

陈爱清, 张立雪, 李强, 等. Rietveld 全图拟合法定量分析伊利石矿的精确度及误差来源[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 291 - 299.
CHEN Aiqing, ZHANG Lixue, LI Qiang, et al. Accuracy and Error Sources of the Rietveld Full Pattern Fitting Method in Quantitative Analysis of Illite Ores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 291 - 299.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103310046】

Rietveld 全图拟合法定量分析伊利石矿的精确度及误差来源

陈爱清¹, 张立雪², 李强², 朱建喜³, 李尚颖⁴, 何宏平^{3*}

1. 三峡大学分析测试中心, 湖北 宜昌 443002;
2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075;
3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
4. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 伊利石是一种重要的矿产资源, 准确获得矿石中矿物组成和含量具有重要的理论和实际意义。Rietveld 全图拟合法采用整个衍射图进行分析, 具有较高的准确度。然而由于缺少纯的伊利石样品, 目前对于该方法在分析伊利石矿样的精确度和误差来源尚不清楚。本文采用 Rietveld 全图拟合法对人工配制和天然的伊利石典型矿样进行了分析和计算, 并与 X 射线荧光光谱(XRF)分析结果进行了对比, 探讨了该方法的精确度及产生误差的因素。结果表明: 人工配制的伊利石-石英二元混合物绝对误差范围为 -0.9% ~ 0.9%; 伊利石-石英-钠长石三元混合物绝对误差范围为 -1.9% ~ 1.6%; 伊利石-石英-钠长石-方解石-高岭石多元混合物绝对误差范围 -2.3% ~ 1.6%。天然伊利石矿样的 Rietveld 定量结果与 XRF 分析结果具有很好的一致性。表明该方法在分析伊利石矿样中具有较高的精确度, 误差来源主要受伊利石结构模型、各物相中原子热振动参数 U_{iso} 取值合理性, 以及择优取向等因素的影响。因此, 在实际分析伊利石矿样时, 建议根据实际情况选择合理的矿物结构模型, 原子热振动 U_{iso} 取值应参考文献进行合理设定, 制备试样应尽量减弱择优取向。

关键词: 伊利石; Rietveld 全图拟合法; 精确度; 误差来源; X 射线衍射法; 结构精修

要点:

- (1) 采用纯矿物配制出不同含量和组成的混合样品。
- (2) Rietveld 法具有较高的精确度, 误差主要受矿物结构模型、热振动和择优取向影响。
- (3) 天然伊利石矿样 Rietveld 定量结果与 XRF 分析结果具有很好的一致性。

中图分类号: P575.5 **文献标识码:** A

伊利石是土壤、泥岩以及热液蚀变中常见的矿物, 当伊利石富集到一定程度便形成有价值的矿床。目前伊利石被广泛应用于陶瓷、涂料、填料、钾肥制造等行业^[1-3]。自然界产出的伊利石常与石英、长石、高岭石和方解石等矿物共(伴)生, 准确获取伊利石矿各组分含量对其矿产勘查、工业应用以及实

验室研究都具有重要的意义。

X 射线衍射(XRD)是一种常用的矿物定量分析方法, 包括: 内标法、增量法、基体清洗法、外标法、绝热法和 Rietveld 全图拟合法等^[4-5]。其中, 内标法、增量法、基体清洗法需要加入内标, 增加了衍射线重叠几率; 内标法、增量法和外标法都需要绘制标

收稿日期: 2021-03-31; 修回日期: 2021-12-06; 接受日期: 2022-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41530313, 41772039); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC023); 广东省科技计划项目(2020B1212060055); 中国博士后科学基金资助项目(2021M701562)

第一作者: 陈爱清, 博士, 工程师, 从事矿物学和 X 射线衍射晶体学研究。E-mail: caq99100@163.com。

通信作者: 何宏平, 博士, 研究员, 从事黏土矿物学、矿物结构与矿物化学等研究。E-mail: hehp@gig.ac.cn。

准工作曲线。然而地质样品由于组分复杂,难以获得纯样,前四种方法的应用因而受到限制。绝热法简单快速,目前应用广泛,但常受到峰叠加和择优取向的影响。例如,伊利石强峰($d_{006} = 0.334\text{nm}$)和($d_{114} = 0.319\text{nm}$)分别与石英最强峰($d_{101} = 0.334\text{nm}$)和钠长石最强峰($d_{006} = 0.319\text{nm}$)严重叠加。

Rietveld 全图拟合法是一种基于结构信息而进行物相定量的方法^[6]。该方法无需标样和绘制标准曲线,使用了整个衍射图,因而减弱了峰叠加、微吸收和择优取向等因素的影响,从而获得较高的精确度^[7]。例如,人工配制的简单二元、三元以及四元无机混合物定量分析中,绝对误差小于1%^[8]。近年来已有较多的文献报道了采用该方法对土壤、泥页岩和砂岩等地质样品开展探索性研究^[9-10]。然而,由于某些矿物难以获得纯地质样品,尤其是纯黏土矿物,因此少有文献报道该方法的精确度。少部分研究采用X射线荧光光谱法(XRF)分析结果进行间接的交叉验证^[11],或者采用细粒的白云母代替伊利石进行精确度评价^[12]。与白云母对比,伊利石层间钾离子含量明显偏少,粒径为微米级,择优取向的影响程度可能不同,因此两者间仍存在一定的差异。极少的文献中添加了伊利石纯样模拟地质产物(例如:凝灰岩),但这类研究中伊利石并非重点研究对象,添加的伊利石量较低(约5%)^[13]。因此,目前对Rietveld定量分析伊利石矿样的精确度以及误差来源仍未清楚。

