	2.5	透辉石	1.3	1.2	66.0
	长石	4.3	长石	5.7	1.4	29.6
	磷灰石	1.7	羟基磷灰石	1.4	0.3	17.5
样品 4	蓝晶石	95.0	蓝晶石	95.4	0.4	0.37
	石英	2.0	石英	1.9	0.1	2.05
	白云母	3.0	白云母	2.7	0.3	10.5

从表3中的分析结果来看,样品4仅有3种组分,采用不同软件定量的结果基本一致,主矿物蓝晶石分析结果的双差仅为0.4%,相对偏差为0.37%;即使在衍射分析中较难准确定量的云母,其分析双差也仅为0.3%。对于组分复杂的样品,在定性基本一致的情况下,两种软件对主矿物定量的结果吻合程度高(表3),含量大于5%的矿物其定量分析的相对偏差均小于4.37%。其中蓝晶石分析结果的双差均小于0.8%,相对偏差小于2.32%。参考石油系统标准SY/T 6210—1996《沉积岩中黏土矿物总量和常见非黏土矿物X射线衍射定量分析方法》中对常见非黏土矿物测试数据精密度的要求,全谱拟合法对目标矿物蓝晶石的分析精度远远优于该标准的要求,能满足日常检测工作的需要。

两种软件对组分复杂样品中含量低于5%的成分的拟合结果变化比较大(图4),黏土类、云母类矿

物拟合结果的吻合度较低,而石英、金红石、硬水铝石等矿物拟合结果的吻合度高。云母族矿物为层状铝硅酸盐,制样时不易研磨成粉,又具有很强的择优取向,获得的谱图在层面(001)的衍射峰特别强,非层面衍射不明显,导致谱图严重失真<sup>[20]</sup>。黏土矿物成分、结构易变<sup>[21]</sup>,都为准确定量带来了困难,因此也就难以获得较为满意的定量分析结果。而石英、金红石等矿物虽然也会有择优取向,但通过校正通常能获得较为满意的结果,因此采用不同软件获得的定量结果能很好地吻合。

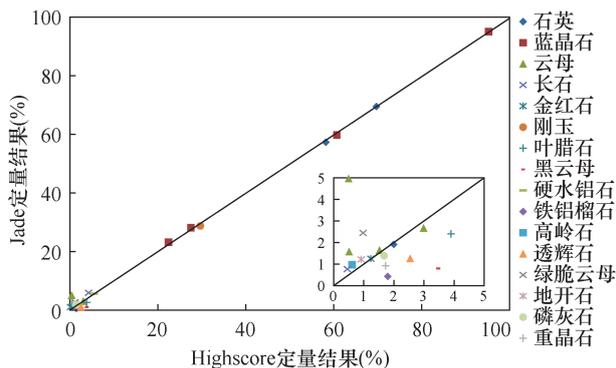


图4 Highscore 和 Jade 软件分析结果的相关性  
Fig. 4 Correlation of analytical results obtained by Highscore and Jade softwares

### 2.6 全谱拟合分析结果与化学分析结果的比较

全谱拟合定量分析能获得矿物的分子结构式和含量,由此可换算成化学元素组成,通过与化学分析结果进行比较,能在一定程度上反映出衍射定量分析方法的准确度。从图5可以看出,各个样品根据衍射定量分析结果换算的化学成分结果与化学分析获得的元素含量相比较,含量大于5%的主量元素(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),其全谱拟合分析结果与化学分析结果基本吻合,而含量小于5%的元素除个别外,吻合度都较低。

以样品的化学分析结果为基础,计算全谱拟合法获得的化学元素含量与化学分析结果之间的偏差。从表4可以看出,所有元素两个结果间的偏差都小于4%,而相对偏差的变化比较大。在含量大于1%的化学成分中,SiO<sub>2</sub>的相对偏差均小于4%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对偏差较大,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量经多次拟合始终未达到满意的结果,这可能与Fe在矿物存在的形式有关:Fe元素可能是以原子占位的形式存在于矿物中,由于全谱拟合在定性时未能选择到合适的矿物

