

XRD 定量相分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用

陈 浩,周连福

(南京大学 地理与海洋科学学院 江苏 南京 210023)

摘 要: 定量 XRD 方法经历了提出、发展与完善、融合与推广 3 个阶段,形成标样法和无标法两类方法。其中一些被应用到湖泊沉积上以挖掘矿物定量信息;而湖积物的复杂性又使得其存在误差大、耗时、费力等缺陷,也出现了各种改进方法,与其它手段整合似乎成为必然。但定量 XRD 方法在湖泊沉积与环境演化上的应用价值很大,极具发展空间。

关键词: 湖泊沉积; XRD; 定量; 沉积矿物学; 环境演化

中图分类号: 595

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0060-07

1 引 言

X 射线衍射(XRD)属于晶体学分析手段,可进行物相分析、晶体结构分析、晶粒度和晶体定向测定以及宏观应力分析,但它最重要的是物相分析,包括物相鉴定和定量相分析。随着该技术数据处理的计算机化,它在材料、物理、化工、地球科学等领域受到重视,且在应用上有个逐步推进的过程并呈现梯次性。最早在晶体学和材料学上推行,后来扩展到化工、地质、地理等领域,但技术源头仍是物理学与晶体学。现在 XRD 定量分析方法(q -XRD)已被广泛应用于材料科学与工程研究中。该技术 20 世纪 80 年代以来被大量应用到我国海洋研究中,通过分析沉积物的 XRD 图谱来了解它的矿物组合与含量变化,大致反映物质的来源、运移、沉积环境等^[1]。在湖泊沉积研究中的应用可能晚些,文献显示 20 世纪 90 年代这方面应用才多起来,但发展很快。

XRD 测试样品以粉末为主,称之为“粉晶 X 射线物相分析”^[2]或“粉末衍射”。关于 XRD 技术的总结大致分为两类,一类是对 XRD 技术

发展的总体回顾,一类是该技术在某个领域的应用总结。前者以我国来看,20 世纪 80 年代一些专著出版,如《粉晶 X 射线物相分析》(1980)、《晶体 X 射线衍射学基础》(1988),系统介绍了 XRD 理论与应用,对我国该领域教学和研究具有启蒙意义;而国外《Powder Diffraction》(1996)做了很全面的总结,介绍了当时的进展和对未来的预测^[3];本世纪 XRD 应用更加广泛,杨新萍(2007)总结了 5 个主要应用方面,并介绍了在薄膜材料等方面的进展。后者如俞旭和江超华(1984)以专著形式对 XRD 在海洋沉积研究上的应用做了系统的报道^[4],而赵全基(1985)主要对分析海洋沉积物的 XRD 具体方法上进行总结^[1];也有专门介绍一种 XRD 方法的应用,如全谱拟合法在无机材料研究上的应用^[5]。XRD 技术在矿物岩石学上的应用也很好,出现了结晶过程、矿物表面物相研究等新领域^[6]。这些总结对所在领域的发展无疑起到承前启后的作用。以上看作是 XRD 方法发展与应用的综述史。在湖泊沉积研究上,该方法被用来研究湖积物的矿物成分与含量等,在最近 20 年逐渐成为常用手段之一。因此,对其在湖泊沉积研究中的应用做些回顾十

收稿日期: 2013-05-29; 修回日期: 2013-08-05

作者简介: 陈 浩(1988-),男,硕士研究生,主要研究方向为湖泊沉积矿物。Email: chen hao_cool@sina.com。

分必要。由于物相鉴定方面与矿物岩石学、海洋沉积学上类似,可参考已有文献,但定量分析方法似乎未被做过专门的应用总结,对于沉积物分析来说,这恰恰十分重要。本文尝试从更具体的 XRD 定量分析方法的发展脉络及其在湖泊沉积物分析上的应用做些回顾。

2 XRD 定量分析方法

2.1 XRD 定量分析原理

X 射线在结晶矿物中发生衍射需满足布拉格公式($2d \sin \theta = \lambda$),所得图谱由若干条不同位置(2θ)、不同高度(强度)的峰组成,是物相的身份证,主要由物相的晶体结构决定并为晶体特有。对待测样品进行定量相分析是指确定样品中各物相的相对含量(%)。粉末 XRD 定量原理是衍射强度(I_i)与物相重量分数(x_i)呈正相关,某物相含量越高,参与衍射的晶粒越多, I_i 越大,图谱上峰越高。但由于样品存在基体效应^[2,4], I_i 并不正比于 x_i ,而是质量吸收系数(μ^*)和 x_i 的函数;又因 μ^* 常随着各物相含量比例而变化,即使令 x_i 保持不变, I_i 也会随 μ^* 变化^[7]。这是半定量分析的基本依据。而定量更准确的 Rietveld 精修法则从物相晶体结构出发,将基于模型计算的强度数据以一定的峰形函数与实验数据进行最小二乘方法拟合,并不断调整峰形参数和结构参数,直至两者的差别最小^[5]。

