

# 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

付伟<sup>1,2</sup>, 彭召<sup>2</sup>, 罗鹏<sup>2,3</sup>, 覃建勋<sup>4</sup>, 冯洋洋<sup>2</sup>

1. 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林理工大学, 广西 桂林 541004
2. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004
3. 广西壮族自治区国土资源厅, 广西 南宁 530028
4. 广西地质调查院, 广西 南宁 530023

**摘要** XRD-Rietveld 全谱拟合法(简称 Rietveld 法)是一种在材料学领域被广泛应用于解决复杂多相混合物体系物相定量问题的先进技术方法。将该物相定量方法跨学科引入地学, 理论上有助于提高地学样品矿物物相分析的精确度。然而, 在该技术方法的实际应用中, 当前有两个基础问题需要解决, 一是 Rietveld 技术方法对地学样品的适用性有待检验, 二是分析结果的可靠性还缺乏实验评价依据。针对这两个问题, 本研究基于自然界土壤中常见的矿物组合特征, 配置了三组已知矿物成分含量的土壤模拟样品(石英+赤铁矿 1:1 二相混合土壤模拟样; 石英+高岭石 1:1 二相混合土壤模拟样; 石英+高岭石+蒙脱石 1:1:1 三相混合土壤模拟样), 并以这些样品为例, 开展了 Rietveld 法物相定量分析与计算。分析表明, 利用 Rietveld 法, 能获得土壤模拟样品良好的 XRD 拟合谱线, 拟合谱( $y_{\text{calc}}$ )与测试谱( $y_{\text{obs}}$ )匹配度高, 拟合值( $R_{\text{wp}} < 15\%$ )、拟合期望( $R_{\text{exp}} < 15\%$ )和拟合优度( $gof < 5$ )等参数指标均符合矿物物相定量计算要求。三组土壤模拟样品的 Rietveld 矿物物相计算值与真实值的误差仅为 0.63%, 1.46% 和 1.03%, 指示该方法对土壤模拟样品的矿物物相定量结果能有效逼近真实成分比例, 且显著优于传统的内标法分析结果。

**关键词** Rietveld 全谱拟合; 矿物定量; 土壤矿物分析

**中图分类号:** O657.3    **文献标识码:** A    **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0950-06

## 引言

在地质学领域中, 快速、准确获取土壤中各类组成矿物的含量, 特别是粘土矿物含量, 对于评价土壤的发育程度和演化历史均具有重要意义。然而, 在地学界, 如何准确测试土壤中各物相的含量, 仍尚未解决<sup>[1]</sup>。前人曾提出可依据土壤化学成分间接推测土壤矿物的组成和含量, 但土壤化学与土壤矿物之间存在很大的不确定性, 导致该方法在实际应用中效果并不理想。更多学者尝试借助 X 射线衍射技术来测试土壤中各矿物的含量, 如内标法、基体清洗法、K 值法和参比强度法等<sup>[2]</sup>。在这些传统技术方法中, 有的需要高纯度的矿物作为标样, 其定量结果受内标物影响较大, 且若混合物相中出现重合峰, 会进一步影响定量结果的准确性; 而对于其他不使用内标物的方法, 其计算步骤繁琐复杂, 在实际应用中也受到很大的限制<sup>[3]</sup>。

X-ray diffraction-Rietveld 全谱拟合技术(简称 Rietveld 法)是一种无定标、基于物相结构信息而进行全谱拟合的新方法<sup>[4]</sup>。该方法是对 XRD 整个衍射谱进行拟合分析, 即使物相中存在少量的无定形物质, 也可将误差分散于各个物相, 从而减少每一个物相定量结果的误差<sup>[5]</sup>。此外, 该方法操作简单, 分析时间较短, 可有效处理重合峰及择优取向对定量结果的影响, 且对于宽化的衍射峰也可得到较好的结果, 因而当前在材料学领域得到了广泛应用<sup>[6-8]</sup>, 并开始引起了部分地学研究的关注<sup>[9-10]</sup>。