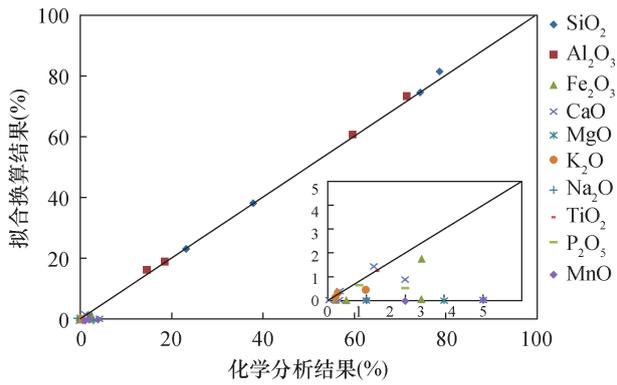


图 5 研究样品化学成分对比

Fig. 5 Comparison of the chemical components of samples

晶体模型,也就无法计算其含量;另外,在定性分析时未能正确匹配含铁矿物的衍射峰,使得定性出现误差也是造成  $Fe_2O_3$  含量分析结果不满意的主要因素。含量低于 1% 的元素大多有较大的相对偏差,也可能与选择的晶体模型有关。

### 3 结论

本文采用 X 射线衍射全谱拟合法对蓝晶石矿进行矿物含量分析,通过加标实验验证了方法准确度,目标矿物蓝晶石的回收率在 95.3% ~ 101.0% 之间,满足石油系统标准 SY/T 6210—1996 和地质行业标准 DZ/T 0130—2006 对 X 射线衍射法定量分析的质量要求。通过与 RIR 法、绝热法和 K 值法的对比,表明全谱拟合法能有效修正择优取向、衍射峰重叠等因素造成的衍射强度改变,获得更准确的定量分析结果。蓝晶石矿中含量大于 5% 的矿物的

分析结果准确度高,而含量低于 1% 的黏土类矿物的分析结果相对差异较大。

X 射线衍射全谱拟合法解决了地质样品物相复杂、难以获得纯矿物和缺少矿物标样的问题,仅仅通过计算就能获得复杂样品的物相组成,准确度高,是一种简单、快速的无标定量分析方法,可用于不同地域复杂地质样品的物相分析,为矿产评价和矿产品开发提供基础数据。

### 4 参考文献

[1] 王梅英. 蓝晶石的化学物相分析[J]. 非金属矿, 2006, 29(1): 15 - 16.  
Wang M Y. Chemical phase analysis of cyanite [J]. Non - Metallic Mines, 2006, 29(1): 15 - 16.

[2] 王梅英,李鹏程,李艳华,等. 蓝晶石矿中氟钠镁铝硅铁钛钾钙元素的 X 射线荧光光谱分析[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 909 - 914.  
Wang M Y, Li P C, Li Y H, et al. Analysis of F, Na, Mg, Al, Si, Fe, Ti, K and Ca in cyanite ores by X - ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 909 - 914.

[3] 杜晓冉,智红梅,张金矿,等. X 射线衍射法定量分析蓝晶石样品[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(4): 402 - 404.  
Du X R, Zhi H M, Zhang J K, et al. Quantitative analysis of kyanite sample with X - ray diffractometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis ( Part B: Chemical Analysis ), 2013, 49(4): 402 - 404.

[4] 邱贤荣,齐砚勇,唐志强. 全谱拟合定量分析石灰石[J]. 分析科学学报, 2013, 29(1): 146 - 148.  
Qiu X R, Qi Y Y, Tang Z Q. Rietveld quantitative