本课题组对中国伊利石进行了系统性的矿物学调查,发现浙江某伊利石样品纯度很高,部分样品纯度达到了100%,有利于开展精确度评价工作。本文根据伊利石矿中常见的伴生组合关系,配制了不同比例的二元、三元和多元混合样品,探讨了Rietveld全图拟合法分析伊利石矿样的精确度和误差来源。同时采用XRF分析了不同成因和组合的天然伊利石矿样,验证了Rietveld全图拟合法的实用性和有效性。

1 实验部分

1.1 样品和主要试剂

本文采集的浙江伊利石在偏光显微镜下为细小鳞片状结构,粒径小于 $2\mu\text{m}$,未发现杂质矿物(图1a)。该伊利石为 $2M_1$ 型,XRD图中清晰显示出 $2M_1$ 型的5个特征衍射峰: $d_{023} = 0.378\text{nm}$ 、 $d_{-114} = 0.351\text{nm}$ 、 $d_{114} = 0.325\text{nm}$ 、 $d_{025} = 0.301\text{nm}$ 和 $d_{-116} =$

0.279nm (图1b)^[14]。XRF分析本文采集样品的成分为:SiO₂ 47.95%,Al₂O₃ 37.85%,Fe₂O₃ 0.14%,MgO 0.06%,CaO 0.19%,Na₂O 0.30%,K₂O 9.02%,TiO₂ 0.02%,P₂O₅ 0.15%,烧失量(LOI) 4.95%。

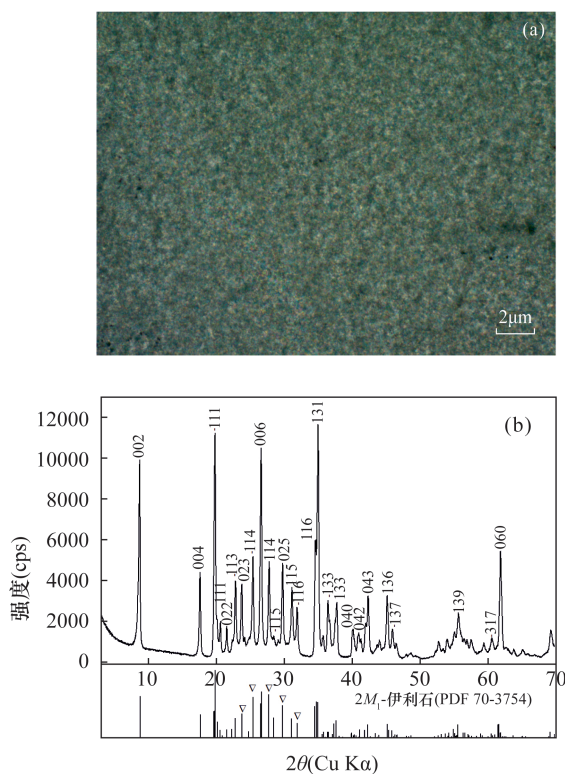


图1 浙江伊利石显微照片和衍射谱图(a—正交偏光显微照片;b—XRD谱图,▽— $2M_1$ 云母特征衍射峰)

Fig. 1 Microphotographs and XRD spectrum of illite from Zhejiang Province (a. Microphotographs under cross-polarized light; b. The XRD pattern, ▽. Characteristic reflections of $2M_1$ micas)

根据伊利石矿中常见的共(伴)生关系配制二元(样品编号IQ-1至IQ-4,表1)、三元(样品编号IQA-1至IQA-4,表2)及多元(样品编号C-1至C-4,表3)混合物试样。钠长石为国家标准物质(GBW03134),方解石、石英为分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂。高岭石采自广东茂名,提纯至XRD检查无杂相。采用分析天平称重,精确至0.0001g,试样质量为1g。3个典型的伊利石矿样分别采自湖南岳阳某矿山、吉林安图伊利石矿以及购自石家庄市行唐县鑫磊矿物粉体厂。岳阳样品为块状构造,隐晶质结构,热液成因。吉林和鑫磊样品皆为粉体,沉积成因。

1.2 样品分析测试

为了减弱择优取向,采用侧装法制备XRD分析

试样。采用理学 Rigaku D/max2500 衍射仪进行测试,测试条件为:Cu K α 射线,Ni 滤波片,管压 40kV,管流 250mA,扫描范围为 3°~70°,步长 0.02°,扫描速度 2°/min。Rietveld 定量分析采用 GSAS 软件^[15]。物相含量与结构精修中的标度因子 S 有关,计算公式如下:

$$W_i = S_i \rho_i V_i / \sum_{j=1}^n S_j \rho_j V_j$$

式中: W 、 S 、 ρ 和 V 分别是某物相的含量、标度因子、密度和晶胞体积^[16]。精修的参数包括标度因子 S 、峰形参数、背景函数、晶胞参数以及伊利石的 K 原子占位等。