由于天然成因的地学样品比实验室合成样品具有更多的复杂性, 因此将 Rietveld 法引入地学样品分析必须要以充分的实验依据为前提。为验证 Rietveld 法是否适用于土壤样品, 本研究模拟自然条件下土壤中矿物的组成物相, 设计并开展了一套验证实验, 并与传统的内标法做了分析结果对比, 以评估该方法在土壤矿物物相定量分析方面的准确性。

收稿日期: 2018-09-28, 修订日期: 2019-01-06

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目(91962107), 国家自然科学基金项目(41462005)资助

作者简介: 付伟, 1980年生, 桂林理工大学地球科学学院教授    e-mail: fuwei@glut.edu.cn

## 1 基本原理与实验设计

Rietveld 全谱拟合是一种通过对 XRD 粉末衍射全谱图拟合来进行晶体结构修正的方法, 研究中逐点比较衍射强度的计算值与观测值, 通过最小二乘法, 调节实验参数、峰形参数以及结构参数等, 使计算峰形与实验峰形最大限度的吻合<sup>[9]</sup>。

多相体系在单色 X 射线照射下, 各类物相在衍射空间的衍射花样相互叠加构成一维衍射图。在组成物相的粉末衍射谱权重叠加过程中, 各类物相的衍射线位置不会发生变动, 而衍射线的强度随该物相在混合物中所占的百分比(体积或质量)、散射力及其他物相的吸收力而变化, 标度因子就是这种强度变化的反映。各类组成矿物的相对含量与标度因子之间具有式(1)函数关系<sup>[6]</sup>

$$\omega_i = S_i(ZMV)_i / \sum_j S_j(ZMV)_j \quad (2)$$

式(1)中:  $\omega_i$  为  $i$  相的质量分数;  $S_i$  为  $i$  相的标度因子;  $Z$  为单位晶胞分子数;  $M$  为分子量;  $V$  为晶胞体积。利用上述函数关系, 即可实现对矿物物相的定量计算。在实际应用中, 具体的操作步骤主要包括衍射数据采集、晶体模型参量选择、定量计算及精修结果评价。

针对自然界土壤样品的物相组成特性, 本研究设计了一套将 Rietveld 法应用于土壤物相定量的验证实验方案。选取土壤中常见的四类矿物(石英、赤铁矿, 高岭土和蒙脱石), 利用各自的高纯度单矿物, 按照人为设定的比例将矿物粉末混合均匀, 制成能代表自然界土壤矿物成分的模拟样品。实验分 3 组: ①石英与赤铁矿按 1:1 比例混合, 制成代表石英与铁氧化物混合的二相土壤模拟样; ②石英与高岭土按 1:1 比例混合, 制成代表石英与粘土矿物混合的二相土壤模拟样; ③石英、高岭土及蒙脱石按 1:1:1 比例混合, 制成代

表石英与粘土矿物混合的三相土壤模拟样。然后应用 Rietveld 方法对制备好的土壤模拟样品进行物相定量分析。由于这些土壤模拟样品中的矿物成分比例是人为控制且含量已知, 就可将 Rietveld 法计算值与事先已知的真实值进行对比, 从而判定该物相定量方法的准确性。

为比较 Rietveld 法与传统方法在土壤样品物相定量的优劣, 对土壤模拟样品同步安排了内标法对照实验。内标法是通过在测试样品中加入标准物后, 根据样品中待测相与标准物的衍射强度的比值, 来计算测试样品中各物相的含量。内标法的理论依据可表达为式(2)~式(4)

$$I'_a/I_s = K\omega'_a/\omega_s \quad (2)$$

$$\omega'_a = I'_a/I_s\omega_s/K \quad (3)$$

$$\omega_a = \omega'_a/(1 - \omega_s) \quad (4)$$

式中,  $I'_a$  和  $I_s$  分别为待测相和标准物的衍射强度,  $\omega_s$  为已知标准物的质量分数。K 为常数, 本文以各物相的 RIR 值作为 K 值代入上述公式进行定量计算。