2.2 XRD 定量分析方法的发展历程

1) 初步提出阶段 20 世纪 40 年代末至 60 年代末。基于内标物的半定量法由 Alexander 和 Klug 于 1948 年提出^[8],称为内标法;晶体结构精修的方法由 Rietveld^[9]于 1967 ~ 1969 年提出,后被用于粉末衍射数据定量分析,称为 Rietveld 精修法。这两种不同原理的定量方法的提出拉开了 XRD 定量分析技术的序幕。然而,内标法要配制若干试样,要各掺入一些标物,并绘制定标曲线,以消除基体效应,十分繁琐。此时 Rietveld 法只是中子粉末衍射,尚不是 XRD 方法。

2) 发展完善阶段 20 世纪 70 年代到 90 年代。20 世纪 70 年代该领域重要进展之一是 Chung(1974)在改进内标法的基础上给出基体清洗法^[10],引入清洗剂和比强度 K 。它可用于任何多相混合物(含非晶相)的物相定量分析,可估计非晶态物比例,但需要提前测定 K 值^[2]。Chung 同时提出绝热理论,用某一相作为参考物,从二元相扩展到含 n 相的混合物,形成“绝热”法;由于要另外测定 K 值,故也称外标法^[7]。之后研究者针对上述方法在细节上做了诸多改进。第二个进展是 RIR 值(参比强度或 K 值)不断被发布,均以刚玉为标物。1978 年国际粉晶衍射数据中心(ICDD)发表的 PDF 卡片上开始附加 RIR 值,这为各领域应用提供了极大的方便。20 世纪 80 年代出现增量法^[11],是对内标法的另一发展,需对某一相数次增量并绘制关系曲线,有标物,但没有比强度;尽管后来被多次改进而使计算简化,也扩展到含非晶相的样品上,不过在样品很多时仍耗时费力,损耗纯物质。

第三个进展是 Zevin(1977)提出无标样法^[12](联立方程法),使 XRD 定量技术进入无标样时代;但该方法条件苛刻,又可能遇到病态方程,难以应用。后来出现允许缺相或多余相的通用无标样法,以及各种联立方程的解法^[13],但计算量庞大。不久,另一种基于 Rietveld 原理的无标样法被发展,它使用粉末 XRD 全谱衍射图形成全谱拟合法^[14],可更好地确定背景及有效地处理各重叠峰,在无机材料研究中被迅速应用^[5]。该方法适用于物相比较少且已知的混合物,要求不含非晶相,缺点是引入大量拟合参数,推广的局限性较大。赵云杰(1993)以粉末衍射强度与样品堆积密度的关系为基础,提出基于紧密度的直接定量法,可能适合批量样品的分析,其缺点是先测纯态物相的 I_i 和 μ^* 。

3) 融合推广阶段 20 世纪末以来,除了继续改进外,XRD 定量方法迅速开始计算机化、模型化、联合化。熊飞等(2005)在特定坡缕石的定量分析中对内标法做了改进^[15],但若能建立可靠的矿物内标方程数据库,程序化操作,应用会更广。Srodoń 等(2001)在粘土样品定量

分析中用 ZnO 取代刚玉,用矿物强度因子 MIF 区别于 RIR 值并给出新的物相定量公式^[16]。据此方法,一套称作 RockJock 的软件被 Eberl (2003) 介绍,误差在 1% 或 2% 以内;各物相的积分强度则用拟合方法来计算,使用 Microsoft Excel 的 Solver 选项完成^[17];该程序最新版本叫 SedUnMix,一般会分区(non-clay 和 clay)进行。新近研究则使用 Grams/AI(7.01) 的电脑程序来完成拟合(Dudek 2012)。近年,针对特定矿物的 XRD 拟合模型、结构模型被提出,同时 Rietveld 法的流行促使更复杂的程序被开发。一种对结晶花岗岩的 Topas Rietveld XRD 方法被发展^[18],并在水泥材料研究上得到验证,所用软件为 Bruker AXS 开发的 Topas 4.2^[19];该方法也被用于海洋沉积物铁氧化物的定量分析^[20]。而对硅酸三钙水合物的测定上,一种 G-factor 方法被发展,它综合了 Rietveld 分析,又有专门的定量公式^[21] 适合少量样品分析。

