

陈爱清,薛雍,徐洪柳,等. Rietveld 定量方法在蒸发岩矿物组分分析中的精确度评价和误差来源[J]. 岩矿测试,2017,36(4): 374 – 381.

CHEN Ai-qing, XUE Yong, XU Hong-liu, et al. Assessment of Accuracy and Error Sources of the Rietveld Quantitative Phase Analysis Method in Mineral Contents of Evaporites[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 374 – 381.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201608020111】

Rietveld 定量方法在蒸发岩矿物组分分析中的精确度评价和误差来源

陈爱清^{1,2}, 薛雍^{3*}, 徐洪柳⁴, 李国武⁵

(1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 北京北达燕园微构分析测试中心, 北京 100084;
4. 湖南省有色地质勘查研究院测试中心, 湖南 长沙 410000;
5. 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083)

摘要: Rietveld 物相定量分析(RQPA)方法在地质学中已有大量应用, 在蒸发岩定量分析中, 对精确度的评价和误差控制是提高分析质量的重要因素。本文对人工配制和野外采集的样品(石膏和钾盐)进行 RQPA 分析, 并与化学分析结果对比, 评价其精确度并分析其主要的误差来源。结果表明: 人工配制的氯化钠-氯化钾二元物相的绝对误差为 0.4% ~ 0.9%; 氯化钠-氯化钾-碳酸钙三元物相的绝对误差为 0.1% ~ 1.2%; 二元物相样品 10 次分析的标准偏差为 0.702%, 相对标准偏差为 1.74% (氯化钾) 和 1.17% (氯化钠); 野外采集的石膏和钾盐样品的 RQPA 分析结果与化学分析结果具有很好的一致性。表明 RQPA 方法在蒸发岩矿物组分定量分析中具有较高的精确度, 其误差主要来源于样品性质、样品制备、测试条件和精修过程等。RQPA 方法具有减弱择优取向效应、无需纯样以及提高数据利用率等优点, 与化学分析技术联用在蒸发岩矿产勘探、储量评价以及工业应用中具有广泛的前景。

关键词: 蒸发岩; Rietveld 物相定量分析; 结构精修; 钾盐

中图分类号: P588.247

文献标识码: A

蒸发岩(如钾盐)是由水盆地中溶解度较大的无机盐类逐渐浓缩以至沉淀而成的一种重要的矿产资源, 这种化学成因的岩石主要由钾、钠、镁、钙的氯化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐等组成^[1]。准确地分析蒸发岩的矿物组成和含量, 在矿产勘查以及矿业领域都有实际的意义。蒸发岩中的矿物一般颗粒细小, 特征相似, 显微镜下难以区分, 这使得 X 射线衍射(XRD)在蒸发岩分析中成为一种广泛而有效 的技术手段^[2]。传统 XRD 定量方法包括内标法、基体清洗法、绝热法、增量法和无标样法等。无标样法由

于分析过程复杂, 应用受到限制, 而其他的传统方法存在需要纯样品、衍射峰叠加、择优取向等问题, 因此大多数情况下只能达到半定量的效果^[3-4]。

Rietveld 物相定量分析(RQPA)是一种发展极为迅速的新的物相定量方法^[5-6]。该方法无需标样, 使用整个衍射图谱, 因此能够减弱衍射峰叠加的影响; 采用 Marc - Dollase 或者 Spherical Harmonic 模型进行择优取向校正, 同时考虑微吸收和消光效应因素, 从而具有较高的精确度^[7]。近年来, 已有大量的文献报道 RQPA 物相定量分析方法在土壤、

收稿日期: 2016-08-02; 修回日期: 2017-06-10; 接受日期: 2017-07-20

作者简介: 陈爱清, 博士研究生, 从事矿物材料学和 X 射线衍射晶体学研究。E-mail: caq99100@163.com。

通讯作者: 薛雍, 工程师, 从事 X 射线衍射晶体学分析与研究。E-mail: xyly-299@163.com。

砂岩、泥岩、矿石矿渣、花岗岩、断层泥、行星物质、钾盐等地质样品领域开展了应用性探索研究^[8-12]。例如,Prandel 等^[13]用于分析巴西地表的土壤样品,认为 RQPA 得到的矿物含量与 XRF 得到化学成分具有较好的一致性。Hestnes 等^[14]对花岗伟晶岩中的钾长石、斜长石和石英进行了 Rietveld 物相定量分析,并与传统 XRD 和 XRF 联合方法计算的结果进行对比,说明 RQPA 具有良好精确度。Tammishetti 等^[15]分析了印度铁矿石样品,认为 RQPA 和化学分析方法联用,可以更好地对矿石中各种矿物成分含量进行精确的评估。Kemp 等^[16]对英国 North Yorkshire 地区的碳酸钾矿床进行矿物组分含量和储量进行计算,表明 RQPA 是一种快速、有效、经济的评价方法。

