贺信,杨骁羿,冷铭睿,等. 湖泊沉积物矿物定量分析方法对比:Rietveld法与RIR法的应用评估[J]. 盐湖研究,2025,33(5):87-95.
He X, Yang X Y, Leng M R, et al. Comparative analysis of mineral quantification methods in lake sediments: Application assessment of rietveld and RIR methods[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(5): 87-95.
DOI:10.3724/j.yhyj.2024138
CSTR:32273.14.j.yhyj.2024138

湖泊沉积物矿物定量分析方法对比:Rietveld法与RIR法的应用评估

贺 信[1],杨骁羿[1],冷铭睿[1],查顺银[1],牛婷雨[1],牛豪格[1],张虎才[1],张晓楠[1,2*]
(1. 云南大学生态与环境学院,高原湖泊生态与治理研究院,云南省河湖水系生态保护与资源利用重点实验室(筹),云南 昆明 650500; 2. 兰州大学西部环境教育部重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘 要:湖泊沉积物作为重要的环境演化记录载体,其矿物组合特征蕴含了丰富的古环境信息。然而,由于沉积物中晶质和非晶质组分的复杂共存关系,以及多相矿物体系的相互干扰效应,其精确定量分析一直是沉积学研究中的技术难点。该研究以西藏中部封闭咸水湖泊巴木错沉积物为研究对象,系统分析、评估了参比强度比(RIR)法和Rietveld全谱拟合法在复杂沉积物矿物定量分析中的可靠性和应用效果。文章采用高纯度刚玉作为内标物质,设计了1:1、3:7和1:9三组不同配比的混合样品,通过X射线衍射(XRD)分析获取了完整的衍射数据。基于COD晶体结构数据库,分别采用RIR值法和Rietveld全谱拟合法进行定量计算,并结合非晶含量测定方法,构建了完整的矿物定量分析体系。研究结果表明,Rietveld全谱拟合法表现出优异的分析精度和稳定性:对于含量大于20%的主量相,相对标准偏差(RSD, Relative Standard Deviation)控制在3%以内;含量在5%~20%之间的次量相,RSD值保持在5%~10%范围内;即使对于含量低于5%的微量相,其定量结果也显著优于RIR值法。特别是在处理非均质样品时,Rietveld法表现出良好的适应性,各矿物相含量与混合比例呈现显著的线性相关性($R^2 > 0.95$)。相比之下,RIR值法在高含量内标条件下(50%和30%)表现出显著的不稳定性,定量结果的相对偏差超出了SY/T 5163-2018标准规定的允许范围。这种局限性主要源于其对单个衍射峰强度比值的过度依赖,易受样品基体效应和优势相干扰的影响。此外,通过非晶含量计算,获得了原始沉积物样品中约31%的非晶态物质含量,三组混合样品计算结果的高度一致性(RSD < 3%)进一步验证了Rietveld法的可靠性。该研究不仅系统评估了两种定量方法的适用性,而且在复杂湖泊沉积物分析中首次实现了晶质矿物和非晶质组分的协同定量。研究结果对完善湖泊沉积物矿物定量分析方法,提高环境重建的准确性具有重要意义和应用价值。

关键词:RIR值法;Rietveld全谱拟合;X射线衍射;定量分析;非晶质组分
中图分类号:P575 **文献标志码**:A **文章编号**:1008-858X(2025)05-0087-09

湖泊沉积物作为一种重要的陆相沉积记录,因其沉积序列的连续性、沉积环境的稳定性及相对较高的沉积速率,成为探究区域古气候与古环境演变的关键地质载体。通过系统分析沉积物中的矿物组成及其环境指示意义,可以有效重建湖泊水化学演化、流域风化剥蚀历史以及区域构造-气候耦合过程[1]。然而,湖泊沉积物不仅呈现出复杂的物源特征还反映了源区水文气候条件的变化和环境演化特征,导致不同样品矿物组分和相含量表现出显著异质性。此外,沉积物中晶质相和非晶质相的共存,进一步增加了矿物定量分析的难度,因此,建立精确、可靠的湖泊沉积物矿物识别和定量分析方法,成为当前湖泊沉积物研究中亟待解决的关键科学问题之一[2]。

在矿物定量分析技术发展历程中,已相继发展出光学显微镜法、物理化学分离法、X射线衍射法(XRD)、特征元素化学计算法、红外光谱法和自动扫描电子显微镜系统定量法等多种分析手段[3]。其中,

收稿日期:2024-12-03;**修回日期**:2025-01-09
基金项目:国家自然科学基金项目(42361025,41901104,U2202207);云南省基础研究专项(202301AU070191,202401AT070478,202301AS070056);兰州大学西部环境教育部重点实验室开放基金及兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2021-kb01,lzujbky-2022-kb04)
作者简介:贺信(2001—),男,硕士研究生,研究方向:水文水资源。Email:hexin3@stu.yun.edu.cn。
通信作者:张晓楠(1989—),男,博士,助理研究员,主要从事湖泊沉积与环境变化工作。Email:zhangxn@ynu.edu.cn。

XRD和红外光谱技术因具备快速、无损、高精度识别以及批量分析等技术优势，在湖泊沉积物矿物定量研究中得到广泛应用[4]。特别是XRD技术在复杂多相矿物体系的物相鉴定和含量测定方面表现出独特优势。在湖泊沉积物的研究中，传统XRD定量分析主要基于衍射峰强度法，研究者通常采用峰强度(Intensity)变化趋势或相对强度比(RIR)、K值等参数进行无标定量分析[5-7]。然而，这些方法在应用过程中存在诸多内在局限性。首先，片状矿物在样品制备过程中易产生择优取向，导致衍射峰强度发生系统性偏差；其次，多相矿物体系中的峰位重叠现象严重影响了单峰强度法的定量精度；再者，RIR法所需的内标物选择和参比强度值确定也存在较大不确定性[8,9]。