## 2 实验部分

首先精选石英、赤铁矿、高岭土和蒙脱石等四类高纯度单相矿物样品, 研磨 300 目, 置于 60 °C 烘箱中干燥 2 h。为确保每类单矿物的纯度, 首先都进行了 XRD 物相检验, 它们的衍射图谱中都未发现混有其他物相的杂峰(图 1)。采用精度为 0.000 1 电子天平对各类单相矿物准确称样, 然后按照人为设定比例放入玛瑙研钵中混合。将样品在玛瑙研钵中研磨 15 min 以上, 保证不同矿物样品的均匀混合。通过上述方法, 分别制成石英+赤铁矿 1:1 混合样、石英+高岭土 1:1 混合样和石英+高岭土+蒙脱石 1:1:1 混合样等三组土壤模拟样品。将配置好的样品进行无定向 XRD 分析制样。采用规格相同的方形穿孔玻璃样品座, 将样品置于干

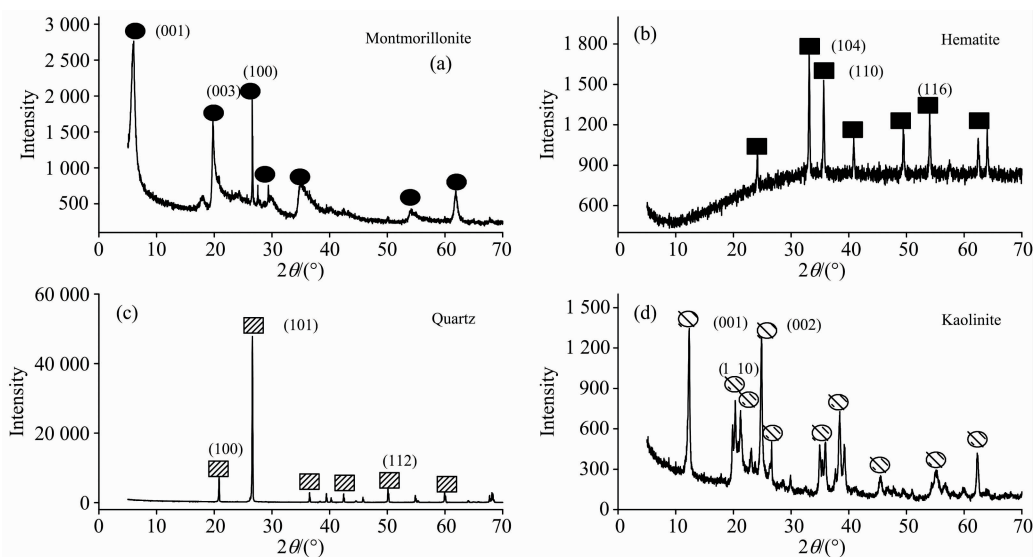


图 1 标样 X 射线衍射图谱

(a): 蒙脱石标样; (b): 赤铁矿标样; (c): 石英标样; (d): 高岭土标样

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the standard reference materials

(a): Montmorillonite standard; (b): Hematite standard; (c): Quartz standard; (d): Kaolinite standard

净的粗糙毛玻璃面上, 样品粉末填满窗孔, 垂直下压, 以样品与毛玻璃接触面为测试面。

XRD 测试仪器采用荷兰帕纳科 X'Pert PRO 分析仪。测试条件为: 管压 40 kV, 管流 40 mA, Cu 靶 K $\alpha$  辐射, 索拉狭缝(Sollar 狭缝)2.5°, 发散狭缝 1.0 mm, 接受狭缝 0.2 m, 发散狭缝孔径 1°, 防散射狭缝 1.0 mm。采用步进扫描方式, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 0.02°·s<sup>-1</sup>, 扫描范围为 5°~70°。

衍射数据采集完成后, 首先利用 Highscore 软件对衍射数据进行物相定性, 鉴定与混合样品中各物相峰位最为吻合的 PDF 卡片。通过 PDF 卡片中该物相的空间群、晶胞参数、晶胞体积、“Z”数、密度等, 结合 Findit 软件, 找到各物相对应的 cif (crystallographic information file) 结构。然后运用 jEdit 及 TOPAS-Acadamic 软件, 进行 Rietveld 全谱拟合精修, 得出各物相的定量结果。