表 4 样品化学成分分析误差统计

Table 4 Statistics of analytical error for the chemical components in samples

样品编号	参数	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
样品 1	含量 (%)	78.76	14.69	2.41	0.29	0.05	0.26	0.06	1.24	0.25	0.01
	偏差 (%)	3.13	1.51	-2.36	-	-0.05	-0.01	-0.06	0.01	-	-
	相对偏差 (%)	3.98	10.25	-97.85	-	-91.45	-4.41	-88.73	0.81	-	-
样品 2	含量 (%)	23.29	71.53	0.2	0.32	-	0.16	0.16	0.064	0.22	-
	偏差 (%)	-0.01	2.00	-0.19	0.05	-	-0.10	-	-	-	-
	相对偏差 (%)	-0.03	2.79	-95.25	14.43	-	-61.09	-	-	-	-
样品 3	含量 (%)	74.56	18.46	2.42	1.19	0.32	1	0.2	0.22	0.82	0.038
	偏差 (%)	0.35	0.61	-0.68	0.24	0.57	-0.59	0.33	-0.14	-0.17	-0.01
	相对偏差 (%)	0.47	3.31	-28.14	19.76	178.84	-59.32	164.00	-63.65	-20.51	-37.70
样品 4	含量 (%)	37.9	59.73	0.48	0.03	<	0.24	<	0.04	0.03	0
	偏差 (%)	0.71	1.17	-	-	-	0.11	-	-	-	-
	相对偏差 (%)	1.86	1.96	-	-	-	47.77	-	-	-	-

- analysis of limestone[J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(1): 146 - 148.
- [5] 冉敬, 杜谷, 王凤玉. X射线衍射全谱拟合法快速分析长石矿物含量[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 489 - 494.  
Ran J, Du G, Wang F Y. Rapid analysis of feldspar by X-ray diffractometry Rietveld refinement method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 489 - 494.
- [6] 迟广成, 肖刚, 汪寅夫, 等. 铁矿石矿物组分的X射线粉晶衍射半定量分析[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 38 - 44.  
Chi G C, Xiao G, Wang Y F, et al. Semi-quantitative analysis of the mineral components of iron ores by X-ray powder diffraction[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1): 38 - 44.
- [7] 洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍, 等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 5 - 8.  
Hong H L, Chen J J, Yang S Z, et al. Quantitative phase analysis of cement clinker by Rietveld full pattern fitting method[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2001, 20(2): 5 - 8.
- [8] Gualtieri M L, Romagnoli M, Miselli P, et al. Full quantitative phase analysis of hydrated lime using the Rietveld method[J]. Cement & Concrete Research, 2012, 42(9): 1273 - 1279.
- [9] Santini T C. Application of the Rietveld refinement method for quantification of mineral concentrations in bauxite residues (alumina refining tailings)[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 139: 1 - 10.
- [10] Woodruff L, Cannon W F, Smith D B, et al. The distribution of selected elements and minerals in soil of the conterminous United States[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 154: 49 - 60.
- [11] Gentili S, Comodi P, Bonadiman C, et al. Mass balance vs Rietveld refinement to determine the modal composition of ultramafic rocks: The case study of mantle peridotites from Northern Victoria Land (Antarctica)[J]. Tectonophysics, 2015, 650: 144 - 155.
- [12] 肖松. 河南隐山蓝晶石矿物成因的研究[J]. 中国矿业, 2005, 14(2): 47 - 49.  
Xiao S. On mineral genesis of Yinsan kyanite in Henan[J]. China Mineral Magazine, 2005, 14(2): 47 - 49.
- [13] 李锁成, 张松林, 火军昌, 等. 萨尔哈布塔勒蓝晶石矿床地质及矿物学特征[J]. 矿产保护与利用, 2015(1): 12 - 15.  
Li S C, Zhang S L, Huo J C, et al. The process mineralogy and geological characters of Saerhabutale Kyanite deposit in Gansu Province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 12 - 15.
- [14] 万红波, 廖立兵. 膨润土中蒙脱石物相的定量分析[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2055 - 2060.  
Wan H B, Liao L B. Quantitative phase analysis of montmorillonite in bentonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(12): 2055 - 2060.
- [15] 房俊卓, 张霞, 徐崇福. 实验条件对X射线衍射物相定量分析结果的影响[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 60 - 62.  
Fang J Z, Zhang X, Xu C F. Effect of experimental conditions on X-ray diffractometric quantitative phase analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(1): 60 - 62.
- [16] 马礼敦. X射线粉末衍射的新起点——Rietveld全谱拟合[J]. 物理学进展, 1996, 16(2): 251 - 271.  
Ma L D. The new starting point of X-ray powder diffraction—Rietveld whole pattern fitting[J]. Progress in Physics, 1996, 16(2): 251 - 271.
- [17] 林伟伟, 宋友桂. 沉积物中X射线衍射物相定量分析中的两种方法对比研究[J]. 地球环境学报, 2017, 8(1): 83 - 86.  
Lin W W, Song Y G. A comparative study on X-ray diffraction mineral quantitative analysis of two methods in sediments[J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(1): 83 - 86.
- [18] 伍月, 刘欣, 张波, 等. X射线粉晶衍射基体清洗法在矿物定量分析中的应用[J]. 地质与资源, 2017, 26(3): 323 - 328.  
Wu Y, Liu X, Zhang B, et al. The application and research of X-ray powder diffraction matrix flushing method in quantitative analysis[J]. Geology and Resources, 2017, 26(3): 323 - 328.
- [19] 施倪承, 白文吉, 马喆生, 等. 西藏罗布莎铬铁矿床中的金刚石包体X射线衍射研究[J]. 地质学报, 2002, 76(4): 496 - 500.  
Shi N C, Bai W J, Ma Z S, et al. A study of X-ray diffraction of diamond inclusions from Luobusha, Tibet[J]. Acta Geologica Sinica, 2002, 76(4): 496 - 500.
- [20] 王德强, 王辅亚, 王冠鑫, 等. 钾含量对白云母X射线衍射特征的影响[J]. 大地构造与成矿学, 2004, 28(1): 69 - 73.  
Wang D Q, Wang F Y, Wang G X, et al. XRD character of muscovites with different potassium contents[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2004, 28(1): 69 - 73.
- [21] 杜谷, 王坤阳, 冉敬, 等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 625 - 633.  
Du G, Wang K Y, Ran J, et al. Application of IR/SEM and other modern instruments for mineral identification[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 625 - 633.