X 射线荧光光谱(XRF)分析:在 1050℃ 高温使样品熔融,获得玻璃碟片试样,采用 PANalytical Axios PW404 仪器进行分析。烧失量(LOI)是将样品 105℃ 烘干后称重,然后放入马弗炉中 1000℃ 保温 2h,冷却后再称重,加热前后质量差即为烧失量。

2 结果与讨论

2.1 Rietveld 定量分析的精确度和精密度评价

2.1.1 准确度评价

传统观点认为 XRD 只能达到半定量。经统计分析,XRD 分析结果的绝对误差小于 3%,相对误差小于 10%,认为是高精度^[17]。对于含黏土矿物样品,主要成分的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,含量少于 20% 物相的相对误差在 $\pm 20\%$,属于结果较好^[18]。

表 1 测试结果表明,伊利石-石英二元混合物

中伊利石和石英的绝对误差都存在正负值,随着石英含量增加,两者的绝对误差没有出现太大的变化,范围为 $-0.9\% \sim 0.9\%$ (表 1)。伊利石的相对误差值较小,为 $-0.7\% \sim 1.8\%$ 。石英的相对误差范围为 $-23.3\% \sim 6.0\%$,并随着石英含量减少而急剧增大。这是由于 XRD 分析的绝对误差较小($-0.5\% \sim 0.9\%$),而石英含量却急剧减少所造成。

表 2 测试结果表明,伊利石-石英-钠长石三元混合物中伊利石和石英的绝对误差存在正负值,而钠长石都为正值,主要由于钠长石产生了择优取向(见 2.2 节)。4 组样品的绝对误差范围为 $-1.9\% \sim 1.6\%$ 。伊利石的相对误差较小,为 $-3.8\% \sim 0.4\%$;石英和钠长石的相对误差分别为 $-13.0\% \sim 7.0\%$ 和 $1.3\% \sim 8.0\%$;两者的相对误差都出现随着其含量减少而增大的现象,原因是误差变化不大而含量减少所造成。

表 3 测试结果表明,伊利石-石英-钠长石-方解石-高岭石多元混合物中各矿物绝对误差都存在正负值,绝对误差范围为 $-2.3\% \sim 1.6\%$ 。伊利石和钠长石的相对误差值较小,分别为 $-5.5\% \sim 1.6\%$ 和 $-4.0\% \sim 6.0\%$;方解石和高岭石含量低,相对误差都较大,分别为 $-14.0\% \sim 14.0\%$ 和 $-5.3\% \sim 5.3\%$;石英的相对误差值随着其含量减小而明显增大,为 $-8.0\% \sim 10.7\%$,原因与上述二元和三元混合物的情况相似。

本文配制的样品的绝对误差均小于 $\pm 3\%$;

表 1 伊利石-石英二元混合物 Rietveld 定量分析结果

Table 1 Rietveld quantitative analysis results of illite-quartz binary mixtures

样品编号	理论值(%)		Rietveld 定量结果(%)						
	伊利石	石英	伊利石	绝对误差	相对误差	石英	绝对误差	相对误差	绝对误差范围
IQ-1	97.0	3.0	97.7	0.7	0.7	2.3	-0.7	-23.3	-0.7~0.7
IQ-2	90.0	10.0	89.4	-0.6	-0.7	10.6	0.6	6.0	-0.6~0.6
IQ-3	70.0	30.0	69.5	-0.5	-0.7	30.5	0.5	1.7	-0.5~0.5
IQ-4	50.0	50.0	50.9	0.9	1.8	49.1	-0.9	-1.8	-0.9~0.9

表 2 伊利石-石英-钠长石三元混合物 Rietveld 定量分析结果

Table 2 Rietveld quantitative analysis results of illite-quartz-albite ternary mixtures

样品编号	理论值(%)			Rietveld 定量结果(%)									
	伊利石	石英	钠长石	伊利石	绝对误差	相对误差	石英	绝对误差	相对误差	钠长石	绝对误差	相对误差	绝对误差范围
IQA-1	50	40	10	49.0	-1.0	-2.0	40.5	0.5	1.3	10.5	0.5	5.0	-1.0~0.5
IQA-2	50	30	20	50.2	0.2	0.4	28.2	-1.8	-6.0	21.6	1.6	8.0	-1.8~1.6
IQA-3	50	20	30	48.1	-1.9	-3.8	21.4	1.4	7.0	30.4	0.4	1.3	-1.9~1.4
IQA-4	50	10	40	50.1	0.1	0.2	8.7	-1.3	-13.0	41.2	1.2	3.0	-1.3~1.2

相对误差除了 IQ-1 中由于石英含量只有 3% 而造成较大的相对误差 (-23.3%), 其他试样中各物相的相对误差接近或者小于 ±10%, 表明 Rietveld 定量分析伊利石矿可以获得较高的准确度。这与前人采用 Rietveld 定量方法可以获得较高的精确度相一致。例如, Hillier^[19] 分析高岭石-绿泥石-白云母-石英-方解石-白云石-钠长石模拟配制的砂岩, 绝对误差小于 3%。付伟等^[20] 配制了石英-高岭石、石英-高岭石-蒙脱石两个黏土样品, 绝对误差分别是 1.46% 和 1.03%。