内标法与 Rietveld 法的对照实验同步开展。二者的测试样品相同, 即都采用前面提到的三组配置好的土壤模拟样品, 包括: 石英+赤铁矿 1:1 混合样、石英+高岭石 1:1 混合样和石英+高岭石+蒙脱石 1:1:1 混合样。内标物采用刚玉( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末), 按 5:1(混合样:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末)质量配比将内标物混入待测样品。上机测试环节均与 Rietveld 全谱拟合法分析样品相同。衍射数据采集完成后, 根据待测相与标准物的衍射强度比, 来确定各类组成物相的含量比例。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Rietveld 全谱拟合效果评价

采用 XRD-Rietveld 法对矿物物相定量分析, 最关键的一步是对分析样品的 XRD 测试图谱进行精修拟合。评价图谱精修质量好坏, 主要评价参数是  $R$  因子, 包括拟合形式( $R_p$ )、拟合值( $R_{wp}$ )和拟合期望值( $R_{exp}$ ), 以及  $gof$  值(拟合优度,  $gof=R_{wp}/R_{exp}$ )<sup>[11-13]</sup>。 $R$  因子与  $gof$  值越小、越收敛,

指示图谱精修拟合质量越好。在实际应用中, 到底  $R$  因子与  $gof$  值达到多少才能视为计算谱与实测谱相匹配, 并没有一个统一的限定。李华等对水泥样品进行实验分析表明,  $R_{wp}<15$  可作为判断结果可靠的依据<sup>[6]</sup>; Deng 等对硫与硝酸钾混合物样品进行了实验分析, 结果表明  $R_{wp}$  与  $R_{exp}$  趋于相等时, 拟合效果最好<sup>[14]</sup>; 万红波等对膨润土样品进行了分析, 提出以精修质量参数  $R_p<15\%$  为判断依据, 且  $R_p$  越小拟合效果越好<sup>[9]</sup>。此外, 徐勇等<sup>[12]</sup>和潘峰等<sup>[5]</sup>基于全谱拟合的基本原理, 提出  $gof$  值是判断精修质量的重要依据, 若  $gof\leq 1.3$ , 认为拟合结果很好, 若  $gof>1.5$ , 则认为所用结构模型不良, 与实际相差较大。Paz 等对铝土矿样品进行了分析, 发现精修质量参数  $R_{wp}=13\%\sim 17\%$ ,  $R_{exp}=10.4\%\sim 13.3\%$  和  $gof=0.95\sim 2.66$  可综合指示 Rietveld 全谱拟合效果在可信范围内<sup>[15]</sup>。可见, 要确定 Rietveld 图谱拟合质量, 应该基于样品进行具体分析。通过全面观察拟合谱( $y_{calc}$ )与测试谱( $y_{obs}$ )的吻合程度, 并结合  $R$  因子和  $gof$  值来确定拟合质量优劣。

在参考前人研究的基础上, 本工作提出以  $R_{wp}<15\%$ ,  $R_{exp}<15\%$  和  $gof<5$  等参数作为判断本研究样品拟合质量的基本依据。测试样品的精修拟合图谱如图 2、图 3 和图 4 (a)所示, 石英+赤铁矿二相混合土壤模拟样的全谱拟合值( $R_{wp}$ )为 4.42%, 拟合期望( $R_{exp}$ )为 3.11%, 拟合优度  $gof$  为 1.42; 石英+高岭石二元混合物相全谱拟合值( $R_{wp}$ )为 9.26%, 拟合期望( $R_{exp}$ )为 5.10%, 拟合优度  $gof$  为 1.81; 石英+高岭石+蒙脱石三相土壤模拟样的全谱拟合值( $R_{wp}$ )为 17.59%, 拟合期望( $R_{exp}$ )为 4.97%, 拟合优度  $gof$  为 3.54。除石英+高岭石+蒙脱石三相土壤模拟样的  $R_{wp}$  值过大, 可能受衍射线背景高度的影响<sup>[16]</sup>之外, 大部分评价指标都指示拟合谱( $y_{calc}$ )与测试谱( $y_{obs}$ )匹配度高, 满足 Rietveld 法矿物物相定量要求。