为了提高准确性,XRD 定量方法与其它方法的联合已成趋势。X 射线荧光光谱分析(XRF)属于元素分析技术,但通过化学式关系可向矿物半定量上延伸;电子探针微区分析(EPMA)可以探测矿物内部化合物并给出其相对含量,进而转化为矿物含量。目前有半定量 XRF 与 XRD 联合、基于 XRF 和 EPMA 的元素—矿物转化法,也有 Rietveld XRD 定量以及传统 XRD 定量法,对比发现传统 XRD 定量法准确性最低^[22]。XRF、EPMA 及 FTIR(红外吸收光谱)等也可用来检验 XRD 定量结果,以降低实验误差,提高准确性。

随着 XRD 定量技术的成熟和拓展,它的应用愈加广泛。例如微区 XRD(μ -XRD) 被作为研究微米级矿物信息的重要手段,已在地质学中应用,与 EPMA 等手段结合时鉴定结果更加可靠。最近,微观化研究趋势显著,如 Romero-Pastor 等(2011) 将其跟拉曼光谱仪结合定量分析了历史画作的微形貌;Valentini 等(2011) 基于 XRD 显微照相技术(XRD-CT) 实现对水泥微结构的三维定量重建。各领域尽管研究目的不同,但都是分析材料中的矿物成分,因此可相互借鉴并促进技术推广。

2.3 XRD 定量分析方法的分类

基于不同的原理,它有标样法和无标样法,前者包括内标法、基体清洗法(K 值法)、绝热法(RIR 值法)、增量法;后者有理论参数计算法、联立方程法、全谱拟合法等^[13]。其中,基体清洗法因其强调比强度(强度因子^[4]),也叫比强度法, K 值是它和绝热法的核心参数。从精度大小和发展历程看,标样定量法和部分无标样法属于常规 XRD 定量方法,依据半定量原理,依赖粉末衍射强度来计算各物相的含量;但一般被认为操作繁琐,存在 K 值选取或计算复杂等问题。全谱拟合法作为较新的无标样定量法,在材料学和无机化学上应用很多;其它如理论参数法和吸收—衍射直接法,因为参数测量很麻烦、误差大,尚不适合推广应用。除了常规 q -XRD 与其它技术联合而改进外,一些新的定量法基本属于无标样法,如借助于 Matlab 软件使用迭代搜索算法来计算^[23],被认为可批量化定量分析多物相样品。

3 XRD 定量分析方法在湖泊沉积研究中的应用

3.1 湖泊沉积研究中 XRD 定量方法应用现状

湖积物具有沉积记录信息量大、沉积连续性好、时间分辨率高和地理覆盖面广等优点^[24],其矿物信息被作为揭示湖盆环境演化的重要指标之一;但因其物源的复杂性使得样品成分复杂、物相含量相差悬殊且样品之间的差异显著,在很多情况下是晶态相和非晶态相的混合物,因而找到一种合适的 XRD 定量分析方法很难,但这不妨碍它在湖泊沉积学上的应用价值。其矿物一般分为碎屑物(外源性)、内生性矿物(于湖水水体)、自生型矿物(沉积成岩或于孔隙水中二次矿物),大量古环境信息就被赋存其中^[25]。各类型中主要代表矿物基本都可以通过 XRD 检测出来并做定量计算。事实上,XRD 技术作为矿物学分析手段已经在湖泊沉积研究中得到很好的体现^[25-29]。总结 XRD 技术在湖泊研究上的主要应用如图 1。