2.1.2 精密度评价

精密度是评价检测方法有效性的另一个重要指标。以 C-3 样品为例, 10 次 Rietveld 定量分析结果(表 4) 显示各矿物的平均含量分别是: 伊利石 59.30%, 石英 16.35%, 钠长石 14.64%, 方解石 5.03% 和高岭石 4.68%, 均接近样品的理论值。10 次分析结果的标准偏差范围为 0.20% ~ 0.35%, 低于前人所认可的 5% 标准偏差值。较小的标准偏差表明多次分析结果的一致性程度高, 复现性好^[18]。

2.2 Rietveld 定量分析误差来源

2.2.1 结构模型的影响

Rietveld 定量分析结果在很大程度上取决于精修效果, 可采用 R_{wp} 参数进行评价。一般认为 $R_{wp} < 15%$, 精修结果可以接受; $R_{wp} < 10%$, 精修结果较好^[21]。采用 GSAS 软件进行 Rietveld 定量分析时,

发现结构模型、原子热振动以及择优取向是影响误差的主要因素。

石英、方解石、高岭石和钠长石等矿物成分简单, 容易选择出合适的晶体结构模型。伊利石由于晶体细小, 因此发表的结构数据较少。查询只获得 4 个 $2M_1$ 型伊利石结构, 分别是 0012865 (American Mineralogist Crystal Structure Database)、9009665 (Crystal Open Datasets)、90144 (ICSD 数据库) 和 00-026-0911 (ICDD 数据库)。前三个数据库收录的伊利石结构数据实为同一个结构^[13], 与之对应的 PDF 卡片为 70-3754 (图 1b)。伊利石采用该结构进行 Rietveld 精修获得 R_{wp} 值接近 20%。较大的 R_{wp} 值主要是由于精修过程中, -115 衍射峰 ($2\theta = 28.5^\circ$) 计算模拟强度明显大于实测强度, 而且很难收敛 (图 1b)。伊利石使用 00-026-0911 结构作为初始模型进行 Rietveld 精修, R_{wp} 值范围为 15% ~ 20%。因此, 这两个 $2M_1$ 型伊利石结构模型都不合适。尝试采用白云母结构作为伊利石的初始结构 (例如: ICSD-17049), 精修获得所有组合样品的 R_{wp} 值均小于 15%。以 IQ-3、IQA-1 和 C-3 样品为例, R_{wp} 值分别为 0.1215、0.1310 和 0.1188, 实测图和计算图吻合较好, 差值曲线接近于一条直线 (图 2), 表明采用白云母作为伊利石初始结构模型可以获得较好的精修结果。

2.2.2 原子热振动的影响

原子热振动参数 U_{iso} 对标度因子 S 的影响明显,

表 3 伊利石-石英-钠长石-方解石-高岭石多元混合物 Rietveld 定量分析结果

Table 3 Rietveld quantitative analysis results of illite-quartz-albite-calcite-kaolinite multiple mixtures

样品 编号	理论值 (%)					Rietveld 定量结果 (%)															
	伊利石	石英	钠长石	方解石	高岭石	伊利石	绝对 误差	相对 误差	石英	绝对 误差	相对 误差	钠长石	绝对 误差	相对 误差	方解石	绝对 误差	相对 误差	高岭石	绝对 误差	相对 误差	绝对误 差范围
C-1	20	50	20	2.5	7.5	18.9	-1.1	-5.5	50.2	0.2	0.4	20.6	0.6	3.0	2.4	-0.1	-4.0	7.9	0.4	5.3	-1.1~0.6
C-2	40	30	20	5	5	40.2	0.2	0.5	27.7	-2.3	-7.7	21.2	1.2	6.0	5.7	0.7	14.0	5.2	0.2	4.0	-2.3~1.2
C-3	60	15	15	5	5	58.8	-1.2	-2.0	16.6	1.6	10.7	15.1	0.1	0.7	4.3	-0.7	-14.0	5.2	0.2	4.0	-1.2~1.6
C-4	80	5	5	2.5	7.5	81.1	1.3	1.6	4.6	-0.4	-8.0	4.8	-0.2	-4.0	2.2	-0.3	12.0	7.1	-0.4	-5.3	-0.4~1.3

表 4 C-3 样品 10 次 Rietveld 定量分析结果

Table 4 Rietveld quantitative analysis results of C-3 sample for ten times

矿物种类	10 次 Rietveld 定量分析结果 (%)										平均值 (%)	标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
伊利石	58.8	59.1	59.7	59.4	59.3	59.4	59.6	58.9	59.3	59.5	59.30	0.29
石英	16.6	16.8	15.8	16.0	16.7	16.5	16.3	16.6	16.3	15.9	16.35	0.35
钠长石	15.1	14.4	14.6	14.8	14.2	14.5	14.4	15.0	14.6	14.8	14.64	0.28
方解石	4.3	5.1	5.1	5.3	5.1	5.0	5.1	4.8	5.3	5.2	5.03	0.29
高岭石	5.2	4.6	4.8	4.5	4.7	4.6	4.6	4.7	4.5	4.6	4.68	0.20