Rietveld全谱拟合法的提出为X射线衍射定量分析开辟了新的技术路径[10]。该方法摒弃了传统单峰或多峰分析模式，而是基于晶体结构信息对完整衍射图谱进行理论拟合。这种全谱分析策略不仅无须外部标准样品，而且能够有效校正峰重叠、微量吸收和择优取向等系统误差，显著提升了定量分析的准确度[11]。近年来，Rietveld方法已在土壤矿物学[12,13]、风化壳研究[14]和蒸发岩分析[15]等领域取得了广泛应用，在湖泊沉积物领域，研究人员利用Rietveld法对湖泊沉积物矿物进行来源分析并发现了非晶物质对衍射图谱的影响[16]，还有学者通过二相模拟实验验证了Rietveld全谱拟合法的精确度，并用于对沉积物中石膏丰度的矿物学解释[17]，以及对湖泊沉积物中方解石、文石含量变化和机制的解释[18]。然而，该方法在湖泊沉积物研究中仍面临诸多技术挑战：其一，湖泊沉积物中多相矿物的共存及非晶质组分的存在，给全谱拟合带来了较大困难；其二，内标物的选择需要同时满足化学稳定性和物相兼容性的要求；其三，全谱拟合过程涉及复杂的数学模型和参数优化，对分析软件和操作技术提出了较高要求。

基于上述认识，本研究选取西藏中部封闭咸水湖泊巴木错沉积物作为研究对象，系统开展了矿物定量分析方法学研究。巴木错湖泊沉积物具有矿物组分多样、结晶态与非晶态物质共存的特点，是开展定量方法验证的理想研究对象[19]。研究通过多次重复测试建立基础定性分析框架，采用标准物质添加法对比评估RIR值法和Rietveld全谱拟合法的定量精度，系统分析两种方法的影响因素及应用限制，探讨内标物添加量对定量结果的制约作用，并结合非晶质物质含量测定，构建完整湖泊沉积物矿物的定量分析技术体系。

1 区域概况和研究方法

1.1 研究区概况

巴木错(31°08'N～31°22'N，90°31'E～ 90°39'E)位于西藏中部那曲市班戈县境内[图1(a)]，属典型的高原封闭咸水湖。该湖呈南北向展布，湖面高程为4 555 m，长轴为24 km，最大宽度为9.9 km，平均宽度为7.95 km[图1(b)]。湖盆形态呈不对称特征，南部水深可达72 m。湖水盐度约16 g/L，集水面积为5 030 km²，补给系数为25.4。水文补给以大气降水和地表径流为主，流域内发育约10条入湖河流，无现代冰川分布[20]。区域地层以侏罗系拉贡塘组和白垩系地层为主，岩性主要由砂岩、碎屑岩、灰岩和安山岩组成，其中安山岩局部发生绿泥石化蚀变[21]。作为流域物质的沉积汇，巴木错沉积物矿物组合包括外源碎屑矿物(石英、云母、长石以及黏土矿物)和自生矿物(方解石、文石、镁方解石、菱镁矿等)两大

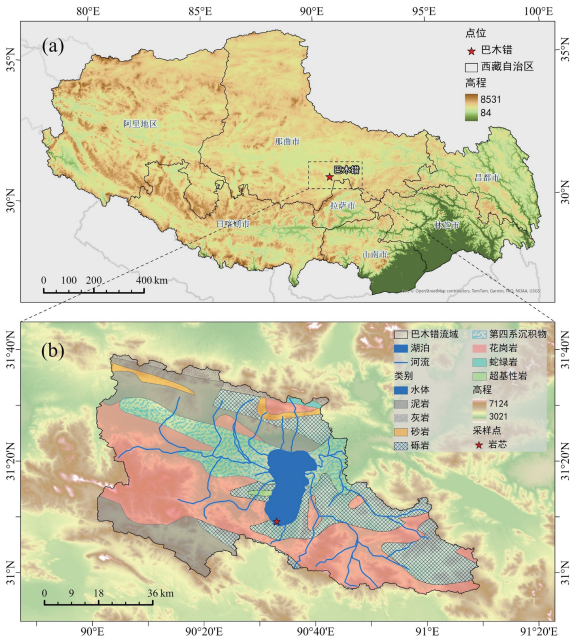


图1 (a)西藏地区巴木错地理位置；(b)巴木错流域水系及地质背景图(修改自1:250万中华人民共和国数字地质图空间数据库[22])

Fig. 1 (a) Location of Bam Co, (b) Hydrological and geological background map of the Bamco watershed(modified from the People's Republic of China 1:2500000 digital geologic map space database[22])

类[1],反映了流域岩石风化-搬运-沉积过程及湖泊水体化学演化的综合信息。

1.2　样品采集和分析方法

2022年8月使用UWITEC重力采泥器于西藏班戈县巴木错湖水深30.2 m处采集50 cm的湖泊沉积物岩芯,岩芯在沉积相上表现为多个高碳酸盐沉积层,岩性变化明显[图1(b)]。本研究选取碳酸盐含量高且沉积情况较为稳定的岩芯中部25 cm处的样品作为实验材料。

为消除矿物颗粒粒度效应导致的择优取向,实验样品经冷冻干燥后研磨至300目(< 50 μm)。使用千分天平将研磨样品与高纯度α-Al_2O_3(刚玉)标准物质按预设质量比进行混合。刚玉标准物质的选择基于其结晶度高、衍射峰分布合理且化学性质稳定等特点。混合样品在玛瑙研钵中充分研磨均匀,设计了三组不同配比:刚玉质量分数分别为50%(1∶1)、30%(3∶7)和10%(1∶9),用于评估定量方法对不同物相含量的计算精度。每组配比重复测试6次以验证方法的重复性。