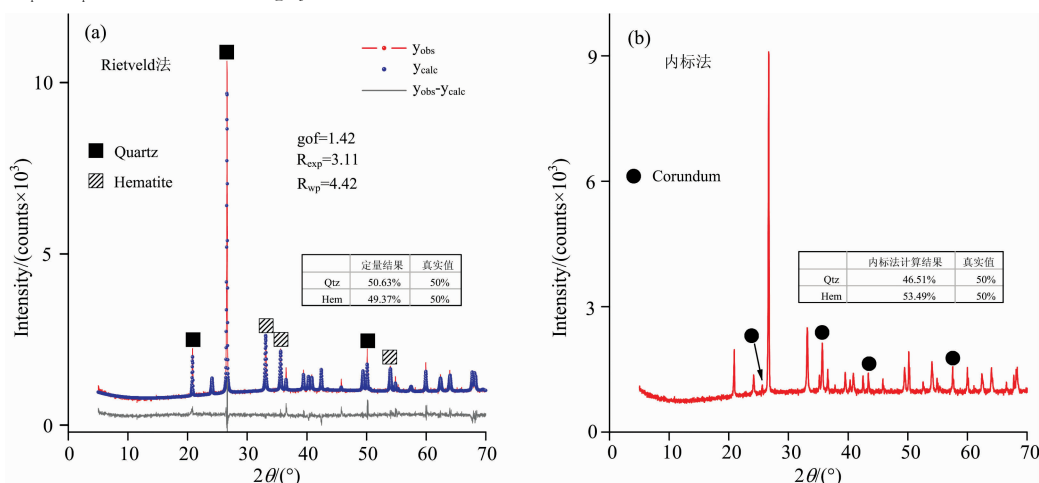


图 2 石英-赤铁矿二相土壤模拟样(比例为 1:1)Rietveld 法(a)与内标法(b)谱图及定量结果

Qtz: 石英; Hem: 赤铁矿

Fig. 2 Spectrums and quantitative results by Rietveld method (a) and internal standard method (b) for Quartz-hematite soil sample (1:1 mixed)

Qtz: Quartz; Hem: Hematite

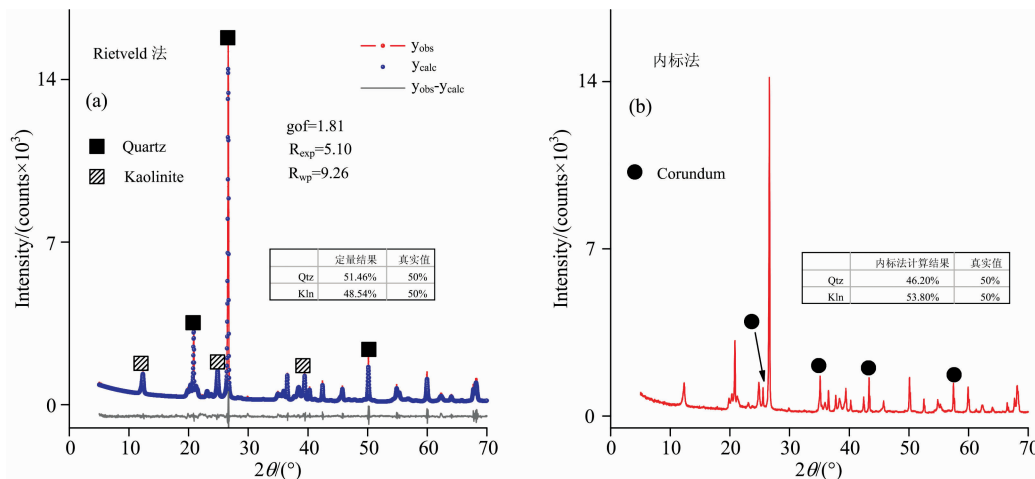


图 3 石英-高岭石二相土壤模拟样(比例为 1 : 1)Rietveld 法(a)与内标法(b)谱图及定量结果  
Qtz: 石英; Kln: 高岭石

Fig. 3 Spectrums and quantitative results by Rietveld method (a) and internal standard method (b) for Quartz-kaolinite soil sample (1 : 1 mixed)