将 RQPA 应用于蒸发岩定量分析过程中,其精确度的评价和误差来源与控制是最为关键的因素。因此,本文首先对人工配制的氯化钠-氯化钾二元和氯化钠-氯化钾-碳酸钙三元混合物相进行 Rietveld 物相定量分析,在此基础上对野外采集的钾盐和石膏样品进行分析,并与化学分析结果进行对比,以探讨 RQPA 在蒸发岩矿物组分分析中的应用效果、精确度及其误差来源的主要影响因素。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Rigaku D/max - rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本理学公司):Cu K α 辐射($\lambda = 0.15406$ nm),管压 40 kV,管流 100 mA,石墨单色器,发散狭缝 1°,防散射狭缝 1°,接收狭缝 0.3 mm。

氯化钠(优级纯)、氯化钾(优级纯)、碳酸钙(基准试剂):均购自国药集团化学试剂有限公司。按质量比配制氯化钠-氯化钾二元物相和氯化钠-氯化钾-碳酸钙三元物相系列混合物。

50% 盐酸;50% 硝酸;氯化锶溶液(100 g/L)。

1.2 实验样品

蒸发岩中最为常见的矿物为卤化物、碳酸盐和硫酸盐,同时考虑到我国属于缺钾的国家,而且目前国家正大力开展钾资源勘查工作,因此本研究选择了钾盐勘查中常见的矿石进行分析。

第一个样品为钾盐样品,呈浅红色,细粒状,味咸,采自湖北荆州钾盐矿区,矿区位于江陵凹陷古近纪盐盆地内,区内钾资源储量巨大,具有重要的经济价值^[17]。第二个样品为石膏样品,采自新疆喀什大山口钾盐地质调查区,区内盐层发育好,厚度大,暴

露于地表,见有大量的采坑分布,找矿前景良好,样品采自厚层石膏矿体中。

1.3 实验方法

样品制备:首先使用纯的氯化钠、氯化钾和碳酸钙试剂按质量比配制二元物相和三元物相系列混合物。使用万分之一的分析天平称量,用玛瑙研钵研磨混匀,过 200 目标准筛,使用中空铝片和背压法制样。野外采集的样品按照相同的方法进行处理和制样。

样品 XRD 分析:XRD 实验采用步进扫描方式,步长 0.02°,停留时间 1 s,扫描范围 20° ~ 100° (2 θ)。对于野外采集样品,因其物相未知,扫描范围扩大为 3° ~ 100° (2 θ)。

Rietveld 定量分析:本文采用 GSAS & EXPGUI 软件进行 Rietveld 定量分析^[18]。分析过程实质是使用已知晶体结构模型以及峰形参数计算出每一个 2 θ 对应的理论强度 $y_{i(\text{calc})}$,再采用最小二乘法将 $y_{i(\text{calc})}$ 与实测强度 $y_{i(\text{obs})}$ 进行比较,并不断地优化和调整各种参数,使差值 S_y 达到最小^[19]。

$$S_y = \sum_i w_i [y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})}]^2$$

式中: S_y —差值; w_i —权重因子; $y_{i(\text{obs})}$ —实测强度; $y_{i(\text{calc})}$ —理论强度。

精修结果的质量可以采用 R 因子进行判断,最常用的是 R_{wp} 和 R_p 。 R_{wp} 和 R_p 根据 $y_{i(\text{obs})}$ 和 $y_{i(\text{calc})}$ 进行计算,其中 R_{wp} 经过加权,反映计算值与观测值之间的差别,用于判断拟合的优劣。另一个重要的数值是拟合优度 χ^2 ,用于判断拟合的质量,其理想值为 1^[20-21]。

本文中氯化钠、氯化钾、碳酸钙和石膏矿物的初始晶体结构模型来源于 Crystallography Open Database。精修参数包括:标度因子、背景函数、样品偏移、晶格参数、峰形函数、各项同性温度因子和原子坐标(氯化钠和氯化钾中原子位于特殊位置,未进行坐标精修)。最后,采用 Spherical Harmonic 法进行择优取向校正,详细精修过程参考文献 [21-22]。

样品化学分析:称取 0.1 g 样品,用 10 mL 酸溶液浸取(含 Na 和 K 元素的样品用 50% 的硝酸,含 Ca 和 Mg 元素的样品用 50% 的盐酸),加入 100 mL 容量瓶中,定容摇匀(测定 Ca 和 Mg 需在定容前再加入 5 mL 100 g/L 氯化锶溶液),然后用 Z-5000 火焰原子吸收分光光度计进行 Na、K、Ca、Mg 元素的检测;硫元素含量采用硫酸钡重量法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 RQPA 分析方法的准确度和精密度