样品制备采用背装法装填于粉末衍射专用样品台,确保样品表面平整。测试过程中使用反射透射旋转样品台,通过样品旋转进一步降低择优取向效应。X射线衍射分析在PANalytical Empyrean Series3衍射仪上完成,仪器工作参数如下:Cu-Kα辐射源,管电流40 mA,管电压40 kV,Soller狭缝0.04 rad,发散狭缝20 mm,发散狭缝孔角2°。衍射数据扫描范围(2θ)为5°~75°,步长0.013-13°。衍射图谱的物相鉴定和定量分析采用HighScore Plus 3.0软件,结合COD_Oct2022晶体结构数据库进行数据处理。

2　XRD矿物定量基本原理

2.1　RIR值法计算理论

RIR法是一种基于X射线衍射峰强度比的无标定量分析方法。该方法基于样品中各物相的K值(衍射峰积分强度与物相含量的比例系数)可获得假设前提。对于粉末衍射数据(PDF)卡片中未收录K值的物相,可通过配制已知配比的二元混合样品标定获得。在实际应用中,通常选用α-Al_2O_3作为标准参比物质。RIR法的基本计算原理可表述为公式(1):

$$Xi = \frac{Ii/Ki}{\sum\left(Ij/Kj\right)} \times 100\% \quad (1)$$

其中,Xi表示第i个物相的质量分数;Ii是第i个物相的最强衍射峰的积分强度;Ki是第i个物相的K值;$\sum(Ij/Kj)$是所有物相的最强衍射峰积分强度与其K值比值的总和[23]。使用每个物相的最强峰是因为测量K值时是最强峰强度比决定的。在XRD分析技术的发展过程中,标准化的RIR数据库的建立为无标定量分析提供了重要支撑。RIR值定义为待测物相与标准参比物质各自最强衍射峰的强度比值。通过引入统一的参比标准,该方法实现了仅依据衍射强度参数的物相定量分析。

本研究用于RIR值法定量的卡片编号如图2所示,由于常用的ICDD无机卡片库缺少矿物的结构信息,无法用于Rietveld拟合计算,所以本研究选用COD卡片库的卡片参与Rietveld拟合和RIR值定量,优先挑选衍射峰角度、系列衍射峰的强度与各物相最为匹配的PDF卡片,利用卡片内自带的RIR值在HighScore Plus软件内参与矿物的半定量计算。

2.2　Rietveld全谱拟合方法计算理论与步骤

Rietveld法是一种基于粉末衍射全谱图精确拟合的结构分析方法。该方法通过叠加已知物相的理论衍射图谱构建计算谱,同时保持各物相衍射峰的位置和相对强度关系。拟合过程采用最小二乘法迭代优化,主要调整参数包括晶体结构参数和Kα2、重叠共存峰及择优取向以及峰型函数等,通过不断优化这些参数,使计算谱与实测谱达到最佳匹配程度[24]。实测衍射图谱的强度分布受多种因素影响,包括物相的晶体结构特征、X射线吸收性质以及实验条件等。这些影响因素可统一表述为比例因子,它们决定了各物相在合成计算谱中的相对权重贡献。其定量关系如公式(2)所示:

$$W_p = (SZMV)_p \Big/ \sum_i (SZMV)_i \quad (2)$$

式中,W_p为p相的质量分数;S为对应相的比例因子;Z为对应相的单位晶胞分子数;M为单位晶胞的分子量;V为单位晶胞体积;i为图谱对应的各物相[25]。

其中比例因子S为除了衍射线的多重因子、洛伦兹因子、温度因子的结构振幅以外的决定衍射线强度各因子系数的乘积,是一个与各物相在样品中含量有关的权重因子,其涉及计算谱的表达式见

公式(3)：

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{p}\sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^{p} I_k \quad (3)$$

其中，y_{ic}是在衍射图谱中的点 i 处计算得到的净衍射强度；y_{ib}是 i 处的背景强度；G_{ik}是归一化的峰型参数函数；I_k是第 k 个布拉格反射的强度；$k1\cdots k2$ 是对 i 处的衍射强度有贡献的反射；上标 p 对应样品中可能存在的相。

本研究进行 Rietveld 全谱拟合分析的步骤如下，将测试的 XRD 原始数据导入软件，进行噪声消除和衍射峰识别等数据预处理。在完成物相定性分析后，依据 COD(Crystallography Open Database)导入相应的物相和晶体结构信息。先对图谱进行自动拟合，在此基础上分别对全局变量(Global Variable)和各物相对应的结构参数进行手动调整拟合，包括比例因子(Scale Factor)，全局因子(Boverall)，择优取向(Preferred Orientation)，峰型参数(Peak Profile)和晶胞参数(a、b、c、α、β、γ)等。需要说明的是，在常规矿物相分析中，原子坐标和占位度等精细结构参数对最终定量结果的影响相对较小(通常<1wt%)，故在标准分析流程中可不作调整[26]。这种处理方式既可保证分析效率，又能确保结果的可靠性。最终通过评价 R 因子(Rwp、Rexp)和 GOF(Goodness of Fit)值来判定拟合质量。

2.3 样品非晶含量的计算

在沉积物和矿物样品中，非晶相的存在会显著影响物相定量分析的准确性。湖泊沉积物中的非晶相主要包括有机质、生物硅质(如硅藻、放射虫骨骼)、非晶态氢氧化物和其他非定向排列的矿物质。目前，非晶相含量的测定主要采用散射守恒法和内标法两种方法。散射守恒法基于 X 射线散射强度守恒原理，即样品的相干散射总强度仅取决于受照射原子的类型和数量，而与其晶态结构无关。在此理论基础上发展出背景常数法和高聚物分峰拟合法。背景常数法通过分析衍射图谱中的弥散散射强度确定非晶相含量，而高聚物分峰拟合法则是将非晶相的弥散散射峰分解为若干个高斯函数，通过峰面积比确定含量[27]。内标法是目前应用最广泛的非晶相定量方法。其原理是向待测样品中添加已知质量比例的高结晶度内标物质，通过 Rietveld 全谱拟合获得各晶相含量后，利用内标物质的理论含量与测定含量的偏差校正其他物相的含量。非晶相含量可通过以下公式(4)计算：

$$Amorph\% = 100 - \sum_{i=1}^{n}\left(W_{cal,\,i} \times \frac{W_{std}}{W_{cal,\,std}}\right) \quad (4)$$