Qtz: Quartz; Kln: Kaolinite

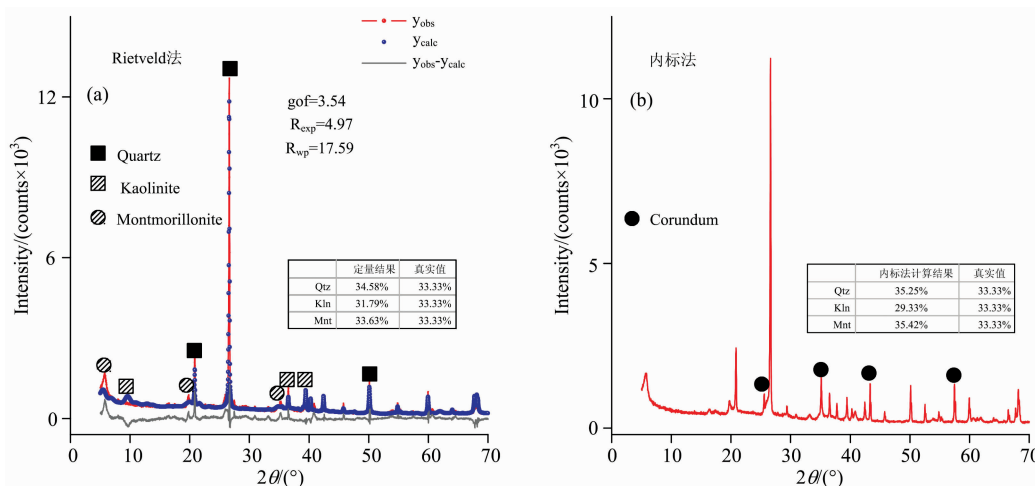


图 4 石英-高岭石-蒙脱石三相土壤模拟样(比例为 1 : 1 : 1)Rietveld 法(a)与内标法(b)谱图及定量结果  
Qtz: 石英; Kln: 高岭石; Mnt: 蒙脱石

Fig. 4 Spectrums and quantitative results by Rietveld method (a) and internal standard method (right) for Quartz-kaolinite-montmorillonite soil sample (1 : 1 : 1mixed)

Qtz: Quartz; Kln: Kaolinite; Mnt: Montmorillonite

### 3.2 Rietveld 法定量结果与真实值对比

基于测试样品良好的 Rietveld 全谱拟合效果,本研究计算获得了三组土壤模拟样品的物相定量结果(表 1)。其中,对于石英+赤铁矿 1 : 1 二相土壤模拟样,计算所得的矿物比例为:石英=50.63%,赤铁矿=49.37%,计算值相对于真实值的绝对误差为 0.63%;对于石英+高岭石 1 : 1 二相土壤模拟样,计算所得的矿物比例为:石英=51.46%,高岭石=48.54%,计算值相对于真实值的绝对误差为 1.46%;对于石英+高岭石+蒙脱石 1 : 1 : 1 三相土壤模拟样,计算所得的矿物比例为石英=34.58%,高岭石=31.79%,蒙脱石=33.63%,计算值相对于真实值的绝对误差平均值为

1.03%。

对于 Rietveld 法物相定量分析的精度,从前人研究经验来看,样品类型不同,其分析精度有明显差异。例如,李家驹等对水泥熟料物相定量的分析误差为 1%~3%<sup>[17]</sup>; Ibáñez 等对粉煤灰中晶态和无定形态物相定量的分析误差在 4%以内<sup>[18]</sup>; 张晶晶等对石灰石中碳酸钙物相含量的分析误差在 1%以内<sup>[19]</sup>。从本研究的实验结果来看(表 1),三组土壤模拟样品的 Rietveld 法物相定量分析误差分别为 0.63%, 1.46%和 1.03%,平均值达到 1.04%,这表明应用 Rietveld 法可准确定量土壤矿物各相含量。另外,从不同样品间的对比来看,当土壤模拟样品中存在粘土类矿物相时,其定量误

表 1 Rietveld 法和内标法的分析结果及误差对比

Table 1 Comparison of analysis results and errors by Rietveld and internal standard method