四组二元物相和三元物相混合物的理论含量与 RQPA 计算结果见表 1。从表 1 中的数据可知,二元物相和三元物相混合物的绝对误差(理论含量与计算含量之差的绝对值)数值呈随机分布,无明显规律性,分别为 0.4%~0.9% 和 0.1%~1.2%。这与 Bish 等^[4]采用 Rietveld 方法分析二元、三元和四元无机混合物产生的绝对误差在同一范围之内(小于 1%)。而小于 Bish 等^[23]分析的刚玉、石英、赤铁矿、钛铁矿的矿物混合物产生的绝对误差(2.5%),这可能与 Bish 等分析的矿物存在类质同象替代有关。而本文中采用的化学试剂的纯度高,测量误差相对较小。

传统的观点认为,使用 XRD 方法进行定量分析一般只能达到半定量的效果。Moore 等^[24]进一步指

出,使用该方法进行矿物定量分析时,主要成分的含量测量误差在 $\pm 10\%$ 以内,含量少于 20% 的成分的测量误差在 $\pm 20\%$,都可以认为分析结果良好。从表 1 中还可以看出计算结果的误差数值呈随机分布,无明显规律性。以上说明 RQPA 在定量分析中可以获得较高的准确度。

精密度是检验分析方法的另一个重要指标。对二元物相 SH46 样品进行了 10 次 RQPA 分析,结果见表 2。氯化钾平均含量为 40.33%,氯化钠平均含量为 59.67%,与样品的真实含量值(氯化钾为 40%,氯化钠为 60%)很接近。10 次分析结果的标准偏差为 0.702%,相对标准偏差(RSD)分别为 1.74%(氯化钾)和 1.17%(氯化钠),远低于 Moore 等^[24]所认可的 5% 的标准偏差值。本研究较小的标准偏差和相对标准偏差数值说明了多次平行分析结果的一致程度较高,复现性好。

表 1 二元物相和三元物相 RQPA 分析结果

Table 1 RQPA results of binary mixture and ternary mixture

二元物相 RQPA 分析结果							三元物相 RQPA 分析结果							
样品 编号	化合物	理论含量 (%)	计算含量 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2	样品 编号	化合物	理论含量 (%)	计算含量 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2	
SH28	氯化钠	20.0	20.7	9.39	6.76	2.02	SHC226	氯化钠	20.0	19.1	11.98	9.30	3.75	
	氯化钾	80.0	79.3					氯化钾	20.0	20.1				
SH46	氯化钠	40.0	40.9	9.82	7.56	2.21		碳酸钙	60.0	60.8				
	氯化钾	60.0	59.1			SHC622	氯化钠	60.0	59.3	11.67	8.96	3.57		
SH64	氯化钠	60.0	59.6	9.76	7.37		2.18		氯化钾				20.0	21.2
	氯化钾	40.0	40.4						碳酸钙				20.0	19.5
SH82	氯化钠	80.0	79.5	9.34	6.97	2.01	SHC172	氯化钠	10.0	10.7	11.92	9.16	3.73	
	氯化钾	20.0	20.5					氯化钾	70.0	70.2				
	氯化钾	20.0	20.5					碳酸钙	20.0	19.1				
	氯化钠	80.0	79.5				SHC712	氯化钠	70.0	70.7				
	氯化钾	20.0	20.5					氯化钾	10.0	9.2	11.66	8.99	3.55	
	氯化钾	20.0	20.5					碳酸钙	20.0	20.1				