式中，$W_{cal,\,i}$ 为第 i 个晶相的 Rietveld 计算含量(wt%)；W_{std} 为内标物质的实际添加量(wt%)；$W_{cal,\,std}$ 为内标物质的 Rietveld 计算含量(wt%)。本研究采用内标法，选用高纯度 α-Al_2O_3(刚玉)作为内标物质。刚玉的特征衍射峰与样品中主要矿物相的衍射峰无重叠，且衍射效率高，可减少所需添加量，从而降低对原样组分的稀释效应。

3 结果与讨论

3.1 样品物相分析

沉积物原样的衍射图谱显示(图 2A)，巴木错矿物以石英(Quartz，SiO_2)、多硅白云母(Phengite，$KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$)、钠长石(Albite，$NaAlSi_3O_8$)、镁绿泥石(Amesite，$(Mg,Fe)_2Al(SiAl)O_5(OH)_4$)、水菱镁矿(Hydromagnesite，$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2\cdot 4H_2O$)、文石(Aragonite，$CaCO_3$)和方解石(Calcite，$CaCO_3$)为主等。

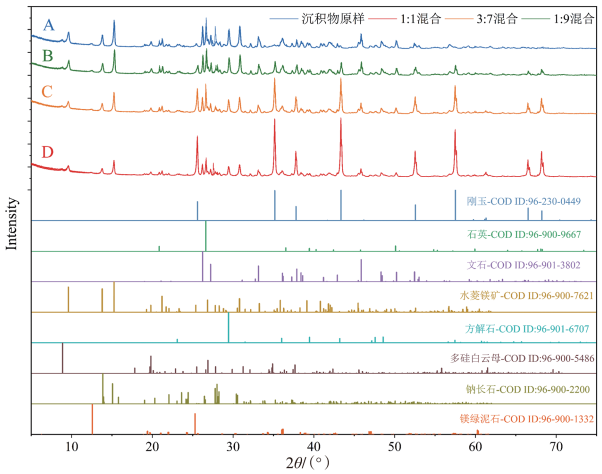


图 2 沉积物原样和不同比例混合样品 X 射线衍射图谱及各矿物 COD 标准卡片(A 为沉积物原样，B 为 1∶9 混合样品，C 为 3∶7 混合样品，D 为 1∶1 混合样品)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of raw sediment samples and mixed samples at different ratios, along with the COD cards for each mineral. (A: the original sediment sample, B: 1∶9 mixture, C: 3∶7 mixture, D: 1∶1 mixture)

不同比例内标混合样品(1∶1、3∶7、1∶9)的 X 射线衍射图谱(图 2)显示，随着刚玉比例的增加，其特征衍射峰强度逐渐增强，其中 1∶1 混合比例样品

(图 2D)的刚玉特征峰最明显,而沉积物中各矿物相的衍射峰强度则相应降低,从沉积物原样衍射图谱(图 2A)与各比例混合样品对比(图 2B ~ D)看出刚玉特征峰与沉积物原样中矿物的衍射峰无明显重叠现象。值得注意的是,混合过程并未改变原有矿物衍射峰的特征形貌和晶格参数,仅在强度上呈现稀释效应,证实了样品制备过程的可靠性。

3.2　Rietveld拟合质量评估

Rietveld 全谱拟合法在矿物相定量分析中的核心是实现测试衍射图谱与理论计算谱图的精确匹配。为了系统评估拟合质量,本研究采用了一系列标准化的 R 因子指标体系,包括拟合因子(R_p)、权重拟合值(R_{wp})和拟合期望值(R_{exp})。这些参数共同构成了评估晶体结构精修质量的数值基础。拟合优度(Goodness of fit, Gof)作为另一个关键判据,通过权重拟合值与拟合期望的比值计算得出,在 HighScore Plus 软件中,Gof 值由 $\left(R_{wp}/R_{exp}\right)^2$ 定义。理论上,Gof 值越接近 1,表明实验数据与理论模型的符合度越高。然而,由于衍射图谱中不可避免存在背景噪声的影响,实际应用中 Rwp 值通常会略高于理想状态,根据国际晶体学联合会(IUCr)的建议标准,Rwp 值在 10% 左右可被认为具有可靠的拟合质量[10,28]。

本研究中三种不同混合比例样品的 Rietveld 精修结果显示,1∶1 混合样品的权重拟合值 R_{wp} 在 7.43% ~ 8.98% 之间,拟合优度 Gof 在 2.14 ~ 3.08 之间;3∶7 混合样品表现出更好的拟合效果,R_{wp} 值收敛于 7.11% ~ 7.41% 的较窄区间,Gof 值稳定在 1.99 ~ 2.2 之间;1∶9 混合样品同样展现出优异的拟合质量,其 R_{wp} 值在 6.87% ~ 7.73% 之间,Gof 值分布在 1.96 ~ 2.5 范围内。3 个系列混合样品的实验衍射图谱与理论计算谱图均呈现出良好的吻合度,残差分布均匀且在可接受范围内,拟合结果判定因子符合国际通用的 Rietveld 精修收敛标准(R_{wp}<15%, Gof<5)[29]。因此,实验设定的混合比例的差异对 Rietveld 全谱拟合法拟合质量的影响较小,该定量方法对于沉积相变化明显的样品也是适用的。

3.3　RIR值法和Rietveld全谱拟合法定量结果评价

本研究采用精确度作为评估定量分析方法有效性的关键指标,通过系统比较 RIR 法和 Rietveld 全谱拟合法在不同混合比例样品中的表现,深入探讨了两种方法的适用性和局限性。