# Quantitative Analysis of Mineral Composition of Kyanite by X – ray Diffraction with Rietveld Refinement Method

RAN Jing<sup>1</sup>, GUO Chuang – feng<sup>2</sup>, DU Gu<sup>1</sup>, WANG Feng – yu<sup>1</sup>

(1. Chengdu Center of Geological Survey, China Geological Survey, Chengdu 610081, China;

2. Sichuan Province Geological Engineering Complex Cooperation, Chengdu 610017, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Application of the Rietveld refinement method for quantification of mineral concentrations in kyanite was performed.
- (2) The accuracy of the method was superior to the other methods of X – ray quantitative phase analysis, such as RIR method, adiabatic method,  $K$  – value method.
- (3) The method can be used to quickly determine the contents of all minerals in kyanite from different mining area.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The content of minerals in kyanite can be analyzed by chemical phase method, but the analytical process is very tedious. Moreover, the existence of heteromorphism and refractory minerals can affect the accuracy of analysis results. An internal standard method by X – ray diffraction (XRD) for direct determination of kyanite requires the use of pure mineral to draw a standard curve, but it is extremely challenging to purify minerals due to the inclusion. The differences between the mineral components of kyanite in different mining areas makes the above two methods applicable only to the quantitative analysis of minerals in the same mining area.

**OBJECTIVES:** To simplify analysis the process of mineral composition of kyanite and improve efficiency.

**METHODS:** The content of minerals in kyanite was studied by X – ray diffraction. The X – ray diffraction Rietveld refinement method was used to analyze the secondary standard materials and field samples of kyanite, and the results were compared with the diffraction quantitative method and chemical analysis results including RIR method, adiabatic method and  $K$  – value method.

**RESULTS:** Rietveld refinement method was simple and effective in correcting the diffraction intensity error caused by the preferred orientation. Accurate results can be obtained by Rietveld refinement method more than other methods of X – ray quantitative phase analysis, such as RIR method, adiabatic method,  $K$  – value method. The analytic absolute error of minerals with content greater than 5% was less 1%, and significantly lower than the allowable error. The results obtained by Highscore agree well with results measured by Jade, and the double difference of results was less than 0.8%. The relative standard deviation was less than 2.5%. The spiked recoveries of kyanite were 95.3% – 101.0%.

**CONCLUSIONS:** X – ray diffraction with Rietveld refinement method is simple, and can be used to determine the content of all minerals in kyanite from different mining areas.

**KEY WORDS:** kyanite; phase composition; X – ray diffraction; Rietveld refinement method; preferred orientation