表 2 SH46 样品 10 次 RQPA 结果

Table 2 RQPA results of SH46 sample analyzed for ten times

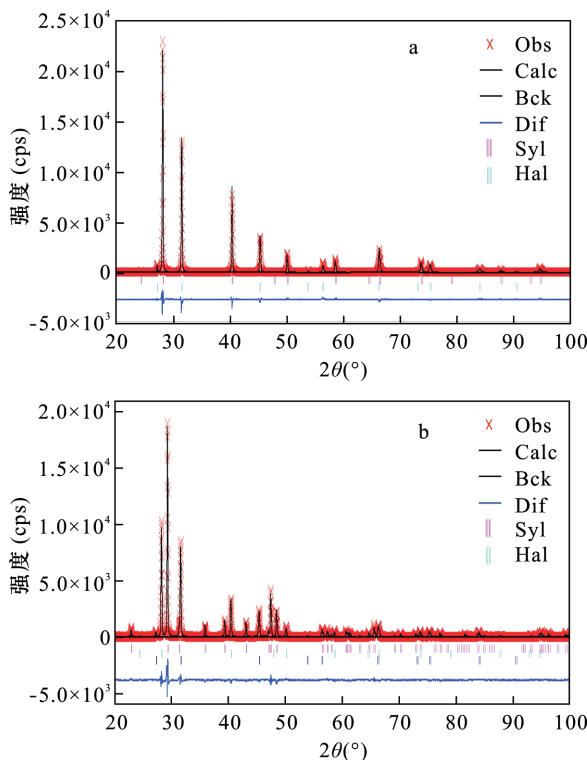
参数	10 次测量结果										平均值 (%)	标准偏差 (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
氯化钾含量(%)	40.2	41.3	40.4	41.0	39.7	40.6	41.1	40.3	39.5	39.2	40.33	0.702	1.74
氯化钠含量(%)	59.8	58.7	59.6	59.0	60.3	59.4	58.9	59.7	60.5	60.8	59.67	0.702	1.17
R_{wp} (%)	10.13	10.11	9.94	9.56	9.73	9.64	9.51	9.68	10.39	9.48	-	-	-
R_p (%)	7.46	7.59	7.46	6.99	7.29	6.92	6.86	7.12	0.80	6.77	-	-	-
χ^2	2.36	2.35	2.28	2.12	2.19	2.15	2.09	2.17	2.50	2.08	-	-	-

2.2 误差来源分析

RQPA 精确度主要取决于精修效果,精修效果采用 R_{wp} 、 R_p 以及 χ^2 等参数进行评价, R_{wp} 和 R_p 最能反映精修的优劣,其次是 χ^2 参数。一般认为参数值越小,精修效果越好;数值越大,拟合的效果不好,计算结果的误差也相应增大。 $R_{wp} < 15\%$,其精修结果可以接受, $R_{wp} < 10\%$,精修结果较好^[20]。

表1中氯化钾和氯化钠二元物相的 R_{wp} 值为 9.34% ~ 9.82%, R_p 值为 6.76% ~ 7.56%, χ^2 值为 2.01 ~ 2.21,接近于1,说明精修的效果很好。精修效果也可以从图1a中(以 SH46 为例)看出,实测图谱和计算图谱基本吻合,同时差值曲线接近于一条直线,显示精修效果很好。

表1中氯化钠 - 氯化钾 - 碳酸钙三元物相的 R_{wp} 值为 11.66% ~ 11.98%, R_p 值为 8.96% ~ 9.30%, χ^2 值为 3.55 ~ 3.75,说明拟合的效果良好。从图1b中(以 SHC226 样品为例)可以看出,计算图谱与实测图谱对应得较好,差值图谱在碳酸钙的最强峰处有一个较大的波动,其他各处光滑平直。



a—SH46 样品;b—SHC226 样品。Obs—实测数据;Calc—计算数据;Bck—背景曲线;Dif—差值曲线;Syl—氯化钾;Hal—氯化钠;Cal—碳酸钙。

图1 二元物相和三元物相 Rietveld 结构精修图

Fig. 1 Rietveld refinement patterns of binary mixture and ternary mixture

在采用 GSAS&EXPGUI 软件进行 Rietveld 结构精修过程中,其精修效果是由多种因素综合作用的结果,这些因素包括:颗粒大小、择优取向、衍射峰叠加、测试条件等^[5,19]。

颗粒大小对衍射强度具有重要的影响,而衍射强度与含量直接相关。Klug 等^[25]对四组不同颗粒的石英粉末进行 10 次测试分析,结果显示衍射峰强度平均偏差为: $\pm 18.2\%$ ($15 \sim 20 \mu\text{m}$), $\pm 10.1\%$ ($5 \sim 50 \mu\text{m}$), $\pm 2.1\%$ ($5 \sim 15 \mu\text{m}$), $\pm 1.2\%$ ($< 5 \mu\text{m}$)。Dewolff 等^[26]采用硅粉进行试验,得出了近似的结论,即颗粒越小,衍射强度波动越小,当颗粒粒径小于 $5 \mu\text{m}$,衍射强度基本相同。本次试验中,所有的样品只通过 200 目标准筛,即颗粒粒径小于 $74 \mu\text{m}$,较大的颗粒会使得各个晶面达不到随机分布,使得相对强度发生异常,在后续精修中无法进行校正,理想的颗粒大小范围是 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ^[21]。