在 1∶1 混合比例样品中,Rietveld 方法展现出优异的重复性。通过 6 次平行测定,主要矿物相的含量分布呈现出显著的稳定性(图 3):刚玉含量为 59.35% ~ 59.95%,石英含量为 2.65% ~ 3.1%,文石为 7.47% ~ 8.18%,水菱镁矿为 18.67% ~ 19.38%,方解石为 4.84% ~ 5.36%,多硅白云母为 3.06% ~ 5.22%,钠长石为 0.4% ~ 0.72%,镁绿泥石为 0.98% ~ 1.53%。Rietveld 拟合法定量结果中各矿物的相对偏差值(RSD)分别为:刚玉 0.39%,石英 6.16%,文石 3.56%,水菱镁矿 1.56%,方解石 3.92%,多硅白云母 19.43%,钠长石 19.41%,镁绿泥石 14.65%。结果的精确性符合 SY/T 5163-2018 标准中规定的 X 射线衍射矿物定量分析质量要求[30],该标准要求定量分析结果满足当矿物含量>40% 时,相对偏差<10%;矿物含量 20% ~ 40% 时,相对偏差<20%;矿物含量 10% ~ 20% 时,相对偏差< 30%;矿物含量≤ 10% 时,相对偏差< 40%,才能作为判断定量结果准确性的依据。

相比之下,RIR 法在同一样品中表现出较大的波动性(图 3)。主要矿物相的含量分布范围明显扩大:刚玉 36% ~ 52%,石英 4% ~ 5%,文石 8% ~ 10%,水菱镁矿 23% ~ 30%,方解石 4% ~ 5%,多硅白云母 4% ~ 8%,钠长石 1% ~ 2%,镁绿泥石 3% ~ 5%。特别是刚玉的相对偏差达到 12.11%,显著超出了标准允许范围,表明 RIR 法在高含量矿物相的定量分析中存在明显局限性。

在 3∶7 混合比例样品中(图 4),Rietveld 方法继续保持高度稳定性,所有矿物相的定量结果相对偏

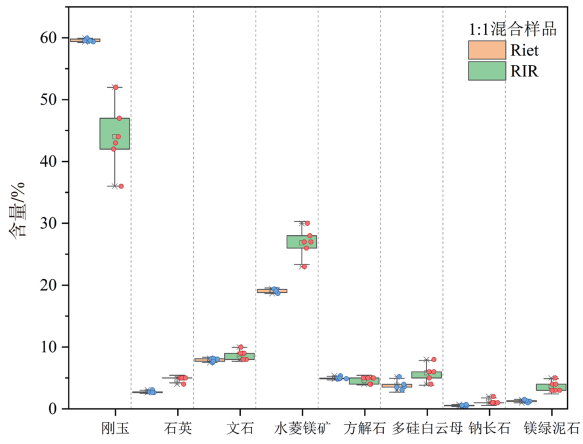


图3　1∶1混合比例样品两种定量分析方法结果对比,Riet为Rietveld全谱拟合法

Fig. 3　Comparison of results from two quantitative methods for the 1∶1 mixing ratio sample, Riet: Quantitative results of Rietveld method

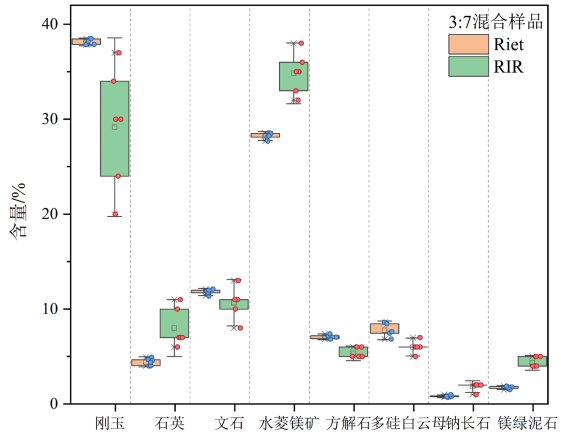


图4 3:7混合比例样品两种定量分析方法结果对比

Fig. 4 Comparison of results from two quantitative methods for the 3:7 mixing ratio sample

差均符合标准要求，刚玉含量 37.86%～38.48%，石英 4.01%～4.92%，文石 11.38%～12.1%，水菱镁矿 27.69%～28.54%，方解石 6.83%～7.39%，多硅白云母 6.84%～8.6%，钠长石 0.72%～0.99%，镁绿泥石 1.52%～1.85%。值得注意的是，该比例下的定量精确度较 1:1 混合样品更优，这可能与样品的均匀性和基质效应有关。然而，RIR 法在该比例下的表现进一步恶化，特别是刚玉（相对偏差 21.51%）和石英（相对偏差 25%）的定量结果严重偏离标准要求。

在 1:9 混合样品中（图 5），Rietveld 定量方法得到的各矿物含量范围分别是：刚玉 13.62%～14.04%，石英 4.78%～5.61%，文石 16.13%～16.79%，水菱镁矿 37.05%～39.24%，方解石 9.19%～10.01%，多硅白云母 11.12%～13.83%，钠长石 0.99%～1.4%，镁绿泥石 2.32%～3.18%。Rietveld 拟合法定量结果

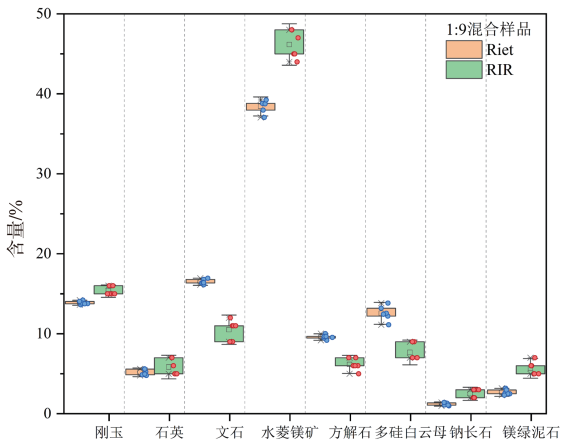


图5 1:9混合比例样品两种定量分析方法结果对比

Fig. 5 Comparison of results from two quantitative methods for the 1:9 mixing ratio sample