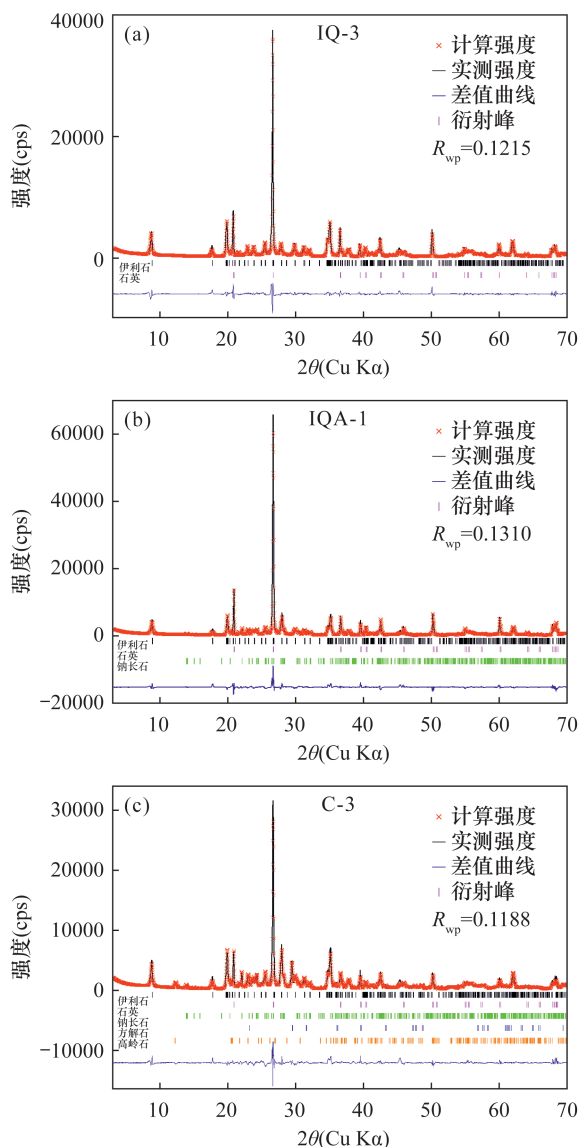


图 2 二元、三元和多元混合物 Rietveld 精修图

Fig. 2 Rietveld refinement patterns of binary, ternary and multiple mixtures

从而影响矿物含量,但 U_{iso} 值的合理性经常被忽略。较小的 U_{iso} 值会降低组分含量,较大的 U_{iso} 值会增加组分含量。例如,ICSD-17049 白云母的各原子缺失 U_{iso} 值,在导入 GSAS 软件时所有原子的 U_{iso} 值被赋予 0.00032 \AA^2 ,明显小于云母实际 U_{iso} 值,例如钾原子的 U_{iso} 约为 0.025 \AA^2 [22]。精修过程中发现伊利石始终比理论值低 2%~3%。这表明较低的 U_{iso} 值降低了矿物含量,这与前人研究结果一致。查阅文献将伊利石中 K 原子、Si (Al) 原子和 O 原子的 U_{iso} 值分别设定为 0.025 \AA^2 、 0.01 \AA^2 和 0.015 \AA^2 ,计算获得的含量接近理论值(表 1~表 3)。因此,建议查阅相关文献检查 U_{iso} 的合理性。

万方数据

2.2.3 择优取向的影响

择优取向会促使某些晶面衍射强度异常增强,歪曲了相对强度比值而引起误差 [23]。伊利石、钠长石、方解石和高岭石解理发育,容易产生择优取向,因此本文在制样时采用侧装法,一定程度上减弱了择优取向。但仍可以观察到伊利石的 002、004 和 006 等 00 l 晶面的实测峰强度仍略大于计算强度,表明择优取向仍存在(图 2)。另外,三元混合物中,钠长石的 0.319nm 衍射峰对应的是 002 解理面也存在择优取向(图 2b),促使钠长石含量常高于理论值(表 2)。尽管 GSAS 软件中可以进行择优取向校正,但这种校正只是近似的粗略校正,只能在一定程度上减弱择优取向的影响,但很难消除 [24]。因此,建议在样品制备和测试过程中应尽力减弱择优取向。

2.3 方法有效性验证

Rietveld 定量分析获得岳阳样品 R_{wp} 值为 0.1396,鑫磊样品 R_{wp} 值为 0.1190,吉林样品 R_{wp} 值为 0.1255,差值曲线基本为一条平滑的直线,表明精修效果较好(图 3)。岳阳样品中伊利石和石英含量分别为 44.4% 和 55.6%;鑫磊样品中的伊利石、石英、钠长石和高岭石含量分别为 38.4%、55.8%、5.3% 和 0.5%;吉林样品中的伊利石、石英、钠长石、方解石和高岭石含量分别为 28.6%、51.1%、16.8%、2.2% 和 1.3%(表 5)。