择优取向是影响定量分析的另一个重要因素,通常可以通过磨细样品,采用侧装法或者撒样法等制样方式来减弱其影响,但是很难消除。择优取向对传统 XRD 定量分析影响非常严重,而 RQPA 采用了整个衍射图谱数据,从而可以大大减小了其影响。RQPA 同时还应用 Marc - Dollase 法或 Spherical Harmonic 法进行择优取向校正。本次分析的石膏样品明显出现择优取向(见 2.3 节),尽管采用 Spherical Harmonic 法进行校正,但计算的含量值 93.3% 仍比化学分析得到的 91.8% 要高。说明择优取向的影响仍然存在,在分析中应该谨慎处理。

衍射峰叠加从定性的角度对定量分析产生影响。虽然 RQPA 使用整个衍射图谱,从而不需要像传统定量那样对叠加峰进行分峰拟合,但是由于蒸发岩样品经常由多种矿物组成,这些盐类矿物有时成分相近、结构相似,使得 XRD 衍射图谱很相似,衍射峰经常发生叠加。例如,很难区分蒸发岩中的硼硅钙石和硼镁石,因为它们的最强峰都在 0.624 nm ,而其余的衍射峰又会受其他矿物所干扰^[16]。在这种情况下,一些微量物相容易被遗漏,在物相鉴定出现错误的情况下进行定量分析无疑会产生误差,因此正确地鉴定物相是前提。

RQPA 分析对衍射数据质量要求高,因此正确地选择测试条件是基础。在数据收集之前,衍射仪应该经过校准, 2θ 偏差应该不大于 0.01° 。对于实验室常规的 Bragg - Brentano 衍射仪,应选择合理的狭缝系统,步宽一步为半高宽的五分之一,每步停留时间不能过短,应以获得高质量数据为准则^[21-22]。

2.3 野外地质样品分析和方法验证

经 RQPA 分析,野外采集的石膏样品由石膏、方解石和石盐三种矿物组成,含量分别为 93.3%、4.0% 和 2.7%。石膏为单斜晶系,常发育为板状、片状、纤维状,因此出现较严重的择优取向,这与 De la Torre 等^[27]精修石膏晶体结构时遇到的情况相似。本实验分析中采用 Spherical Harmonic 法进行了择优取向校正,精修结果见图 2a。差值曲线基本上为一条平直的直线,各项评价因子: R_{wp} 值为 14.11%, R_p 值为 9.57%, χ^2 值为 9.54, 说明精修结果良好。

湖北荆州的钾盐样品结构精修见图 2b,各项评价因子: R_{wp} 值为 12.84%, R_p 值为 8.03%, χ^2 值为 5.23, 说明精修结果良好。RQPA 分析结果显示该样品主要由钾盐和石盐两种矿物组成,含量分别是 91.2% 和 8.8%。

化学分析可以精确地分析出各种元素的含量,因此常用来与 RQPA 分析结果进行对比,相互验证^[28-30]。根据化学元素计算矿物含量过程为:用硫酸钡重量法测定出硫元素含量,根据硫元素计算出

石膏含量;用总的钙含量减去石膏中钙的含量,计算出方解石的含量;石盐的含量则由钠元素计算得出。化学分析结果(表 3)显示,石膏、方解石和石盐三种矿物含量分别是 91.8%、4.74% 和 2.64%。对比发现 RQPA 计算的石膏含量比化学分析结果高出 1.5%, 经前文分析可知是由于择优取向造成的;而方解石和石盐的含量都很接近,误差在 1% 以内。

钾盐样品的化学分析结果(表 3)显示石盐和钾盐含量分别为 8.67% 和 89.42%。对比可得,石盐含量相差为 0.13%, 钾盐含量相差为 1.78%, 说明 RQPA 计算结果与化学分析结果具有很好的一致性。