的相对偏差值范围分别为：刚玉 1.55%，石英 7.03%，文石 1.83%，水菱镁矿 2.06%，方解石 2.81%，多硅白云母 7.32%，钠长石 14.30%，镁绿泥石 12.42%；整体的定量结果偏差相比 1:1 混合样品和 3:7 混合样品更好，也全部符合偏差标准。

在 1:9 混合样品中，RIR 法（图 5）得到的各矿物含量范围分别是：刚玉 15%～16%，石英 5%～7%，文石 9%～12%，水菱镁矿 44%～48%，方解石 5%～7%，多硅白云母 7%～9%，钠长石 2%～3%，镁绿泥石 5%～7%；RIR 值法定量结果的相对偏差值范围分别为：刚玉 3.37%，石英 16.85%，文石 11.66%，水菱镁矿 3.73%，方解石 12.21%，多硅白云母 13.47%，钠长石 21.91%，镁绿泥石 14.41%。相比于 1:1 混合比例样品和 3:7 混合比例样品的 RIR 值定量结果，1:9 混合样品的 RIR 值定量结果的偏差显著降低，定量结果也和 Rietveld 定量方法接近。

通过对三种不同混合比例样品的系统分析发现，Rietveld 全谱拟合法能够在不同混合比例下保持稳定的定量精度，尤其在含量大于 10% 的物相定量分析中表现出极高的可靠性，RSD 普遍低于 5%。对于含量低于 10% 的矿物来说，其定量结果受到封闭效应和主量矿物相波动的影响较大。RIR 法的可靠性强烈依赖于样品的矿物组分分布，如在 1:1 混合比例样品和 3:7 混合比例样品中，刚玉和水菱镁矿的 RIR 值定量结果波动较大，相对 SY/T 5163-2018 标准，其定量结果偏差过大，定量结果的可信度显著降低。造成 RIR 法定量结果不稳定的主要原因可归结为两个方面：首先，PDF 卡片库中同一矿物往往存在多个 RIR 值，这种本征参数的不确定性直接影响定量结果的准确性；其次，在复杂多相体系中，衍射峰的重叠效应和图谱中衍射峰的偏移现象会显著影响最强衍射峰的积分强度测定，进而导致基于 RIR 值的定量计算产生较大误差。

Rietveld 全谱拟合法对于多物相混合体系的沉积物而言，具有极高地定量的精确性，尤其是样品中主要物相定量的精确性，明显要好于 RIR 值法，因此，利用 Rietveld 法的物相定量结果序列进行分析时，容易得出更精准的结论。

3.4 RIR 值法和 Rietveld 全谱拟合法定量结果准确性评价

由于研究对象为复杂的天然沉积物样品，除刚玉标样外的其他结晶相含量无法预先确定，因此通

过分析不同混合比例样品中刚玉含量的变化规律以及其他矿物相含量的变化趋势,可以系统评估两种方法的定量准确度。

Rietveld全谱拟合法的定量结果显示,在1:1、3:7和1:9三种混合比例样品中,刚玉的含量分别为59.59%、38.15%和13.87%,这些数值较理论添加量(50%、30%和10%)均呈现系统性偏高(图6)。这种偏差现象的产生主要归因于样品中非晶质组分的存在,研究区沉积物中的非晶质物质主要包括流域输入的非晶质矿物和湖泊自生的有机质等组分,这些非晶质物质的存在导致结晶相在总样品中的相对含量发生变化。通过非晶含量计算公式的定量分析表明,1:1、3:7和1:9混合比例样品中的平均非晶含量分别为16.10%、21.36%和27.91%。根据各混合样品中沉积物原样的比例,算得各比例沉积物样品所含非晶含量分别是32.19%,30.51%和31.01%。这三个数值的高度一致性(RSD < 3%)有力证实了Rietveld全谱拟合法在定量分析中的可靠性。此外,如图6所示,Rietveld拟合法定量的各矿物含量与对应的沉积物样品比例均呈现良好的线性关系,进一步验证了该方法的准确性。

相比之下,RIR法得到的刚玉含量(44%、29.2%和15.3%)虽然与理论添加量较为接近,但这种表面的一致性掩盖了方法本身的重要缺陷。具体表现在:石英、文石和多硅白云母等矿物相的含量变化与对应的沉积物样品比例未能呈现预期的线性关系,反而出现了与沉积物样品比例增加相背离的异常趋势(图6B、6C、6F)。最关键的是,RIR法未能有效反映非晶质物质对定量结果的影响。这一缺陷源于该方法仅考虑晶态物质的衍射特征,而忽视了非晶质组分对整体衍射图谱的影响。因此,对于非晶含量高的沉积物样品RIR值法的定量结果是不可靠的,值得注意的是,当样品中的非晶含量过高时(如异形体、硅藻和有机质),衍射图谱中会出现明显的圆丘状散射背景[31],也会干扰低含量物相在Rietveld全谱拟合的计算过程定量结果,从而影响高含量物相的定量结果,最终使得整体的定量结果有所偏离。Rietveld全谱拟合法的低含量物相定量结果会受到闭合效应的影响,易受高含量物相的定量结果影响,导致其结果变化趋势不明显(图6C),在对此类矿物含量变化结果进行分析解释时需谨慎。