样品	矿物组成	质量分数/%				
		真实值	Rietveld 法定量结果	误差	内标法定量结果	误差
石英+赤铁矿 1:1 二相 混合土壤模拟样	石英	50	50.63	0.63	46.51	-3.49
	赤铁矿	50	49.37	-0.63	53.49	3.49
石英+高岭石 1:1 二相 混合土壤模拟样	石英	50	51.46	1.46	46.20	-3.80
	高岭石	50	48.54	-1.46	53.80	3.80
石英+高岭石+蒙脱石 1:1:1 三相混合土壤 模拟样	石英	33.33	34.58	1.25	35.25	1.92
	高岭石	33.33	31.79	-1.54	29.33	-4
	蒙脱石	33.33	33.63	0.30	35.42	2.09

差偏高。

### 3.3 Rietveld 法与内标法定量结果对比

三组内标法对照实验 XRD 图谱如图 2(b)、图 3(b)、图 4(b)所示。根据内标法计算公式,对于石英+赤铁矿 1:1 二相土壤模拟样,计算结果为:石英=46.51%,赤铁矿=53.49%,计算值与真实值的绝对误差为 3.49%;对于石英+高岭石 1:1 二相土壤模拟样,计算结果为:石英=46.20%,高岭石=53.80%,计算值与真实值的绝对误差为 3.80%;对于石英+高岭石+蒙脱石 1:1:1 三相土壤模拟样,计算结果为:石英=35.25%,高岭石=29.33%,蒙脱石=35.42%,计算值与真实值的绝对误差平均值为 2.67%。

三组内标法实验计算结果的绝对误差平均值为 3.32%,远大于 Rietveld 法定量结果的绝对误差平均值(1.04%)。由于 Rietveld 全谱拟合法属于无标定量分析方法,使用的是全谱图,而不是单个的强峰,每个物相的所有衍射峰都参与了计算,克服了内标法物相定量中的重叠峰分解问题,而且最大程度地减少了单峰计算的不确定性及择优取向、微吸收等所带来的影响<sup>[20]</sup>。因此,相对于内标法,Rietveld 法定量分析结果具有更高的准确性。

## 4 结 论

通过三组已知矿物成分含量的土壤模拟样品,包括石英+赤铁矿 1:1 二相混合土壤模拟样、石英+高岭石 1:1 二相混合土壤模拟样和石英+高岭石+蒙脱石 1:1:1 三相混合土壤模拟样,本研究成功对地学样品进行了 Rietveld 法矿物物相定量分析与计算,验证了该技术方法在地质领域的适用性和准确性。通过 Rietveld 精修,土壤模拟样品的拟合谱( $y_{calc}$ )与测试谱( $y_{obs}$ )匹配度高,拟合值( $R_{wp} < 15\%$ )、拟合期望( $R_{exp} < 15\%$ )和拟合优度( $gof < 5$ )等参数指标均符合矿物物相定量计算要求。在物相定量结果上,对于三组不同矿物成分的土壤模拟样品,Rietveld 法计算值与真实值的误差仅为 0.63%,1.46%和 1.03%,误差平均值为 1.04%。而在对照实验中,传统内标法的计算值与真实值的误差达到 3.49%,3.8%和 2.67%,误差平均值为 3.32%。研究结果表明,XRD-Rietveld 全谱拟合技术可以应用于定量分析土壤样品矿物物相,且在分析准确性上能有效逼近真实成分比例,显著优于传统的内标法,具有广阔的应用前景。

## References

- [1] HONG Han-lie, DU Deng-wen, LI Rong-biao, et al(洪汉烈,杜登文,李荣彪,等). Earth Science(地球科学), 2012, 37(3): 424.
- [2] CHI Guang-cheng, SONG Li-hua, WANG Na, et al(迟广成,宋丽华,王娜,等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2010, 29(4): 475.
- [3] WU Jian-peng, CAO Li-yun, ZHANG Guo-yun, et al(吴建鹏,曹丽云,张国运,等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2006, 25(4): 95.
- [4] Nong L, Yang X, Zeng L, et al. Powder Diffraction, 2007, 22(4): 300.
- [5] PAN Feng, WANG Ying-hua, CHEN Chao(潘峰,王英华,陈超). X-Ray Diffraction Technique(X射线衍射技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2016.
- [6] LI Hua, SUN Wei, LIU Jia-ping(李华,孙伟,刘加平). Concrete(混凝土), 2013, 1: 1.
- [7] QIU Xian-rong, QI Yan-yong, TANG Zhi-qiang(邱贤荣,齐砚勇,唐志强). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2013, 29(1): 146.
- [8] GAN Yan-ling, JIN Tou-nan, NIE Guang-lin, et al(甘延玲,金头男,聂光临,等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2015, 34(7): 1803.
- [9] WAN Hong-bo, LIAO Li-bing(万红波,廖立兵). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2009, 37(12): 2055.
- [10] FU Wei, PENG Zhao, ZENG Xiang-wei, et al(付伟,彭召,曾祥伟,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2290.
- [11] Qiu Xiumei, Lei Xinrong, Aref Alshameri, et al. Ceramics International, 2014, 40: 5397.
- [12] XU Yong, FAN Xiao-hong(徐勇,范小红). X-Ray Test Analysis Basic Tutorial(X射线测试分析基础教程). Beijing: Chemical Indus-