XRF 分析结果常用于交叉验证 XRD 分析结果的准确性。通常将 XRD 获得的物相含量与各物相中元素的百分含量进行联合计算而获得整个样品的化学组成 [25]。由于不同试样中伊利石层间钾离子含量不同,因此伊利石化学组成采用精修获得的晶体化学式。其他矿物由于化学成分简单以及含量较少,采用理论化学式。

岳阳矿样中伊利石精修获得的晶体化学式为 $\text{K}_{0.92}\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,联合矿物含量计算出 SiO_2 75.89%、 Al_2O_3 17.18% 和 K_2O 4.75%,接近 XRF 实测结果 (SiO_2 74.77%、 Al_2O_3 15.89% 和 K_2O 4.68%,见表 6)。相似地,取至石家庄鑫磊样品中伊利石晶体化学式为 $\text{K}_{0.98}\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,据此计算出化学组成为 SiO_2 77.76%、 Al_2O_3 15.54%、 K_2O 4.35% 和 Na_2O 0.58%,接近 XRF 分析结果 (SiO_2 77.53%、 Al_2O_3 13.84%、 K_2O 3.92% 和 Na_2O 0.38%,见表 6)。吉林样品中伊利石的晶体化学式为 $\text{K}_{0.89}\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al}_1)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,计算出化学成分为 SiO_2 76.35%、 Al_2O_3 14.79%、 K_2O 3.03%、 Na_2O

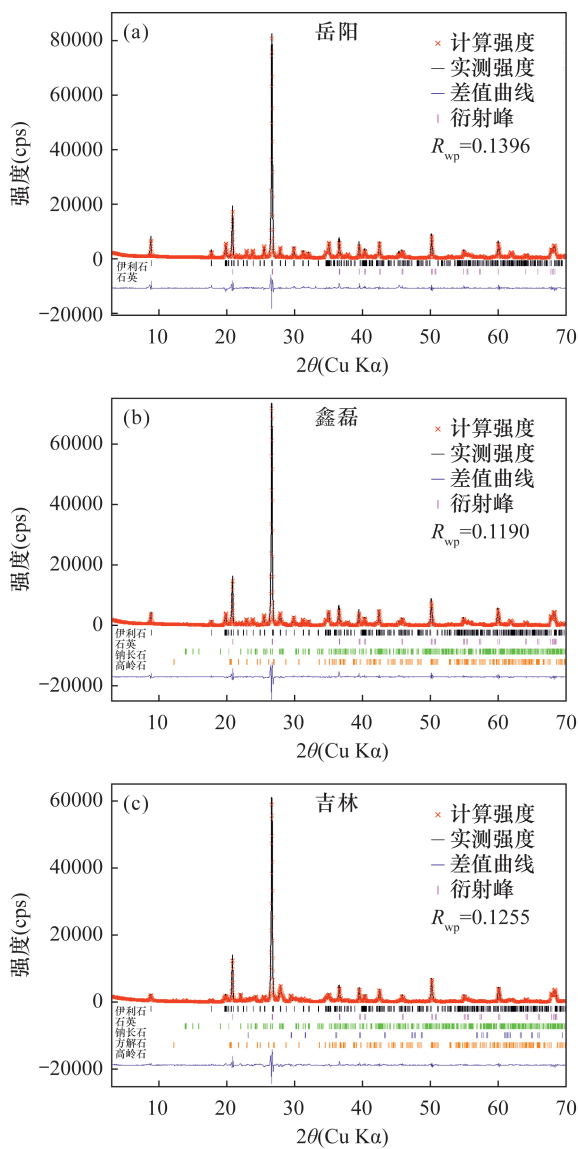


图3 伊利石矿样 Rietveld 精修图

Fig. 3 Rietveld refinement patterns of illite ore samples

2.03% 和 CaO 1.47%, 接近 XRF 分析结果 (SiO₂ 74.40%、Al₂O₃ 12.42%、K₂O 2.80%、Na₂O 1.92% 和 CaO 1.80%, 见表6)。

表6 天然伊利石矿样化学组成

Table 6 Chemical compositions of natural illite samples

样品来源	分析 方法	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	总和 (%)
岳阳	XRF	74.77	15.89	0.69	0.20	0.06	0.29	4.68	0.008	0.07	0.03	2.05	98.16
	Rietveld	75.89	17.18	-	-	-	-	4.75	-	-	-	-	97.82
鑫磊	XRF	77.53	13.84	0.94	0.32	0.15	0.38	3.92	0.02	0.10	0.04	1.96	99.19
	Rietveld	77.76	15.54	-	-	-	0.58	4.35	-	-	-	-	98.23
吉林	XRF	74.40	12.42	1.52	0.46	1.80	1.92	2.80	0.04	0.60	0.18	3.10	99.24
	Rietveld	76.35	14.79	-	-	1.47	2.03	3.03	-	-	-	-	97.67

注：“-”表示未进行计算。

表5 天然伊利石矿样 Rietveld 定量分析结果

Table 5 Rietveld quantitative analysis results of natural illite samples

样品来源	伊利石 (%)	石英 (%)	钠长石 (%)	方解石 (%)	高岭石 (%)
岳阳	44.4	55.6	-	-	-
鑫磊	38.4	55.8	5.3	-	0.5
吉林	28.6	51.1	16.8	2.2	1.3