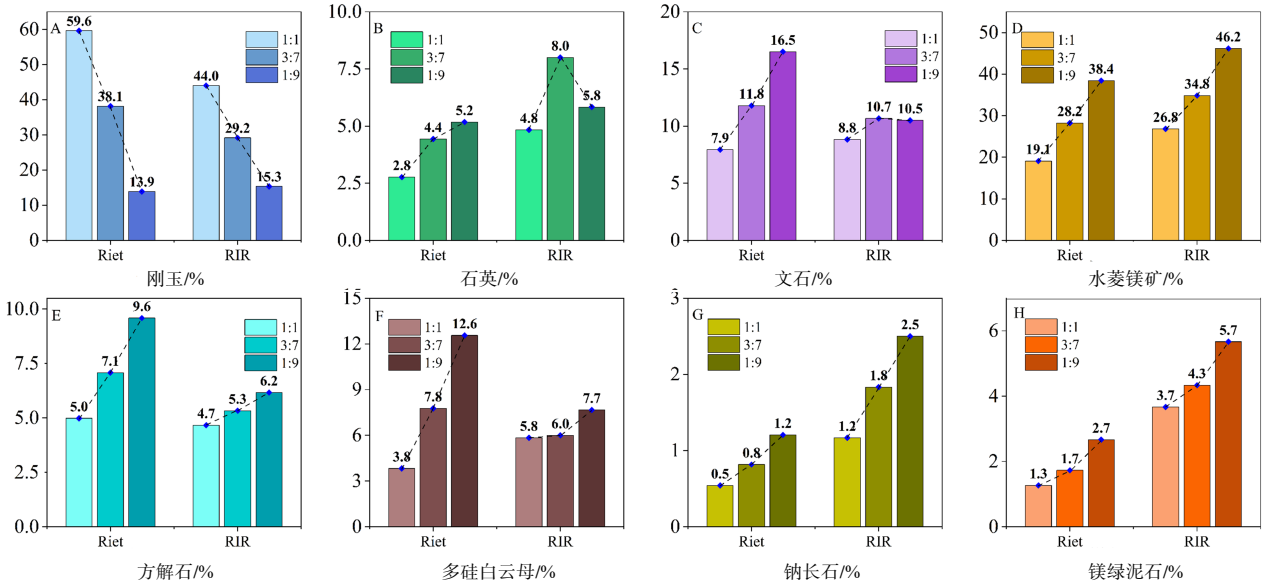


图6　两种定量方法的各矿物含量对比(A为刚玉、B为石英、C为文石、D为水菱镁矿、E为方解石、F为多硅白云母、G为钠长石、H为镁绿泥石)

Fig. 6　Comparison of mineral content between two quantitative methods(A: Corundum, B: Quartz, C: Aragonite, D: Hydromagnesite, E: Calcite, F: Phengite, G: Albite, H: Amesite, Riet: Quantitative results of Rietveld method)

4　结　论

本研究通过系统对比RIR值法和Rietveld全谱拟合法在复杂湖泊沉积物矿物定量分析中的应用效果,揭示了两种方法在处理多相矿物体系时的优势与局限性。首先,Rietveld全谱拟合法在处理复杂多相矿物体系时表现出显著的技术优势。该方法在不同比例混合样品的矿物定量分析中具有很好的分析精度。对于含量大于20%的主量相,其RSD普遍低于3%;对于含量介于5%~20%的次量相,RSD值控

制在5%～10%范围内；即使对于含量低于5%的微量相，其定量结果的可靠性也明显优于传统RIR值法。这种高精度的定量结果，源于Rietveld法独特的全谱拟合算法，通过考虑完整的衍射图谱信息和精确的晶体结构参数，有效克服了优势相干扰和峰重叠等技术难题。其次，通过内标物质刚玉的系统添加实验，证实了Rietveld法在处理非均质样品时具有良好的适应性。在1∶1、3∶7和1∶9三种混合比例条件下，各矿物相含量与混合比例呈现出显著的线性相关性（$R^2 > 0.95$），表明该方法能够准确反映样品组分的实际变化。特别是通过非晶含量计算，获得了原始沉积物样品中32.19%、30.51%和31.01%的非晶态物质含量，这些数值的高度一致性（RSD < 3%）进一步验证了方法的可靠性。

相比之下，RIR值法在复杂多相体系的定量分析中表现出明显的局限性。当内标物质（刚玉）添加量为50%和30%时，定量结果出现显著波动，相对偏差超出SY/T 5163-2018标准规定的允许范围。仅在刚玉添加量降至10%时，其定量结果才与Rietveld法趋于一致。这是因为RIR法过度依赖单个衍射峰强度比值，易受样品基质效应、优势相干扰和衍射峰偏移的影响。此外，RIR法无法有效处理非晶质组分的影响，这在研究复杂天然样品时将严重限制定量结果的准确性。

参考文献

[1] 金章东. 湖泊沉积物的矿物组成、成因、环境指示及研究进展[J]. 地球科学与环境学报，2011，33(1)：34-44+77.

[2] 陈浩，周连福. XRD定量相分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用[J]. 盐湖研究，2013，21(4)：60-66.

[3] 马驰，王守敬. 我国矿物含量定量测定的研究进展[J]. 冶金分析，2023，43(6)：47-54.

[4] Margenot A J，Parikh S J，Calderón F J. Improving infrared spectroscopy characterization of soil organic matter with spectral subtractions[J]. Journal of Visualized Experiments，2019(143)：57464.

[5] 蔡萌. 1.6万年以来泸沽湖沉积中碳酸盐和粒度变化及其环境指示意义[D]. 昆明：云南师范大学，2020.

[6] Opitz S，Ramisch A，Mischke S，*et al*. Holocene lake stages and thermokarst dynamics in a discontinuous permafrost affected region，north-eastern Tibetan Plateau[J]. Journal of Asian Earth Sciences，2013，76：85-94.

[7] 张晓楠. 湖泊沉积物记录的西风区末次间冰期以来气候变化[D]. 兰州：兰州大学，2018.

[8] 杨波，刘兴起，王永波. 湖泊沉积物碳酸盐含量的XRD半定量分析[J]. 湖泊科学，2014，26(4)：637-640.

[9] 崔雪莉. 青海湖东北部尕海沉积记录的晚全新世区域气候变化[D]. 兰州：兰州大学，2018.

[10] 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(2)：115-135.

[11] Ufer K，Raven M D. Application of the Rietveld method in the Reynolds Cup Contes[J]. Clays and Clay Minenrals，2017，65(4)：286-297.

[12] 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.

[13] 邓予炜，邓翔，戚明辉，等. XRD-Rietveld全谱拟合法定量土壤矿物可行性研究-以四川盆地常见紫色 土为例[J]. 矿物岩石，2024，44(3)：1-16.