表 3 样品化学分析结果及其计算的矿物含量

Table 3 The chemical compositions and calculated mineral contents of samples

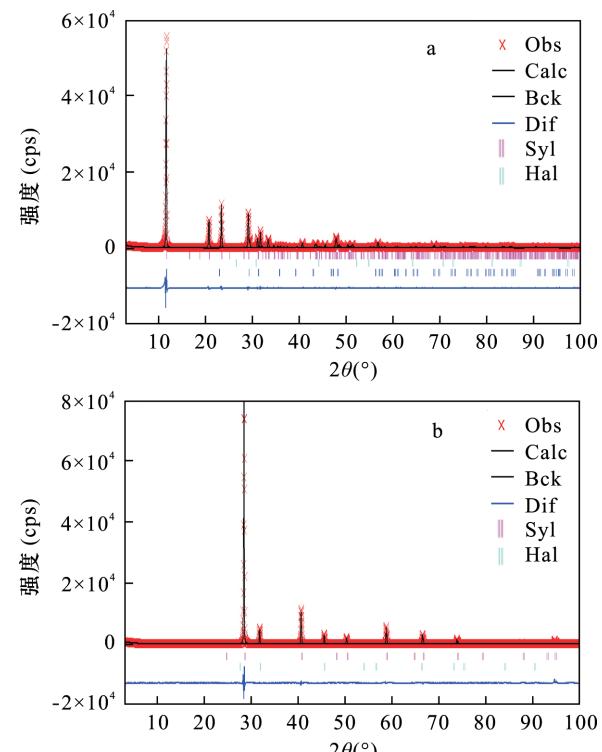
元素	化学分析结果		化学分析结果计算的矿物含量		
	石膏样品 含量(%)	钾盐样品 含量(%)	矿物 组成	石膏样品 含量(%)	钾盐样品 含量(%)
CaO	32.56	0.13	石膏	91.8	-
Na ₂ O	1.40	4.60	方解石	4.74	-
K ₂ O	0.04	56.50	石盐	2.64	8.67
MgO	0.04	0.014	钾盐	-	89.42
S	17.10	-	总计	99.18	98.09

2.4 RQPA 技术的优缺点

从上述分析以及前人的研究可知,RQPA 在蒸发岩实际应用中具有以下明显的优点:减弱了择优取向效应,无需纯样以及提高了数据利用率,但同时存在检测限低的缺点。

首先,RQPA 减弱了择优取向的影响。从石膏样品分析中可以发现,石膏矿物很容易产生择优取向,而且在蒸发岩类矿物中存在择优取向的矿物很多,常见的矿物有:方解石、芒硝、水氯镁石、伊利石、高岭石、蒙脱石等^[2]。采用传统 XRD 进行定量分析,发生择优取向的矿物含量计算的结果经常会明显偏高。而 RQPA 则可以进行择优取向校正,减少了这种误差,得到的结果精确度明显提高。

其次,RQPA 不需要纯样。蒸发岩含有的矿物种类众多,有一些不常见的矿物在粉晶衍射晶体学数据库中没有相应的参比强度值(RIR 值或 K 值)。如果采用传统的 XRD 方法进行分析,就必须知道相应的 K 值,或者得到这种矿物的纯样,但是合成或者提纯某种矿物纯样的过程经常是费时费力,极其复杂。另外一种情况是,有些矿物会有多个卡片,不



a—石膏样品; b—钾盐样品。Obs—实测数据; Calc—计算数据; Bck—背景曲线; Dif—差值曲线; Syl—钾盐; Hal—石盐; Cal—方解石。

图 2 野外地质样品 Rietveld 结构精修图

Fig. 2 Rietveld refinement patterns of geological samples in field

同的卡片其 K 值不相同,采用不同的 K 值计算得到含量也会不相同。以石膏为例,不同卡片中的 K 值为:1.70(PDF#21-0816)和1.83(PDF#33-0311),采用不同的 K 值计算出的结果明显就不同。而RQPA则不依赖于 K 值,也无需标样。

第三,RQPA 使用了整个衍射图谱,无需进行分峰拟合,充分利用了整个衍射图谱数据。

与化学分析方法对比,RQPA 明显具有快速、简便、有效的优点,而化学分析方法过程复杂,费时费力。以石膏样品为例,石膏和方解石都含有钙离子,化学分析只能分析出 Ca 元素总含量,但无法确定哪些 Ca 元素是属于石膏矿物,哪些 Ca 元素是属于方解石矿物,还需分析出硫元素的含量才能计算出二者的含量。假设,样品中同时含有石膏、硬石膏、方解石、钙芒硝等含钙元素矿物,那么通过化学分析计算出各种矿物的含量则非常复杂。

RQPA 缺点在于检测限较低,如方解石检测限为 0.5%,白云石(CaMgCO_3)检测限为 0.5%,蒙脱石检测限为 5%^[31]。从表 3 钾盐样品分析情况可以看出,利用化学分析结果计算得到钾盐矿物总和只达到 98.09%,小于 100%,说明还有其他的矿物存在,这与化学分析中显示还存在 0.13% 的 CaO 和 0.014% 的 MgO 相一致。而 RQPA 分析图谱中却只能鉴定出石盐和钾盐两种矿物(见图 2b),其他的矿物由于含量太低而未能检测出。

3 结论

通过本文研究可知,RQPA 分析结果显示二元和三元蒸发岩物相含量的误差很低,分别在 0.4% ~ 0.9% 和 0.1% ~ 1.2% 范围;野外采集的蒸发岩样品 RQPA 分析结果与化学分析结果具有很好的一致性,说明 RQPA 在蒸发岩多元物相分析中可以获得较高的精确度。与化学分析法相比,RQPA 具有快速、简便、有效的特点,因此将 RQPA 与化学分析技术联用,在蒸发岩矿产勘探、储量评价以及工业应用中具有更好的效果。