注：“-”表示不含该矿物。

图4更直观地展示了计算成分与实测成分之间的关系。除了计算的 Al₂O₃ 含量略高于对应的 XRF 分析值,其他元素都表现出很好的一致性。成分计算过程中将八面体全部认为由 Al 占据,然而天然的伊利石八面体中的 Al 常被少量的 Mg、Fe 和 Ti 等元素类质同象替代^[26]。因此 Rietveld 计算的 Al₂O₃ 含量略高于对应的 XRF 分析值,差值范围为 1.29% ~ 2.37%。较小的误差表明 Rietveld 定量分析天然伊利石矿样可以获得较高的精确度,应用效果好。

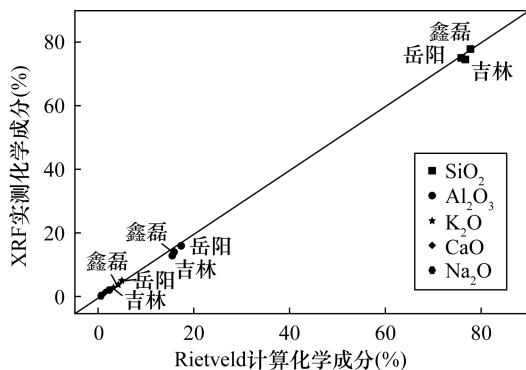


图4 Rietveld 计算获得的化学成分与 XRF 实测的化学成分对比图

Fig. 4 Comparison of the chemical compositions between the values calculated by the Rietveld method and the XRF measurement

3 结论

人工配制混合样品以及天然样品都证实了 Rietveld 全图拟合法在定量分析伊利石矿样中可以获得较高的精确度,绝对误差均小于 $\pm 3\%$ 。影响定量分析的误差来源主要为伊利石结构模型、各物相中原子热振动参数 U_{iso} 值以及样品择优取向。为了获得较高的精确度,建议在 XRD 实验过程中,首先应仔细进行样品前处理,采用合适的方法制备试样,以及优化测试条件以尽可能减弱择优取向。其次,在 Rietveld 结构精修时则应选择匹配度高的伊利石晶体结构作为初始模型,同时应合理地设置各个物相的原子热振动 U_{iso} 值。研究也表明,Rietveld 全图拟合法将在伊利石矿石质量评价、工业提纯加工以及实验研究方面具有广泛的应用前景。

致谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所王迎亚博士提供伊利石样品。

4 参考文献

- [1] 董发勤. 应用矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015:494-497.
Dong F Q. Applied mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press, 2015:494-497.
- [2] 历新宇. 天然矿物伊利石为原料提钾研究[D]. 延吉: 延边大学, 2019.
Li X Y. Study on extraction of potassium from natural mineral illite[D]. Yanji: Yanbian University, 2019.
- [3] Alain M, Velde B. Illite[M]. Heidelberg: Springer, 2005: 189-240.
- [4] 马礼敦. X 射线晶体学的百年辉煌[J]. 物理学进展, 2014, 34(2): 47-117.
Ma L D. Splendid century of X-ray crystallography[J]. Progress in Physics, 2014, 34(2): 47-117.
- [5] Zhou X, Liu D, Bu H, et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review[J]. Solid Earth Sciences, 2018, 3: 16-29.
- [6] Runcevski T, Brown C M. The Rietveld refinement method: Half of a century anniversary[J]. Crystal Growth and Design, 2021, 21(9): 4821-4822.
- [7] Kristian U, Mark D R. Application of the Rietveld method in the Reynolds cup contest[J]. Clays and Clay Minerals, 2017, 65(4): 286-297.
- [8] Bish D L, Howard S A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method [J]. Journal of Applied

Crystallography, 1988, 21: 86-91.

- [9] 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 and Gas Resources, 2016, 14: 22-31.
- [10] Zhao W, Tan W F. Quantitative and structural analysis of minerals in soil clay fractions developed under different climate zones in China by XRD with Rietveld method, and its implications for pedogenesis [J]. Applied Clay Science, 2018, 162: 351-361.
- [11] 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.
- [12] Kleeberg R, Monecke T, Hillier S. Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: How random are powder samples? [J]. Clays and Clay Minerals, 2008, 56(4): 404-415.
- [13] Gualtieri A F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method [J]. Journal of Applied Crystallography, 2000, 33(2): 267-278.
- [14] 陈爱清, 谭伟, 杨宜坪, 等. X 射线衍射旋转撒样法分析氟金云母多型组成与含量[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 504-511.
Chen A Q, Tan W, Yang Y P, et al. Qualitative and quantitative analysis of fluorophlogopite polytype by the rotation-spray method of X-ray diffraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 504-511.
- [15] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34: 210-213.
- [16] Bish D L, Post J E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method [J]. American Mineralogist, 1993, 78: 932-940.
- [17] Calvert C S, Palkowsky D A, Pevear D R. A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples [M]. Colorado: Clay Minerals Society, 1989: 154-166.
- [18] Moore D M, Reynolds R C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals [M]. Oxford: Oxford University Press, 1997: 298-299.
- [19] 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: 291-302.