[14] 付伟，彭召，曾祥伟，等. 基于XRD-Rietveld全谱拟合技术定量分析花岗岩风化壳中矿物组成[J]. 光谱学与光谱分析，2018，38(7)：2290-2295.

[15] 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.

[16] Kanbar H J，Tran Le T，Olajos F，*et al*. Tracking mineral and geochemical characteristics of Holocene lake sediments：the case of Hotagen，west-central Sweden[J]. Journal of Soils and Sediments，2021，21(9)：3150-3168.

[17] Menking K M. Decadal to millennial-scale solar forcing of Last Glacial Maximum climate in the Estancia Basin of central New Mexico[J]. Quaternary Research，2015，83(3)：545-554.

[18] Roeser P，Franz S O，Litt T. Aragonite and calcite preservation in sediments from Lake Iznik related to bottom lake oxygenation and water column depth[J]. Sedimentology，2016，63(7)：2253-2277.

[19] Hou X，Gao X，Sun Z，*et al*. Paleoenvironmental changes on the central Tibetan Plateau over the last two millennia inferred from sedimentological proxies and brGDGTs in Bamu Co[J]. Palaeogeography，Palaeoclimatology，Palaeoecology，2023，631：111823.

[20] 王苏民，窦鸿身. 中国湖泊志[M]. 北京：科学出版社，1998.

[21] 陈越，朱弟成，赵志丹，等. 西藏北冈底斯巴木错安山岩的年代学、地球化学及岩石成因[J]. 岩石学报，2010，26(7)：2193-2206.

[22] 叶天竺，黄崇轲，邓志奇. 1∶250万中华人民共和国数字地质图空间数据库[J]. 中国地质，2017，44(S1)：19-24.

[23] 黄继武，李周. 多晶材料X射线衍射：实验原理、方法与应用[M]. 多晶材料X射线衍射：实验原理、方法与应用，2012.

[24] Albinati A，Willis B T M. The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction[J]. Journal of Applied Crystallography，1982，15(4)：361-374.

[25] WIiles D B，YOUNG R A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns[J]. Journal of Applied Crystallography，1981，14(2)：149-151.

[26] 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+449.

[27] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展，2013，33(5)：177-351.

[28] Mccusker L B，Von Dreele R B，Cox D E，*et al*. Rietveld refinement guidelines[J]. Journal of Applied Crystallography，1999，32(1)：36-50.

[29] 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.
[30] 沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法:SY/T 5163-2018[S]. 北京:石油工业出版 社,2018.
[31] Thorpe M T, Hurowitz J A, Dehouck E. Sediment geochemistry and mineralogy from a glacial terrain river system in southwest Iceland[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2019,263:140-166.

Comparative Analysis of Mineral Quantification Methods in Lake Sediments: Application Assessment of Rietveld and RIR Methods

HE Xin[1], YANG Xiaoyi[1], LENG Mingrui[1], ZHA Shunyin[1], NIU Tingyu[1], NIU Haoge[1], ZHANG Hucai[1], ZHANG Xiaonan[1,2*]

(1. *Yunnan Key Laboratory of Ecological Protection and Resource Utilization of River-lake Networks, Institute for Ecological Research and Pollution Control of Plateau Lakes, School of Ecology and Environmental Science, Yunnan University, Kunming*, 650500, *China*; 2. *Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Lanzhou University, Lanzhou*, 730000, *China*)

Abstract: Lake sediments serve as fundamental archives of environmental evolution, preserving detailed mineralogical assemblages that reflect paleoenvironmental conditions. The precise quantitative analysis of sedimentary mineral phases, however, presents significant analytical challenges due to the complex coexistence of crystalline phases and amorphous components, coupled with the intricate peak overlap patterns in multi-phase mineral systems. This study presents a rigorous evaluation of two analytical methodologies - the Reference Intensity Ratio (RIR) method and the Rietveld full-pattern fitting method - using sediments from Lake Bam Co, a closed saline lacustrine basin in central Xizang. The experimental protocol employed high-purity α-Al_2O_3 (corundum) as an internal standard reference material, with three precisely controlled mixing ratios (1∶1, 3∶7, and 1∶9) analyzed via X-ray diffraction (XRD). Quantitative phase analyses were performed using both methods in conjunction with the Crystallography Open Database (COD), while simultaneously developing a systematic approach for amorphous content determination. The results demonstrate the marked superiority of the Rietveld full-pattern fitting method across all concentration ranges. For major mineral phases (> 20wt%), the relative standard deviation (RSD) was consistently below 3%, while minor phases (5wt% ~ 20wt%) exhibited RSDs between 5% ~ 10%. Significantly, even trace phases (< 5wt%) showed substantially improved quantification compared to conventional RIR method. The Rietveld method exhibited exceptional performance with heterogeneous samples, demonstrating robust linear correlations (R^2 > 0.95) between measured and theoretical phase concentrations. In contrast, the RIR method showed considerable limitations, particularly at elevated internal standard concentrations (50wt% and 30wt%), where relative deviations exceeded the acceptance criteria established by SY/T 5163-2018 standards. These limitations are primarily attributed to the method's inherent dependence on single peak intensity ratios, making it particularly susceptible to matrix effects and preferred orientation. A significant advancement of this study was the successful quantification of the amorphous fraction, determined to be (31 ± 1) wt.% in the original sediment samples, with exceptional reproducibility across all mixing ratios (RSD < 3%), further validating the robustness of the Rietveld method. This study not only systematically evaluated the applicability of two quantitative methods, but also, for the first time, achieved the co-quantification of crystalline minerals and amorphous components in the analysis of complex lake sediments. The results of the study are of significant importance and application value for improving the quantitative analysis methods of minerals in lake sediments and enhancing the accuracy of environmental reconstruction.

Key words: Reference intensity ratio (RIR); Rietveld full-pattern fitting; X-ray diffraction (XRD); Mineral phase analysis; Amorphous phase quantification