try Press(北京: 化学工业出版社), 2014.

- [13] Luis Valério Prandel, Nívea Maria Piccolomini Dias, Sérgio da Costa Saab, et al. J. Soils Sediments, 2017, 17: 2144.
- [14] Deng Fei, Lin Xiaodong, He Yonghong, et al. J. Forensic Sci., 2015, 60(4): 1040.
- [15] Paz S P A, Torres P W T S, Angélica R S, et al. J. Therm. Anal. Calorim., 2017, 128: 841.
- [16] Brian H T. Powder Diffraction, 2006, 21: 67.
- [17] LI Jia-ju(李家驹). Modern Scientific Instrument(现代科学仪器), 2007, 1: 107.
- [18] Ibáñez J, Font O, Moreno N, et al. Fuel, 2013, 105: 314.
- [19] ZHANG Jing-jing, QI Yan-yong, DENG Lei(张晶晶, 齐砚勇, 邓磊). China Measurement & Test(中国测试), 2014, 40(3): 53.
- [20] HONG Han-lie, CHEN Jian-jun, YANG Shu-zhen, et al(洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2001, 20(2): 5.

## Accuracy Testing of Soil Mineral Quantification by XRD-Rietveld Full-Spectrum Fitting Method: Simulation Experiments and Comparison with Traditional Method

FU Wei<sup>1,2</sup>, PENG Zhao<sup>2</sup>, LUO Peng<sup>2,3</sup>, QIN Jian-xun<sup>1</sup>, FENG Yang-yang<sup>2</sup>

1. Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China
2. Department of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China
3. Department of Land and Resources of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530028, China
4. Guangxi Geological Survey Institute, Nanning 530023, China

**Abstract** The XRD-Rietveld full-spectrum fitting method (Rietveld method) is an advanced technical method that is widely used in the field of materials science to solve the quantification issue of multiphase mixture samples. Theoretically, the Rietveld method could be applied in the geosciences field, and it can help geologists to get a better result in the analysis of mineral quantification of geoscience samples. However, in practical applications, there are several basic problems needing to be solved, especially concerning the applicability of the method itself and the reliability of analysis data. Regarding to these issues, taking soil samples for example, a simulation experiment was conducted in this study. Prior to application of the Rietveld method, three sets of simulated soil samples were prepared firstly according to the common knowledge of natural soil mineralogy, including quartz+hematite 1 : 1 mixture sample, quartz+kaolinite 1 : 1 mixture sample and quartz+kaolinite+montmorillonite 1 : 1 : 1 mixture sample. Using the Rietveld method, we obtained good XRD fitting lines for all simulated soil samples. Specifically, some important indices, including fitting value ( $R_{wp} < 15\%$ ), fitting expectation ( $R_{exp} < 15\%$ ) and goodness of fit ( $gof < 5$ ), could all meet the requirements of applying the Rietveld method. Also, the Rietveld-based mineral quantification data were very close to their real values, with errors only 0.63%, 1.46% and 1.03% for three samples respectively. This result indicated that the application of Rietveld method to quantify the soil mineral composition is feasible and reliable, which can get better results than the traditional “internal standard” method.

**Keywords** Rietveld full-spectrum fitting; Mineral quantification; Soil mineral analysis

(Received Sep. 28, 2018; accepted Jan. 6, 2019)