- [20] 付伟,彭召,罗鹏,等. XRD-Rietveld全谱拟合法应用于土壤样品物相定量的准确性检验:模拟实验与方法对比[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 950-955.
Fu W, Peng Z, Luo P, et al. Accuracy testing of soil mineral quantification by XRD-Rietveld full-spectrum fitting method: Simulation experiments and comparison with traditional method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(3): 950-955.
- [21] 郑振环,李强. X射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2016:20-23.
Zheng Z H, Li Q. Introduction to Rietveld refinement with X-ray powder diffraction data and GSAS software[M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 2016:20-23.
- [22] 陈爱清. 熔体中氟金云母生长机制与多型成因[D]. 北京:中国科学院大学, 2019.
Chen A Q. Growth mechanism and polytype genesis of synthetic fluorophlogopite from melt [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [23] 马礼敦. X射线粉末衍射仪用试样的制作[J]. 上海计量测试, 2008(5): 2-6.
Ma L D. Preparation of the samples for X-ray powder diffractometers[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2008(5): 2-6.
- [24] 陈昊鸿,雷芳. 粉末衍射理论和实践[M]. 北京:北京教育出版社, 2016:159-160.
Chen H H, Lei F. Powder diffraction theory and practice [M]. Beijing: Higher Education Press, 2016:159-160.
- [25] Jozanikohan G, Sahabi F, Norouzi G H, et al. Quantitative analysis of the clay minerals in the Shurijeh Reservoir Formation using combined X-ray analytical techniques [J]. Russian Geology and Geophysics, 2016, 57(7): 1048-1063.
- [26] Zviagina B B, Drits V A, Srodon J, et al. The illite-aluminocladonite series: Distinguishing features and identification criteria from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data[J]. Clays and Clay Minerals, 2015, 63(5): 378-394.

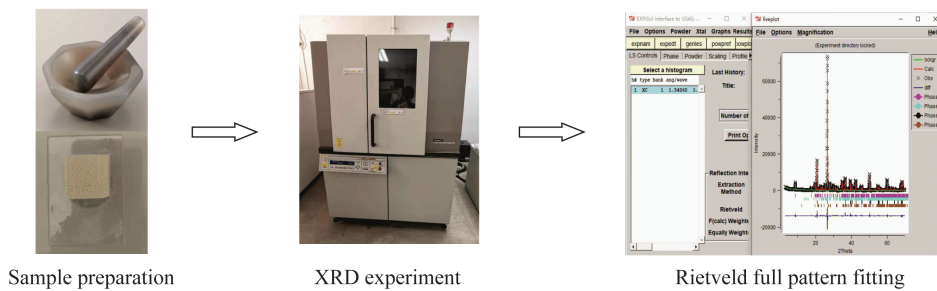
Accuracy and Error Sources of the Rietveld Full Pattern Fitting Method in Quantitative Analysis of Illite Ores

CHEN Aiqing¹, ZHANG Lixue², LI Qiang², ZHU Jianxi³, LI Shangying⁴, HE Hongping^{3*}

- (1. Analysis and Testing Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China;
3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
4. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Mixed samples with different content and composition were prepared by pure minerals.
- (2) The Rietveld method showed high accuracy and its errors were mainly affected by structural model, thermal vibration, and preferred orientation.
- (3) The Rietveld quantitative results of natural illite samples were in good agreement with those of the XRF measurements.



ABSTRACT

BACKGROUND: Illite is an important mineral resource. It is of great theoretical and practical significance to accurately obtain the mineral composition and content of illite ores. The Rietveld full pattern fitting method uses the whole diffraction pattern for analysis and shows high accuracy. However, due to the lack of pure illite samples, the accuracy and error sources of this method for analyzing the content of illite ores are not clearly known at present.

OBJECTIVES: To understand the accuracy and error sources of the Rietveld full pattern fitting method in quantitative analysis of illite ores.

METHODS: The Rietveld full pattern fitting method was used to quantitatively analyze artificial and natural illite ore samples. The results of X-ray fluorescence spectrometry (XRF) of natural illite ores were compared with the chemical compositions calculated from the mineral contents by the Rietveld method.

RESULTS: The results showed that the maximum absolute error ranges of illite-quartz binary mixtures, illite-quartz-albite ternary mixtures, and illite-quartz-albite-calcite-kaolinite multiple mixtures were $-0.9\% - 0.9\%$, $-1.9\% - 1.6\%$, and $-2.3\% - 1.6\%$, respectively. The chemical compositions of natural illite ores calculated by Rietveld method were in good agreement with the results of XRF. This indicated that the Rietveld method had high accuracy in the quantitative analysis of mineral contents of natural illite ore samples. The error sources were mainly affected by the illite structural model, atomic thermal displacement parameters U_{iso} , and preferred orientation.

CONCLUSIONS: A reasonable structural model of illite should be chosen according to the actual samples. The values of atomic thermal vibration U_{iso} should be reasonably set according to the references. Preferred orientation should be decreased as much as possible during the sample preparation.

KEY WORDS: illite; the Rietveld full pattern fitting method; accuracy; error sources; X-ray diffraction; structural refinement