在 RQPA 分析中,颗粒大小、择优取向、衍射峰叠加、测试条件、精修过程等因素是产生误差的主要来源,在实验过程中应通过仔细处理样品、优化测试条件、准确分析矿物物相,以及采用合理的精修策略来尽量减小误差。

致谢:感谢北京大学江超华教授对本文撰写和修改给予的指导和建议。

4 参考文献

- [1] 李勇,钟建华,温志峰,等.蒸发岩与油气生成、保存的关系[J].沉积学报,2006,24(4):596~606.
Li Y, Zhong J H, Wen Z F, et al. Study on the relationship between evaporate and hydrocarbon generation [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24 (4):596~606.
- [2] Last W M. Mineralogical Analysis of Lake Sediments [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2001.
- [3] Guinebretiere R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials [M]. London, Newport Beach, CA: Iste, 2007.
- [4] Bish D L, Howard S A. Quantitative phase-analysis using the Rietveld method [J]. Journal of Applied Crystallography, 1988, 21:86~91.
- [5] Will G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data [M]. New York: Springer, 2006.
- [6] Rietveld H M. The Rietveld method [J]. Physica Scripta, 2014, 89(9):1~6.
- [7] Dollase W A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry-application of the march model [J]. Journal of Applied Crystallography, 1986, 19:267~272.
- [8] Munson E O, Chalmers G R L, Bustin R M, et al. Utilizing smear mounts for X-ray diffraction as a fully quantitative approach in rapidly characterizing the mineralogy of shale gas reservoirs [J]. Journal of Unconventional Oil & Gas Resources, 2016, 14:22~31.
- [9] Bautier M D, Chauvet A, Kanitpanyacharoen W, et al. Origin and behavior of clay minerals in the Bogd fault gouge, Mongolia [J]. Journal of Structural Geology, 2012, 34:77~90.
- [10] Bish D, Blake D, Vaniman D, et al. The first X-ray diffraction measurements on Mars [J]. IUCrJ, 2014, 1: 514~522.
- [11] Martin J, Beauparlant M, Lesage J, et al. Development of a quantification method for quartz in various bulk materials by X-ray diffraction and the Rietveld method [J]. Powder Diffraction, 2012, 27(1):12~19.
- [12] 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.
- [13] Prandel L V, Saab S C, Brinatti A M, et al. Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method

- [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 95: 65–68.
- [14] Hestnes K H, Sorensen B E. Evaluation of quantitative X-ray diffraction for possible use in the quality control of granitic pegmatite in mineral production [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39: 239–247.
- [15] Tammishetti V, Rai B, Ravikumar B, et al. Quantitative estimation of mineral phases from chemical assays and powder X-ray diffraction Rietveld analysis: A case study on selective flocculation of iron ore slimes [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, 69(1): 1–9.
- [16] Kemp S J, Smith F W, Wagner D, et al. An improved approach to characterize potash-bearing evaporite deposits, evidenced in North Yorkshire, United Kingdom [J]. *Economic Geology*, 2016, 111(3): 719–742.
- [17] 王春连, 刘成林, 刘宝坤, 等. 江陵凹陷古新统光卤石的发现及其钾盐找矿意义 [J]. *地质学报*, 2015, 89(1): 129–136.
- Wang C L, Liu C L, Liu B K, et al. The discovery of carnallite in paleocene Jiangling Depression and its potash searching significance [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(1): 129–136.
- [18] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, 34(2): 210–213.
- [19] Young R A. The Rietveld Method [M]. United Kingdom: Oxford University Press, 1995.
- [20] Toby B H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? [J]. *Powder Diffraction*, 2006, 21(1): 67–70.
- [21] McCusker L B, Dreele R B V, Cox D E, et al. Rietveld refinement guidelines [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, 32(1): 36–50.
- [22] 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 start of X-ray diffraction—Rietveld whole pattern fitting [J]. *Progress in Physics*, 1996, 16(2): 251–271.
- [23] Bish D, Post J E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(9): 932–940.
- [24] Moore D M, Reynolds R C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals [M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [25] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (the 2nd edition) [M]. New York: Wiley, 1974.
- [26] Dewolff P M, Taylor J M, Parrish W. Experimental study of effect of crystallite size statistics on X-ray diffractometer intensities [J]. *Journal of Applied Physics*, 1959, 30(1): 63–69.
- [27] De la Torre A G, Lopez-Olmo M G, Alvarez-Rua C, et al. Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses [J]. *Powder Diffraction*, 2004, 19(3): 240–246.
- [28] 张晶晶, 齐砚勇, 邓磊. Rietveld全谱拟合法计算石灰石中碳酸钙和结晶硅含量 [J]. *中国测试*, 2014, 40(3): 53–56.
- Zhang J J, Qi Y Y, Deng L. Rietveld full spectrum fitting quantitative analysis of calcium carbonate and crystalline silicon content in limestone [J]. *China Measurment & Test*, 2014, 40(3): 53–56.
- [29] Wang X B, Sanei H, Dai S F, et al. A novel method to estimate mineral compositions of mudrocks: A case study for the Canadian unconventional petroleum systems [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 73: 322–332.
- [30] Subramanian S, Tammishetti V, Rai B, et al. Concurrent reconciliation of chemical and mineral assays for mineral processing circuits [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 146: 1–9.
- [31] Pawloski G A. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction: Reply [J]. *American Mineralogist*, 1987, 72(3): 441–443.

Assessment of Accuracy and Error Sources of the Rietveld Quantitative Phase Analysis Method in Mineral Contents of Evaporites

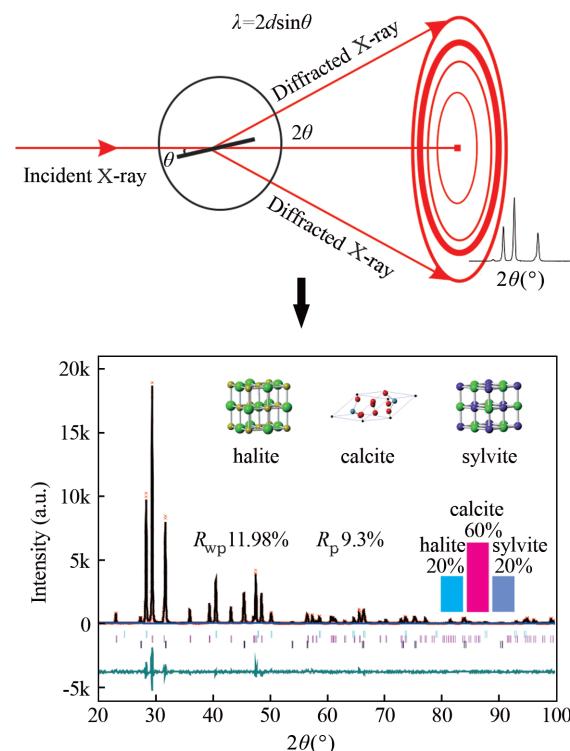
CHEN Ai-qing^{1,2}, XUE Yong^{3*}, XU Hong-liu⁴, LI Guo-wu⁵

- (1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences; Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials Development; Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Beijing North Yanyuan Micro-structure Analysis and Testing Center, Beijing 100084, China;
4. Testing Center of Hunan Nonferrous Geological Prospecting Institute, Changsha 410000, China;
5. School of Scientific Research, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Highlights

- Rietveld quantitative phase analysis (RQPA) method shows high accuracy in the calculation of mineral contents of evaporites.
- RQPA method need no standard samples and K values (or RIR values), and could reduce preferred orientation and improve the utilization of data.
- Anlaysis error sources are mainly from the nature of samples, sample preparation, measurement conditions, and data refinement process.

Abstract: The Rietveld phase quantitative analysis (RQPA) method has been widely applied in geology. In the analysis of evaporite, the evaluation and error control of precision are important factors to improve the quality. The RQPA method was applied to simulated binary mixtures (halite and sylvite), ternary mixtures (halite, sylvite, and calcite), and geological samples (i.e., gypsum and sylvite samples). The contents of each mineral calculated by RQPA were compared with the results of chemical analytical data to evaluate the RQPA's accuracy and the main error sources were analyzed. The results show that the absolute errors between theoretical and calculated values are in the range of 0.4% – 0.9% and 0.1% – 1.2% for the binary and ternary mixtures, respectively. The mineral contents of geological samples matched very well with the results of the chemical analysis. The standard deviation of binary mixtures is 0.702 for 10 calculated results. The relative standard deviation of the same samples are 1.74% (KCl) and 1.17% (NaCl), respectively. The study indicates that the RQPA method is accurate in the quantitative analysis of mineral contents of evaporite rocks. The error sources arose mainly from the nature of the samples, sample preparation, measuring conditions, and refinement process. Due to the advantages of reducing the preferred orientation, not requiring pure samples, and high utilization of data, the RQPA method has a potentially extensive application in mineral exploration analysis, reserve evaluation, and industries of evaporites, when coupled with the chemical analysis method.



Key words: evaporite; Rietveld quantitative phase analysis; Rietveld refinement; sylvite