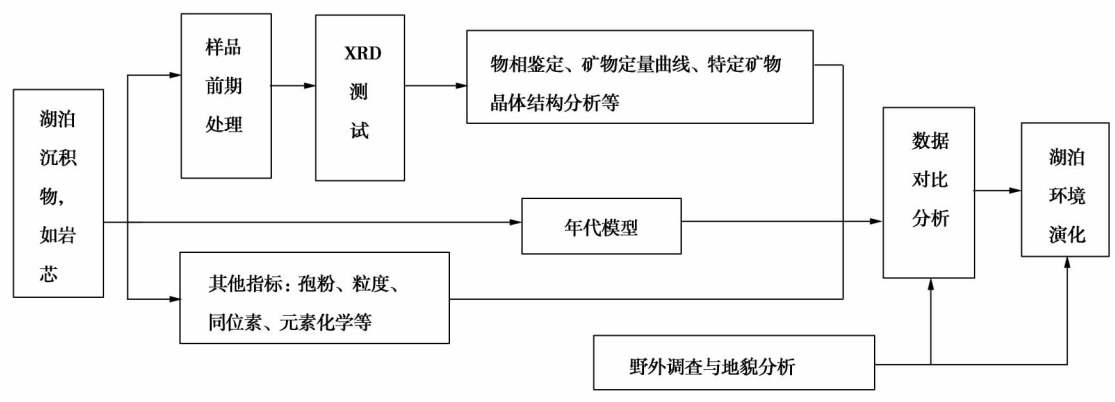


图1 XRD 技术在湖泊研究上的主要应用

Fig. 1 Main application of XRD methods in lacustrine research

目前应用的 XRD 定量方法以半定量为主, 因此衍射峰强度的计算十分重要。现在主要有两种计算方法, 差别较大, 对准确性的影响也不一样。1) 峰高强度, 衍射花样上扣除背景值后某一峰的高度作为对应物相的衍射强度, 又以衍射最强的峰为特征峰(如石英的特征峰为 $d=3.34$) 将该峰高度值(Height)代入各种半定量公式中。直接强度比法中, 常使用单一特征峰高度进行定量计算, 如设某样品含物相 X 、 Y 、 Z , 找出各自最强衍射线作为其特征峰, 高度各为 H_x 、 H_y 、 H_z , 则物相 X 含量表达式如下,

$$W_x = H_x / (H_x + H_y + H_z) \times 100\% \quad (1)$$

此法简单方便, 但具体衍射峰的高度受实验条件影响很大, 不确定性大, 一般用于分析沉积物矿物含量的一般趋势。因此, 对强度的精

度要求不高时, 可采用峰高强度^[2]。2) 积分强度, 一条衍射线总有相当的宽度, 这使得峰面积可被计算出来。某物相的总强度即其整个衍射图谱在背景线以上部分的面积, 而某一峰是以该峰在背景线以上的面积作为其积分强度, 如图 2。

若要求强度尽可能精确, 还可将主要峰(如三强线)的峰面积求和作为某物相的衍射强度。据此, 可对公式(1)改进, 用特征峰面积 A 代替峰高 H , 即为峰面积法。实际上, 同一混合物中两物相各自特征峰积分强度之比正比于两者质量分数之比。此外, 匹配强度被提出以替代单个峰强度(储刚 2004), 进而定量计算。

通过定量 XRD 方法得出沉积物矿物的含量曲线, 再结合不同矿物组合可反映环境变化。

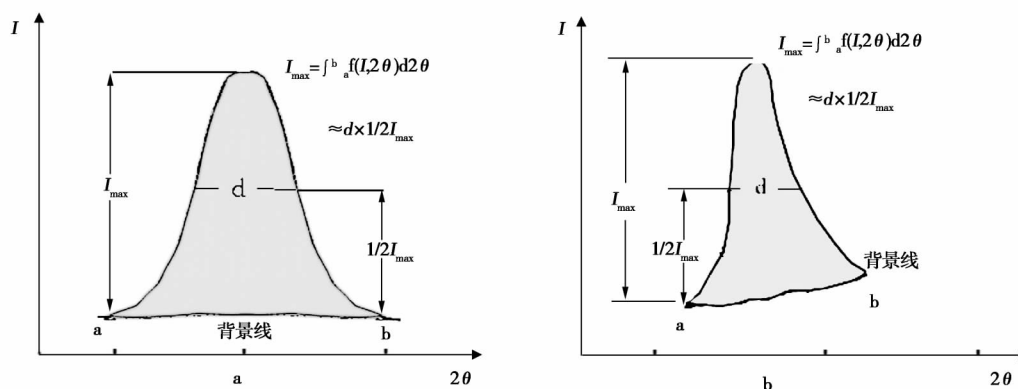
图2 单个峰的积分强度计算(改绘; 左为对称峰, 右为非对称峰)^[2]

Fig. 2 The integral intensity calculation of single peak under symmetrical (a) and unsymmetrical (b) situations

在湖泊研究中,某些自生矿物对区域气候及湖泊水化学条件的改变非常敏感,具有相当高的环境辨识灵敏度和精度^[30],如自生碳酸盐矿物含量的高低被认为间接地反映气候干湿变化,因此对湖积物特定矿物的 XRD 定量分析越来越普遍。刘兴起等(2003)用基体清洗法定量分析了青海湖的自生碳酸盐^[31],主要通过文石、方解石和白云石的含量变化揭示气候的变化,一般高含量对应暖湿气候,低含量对应冷干气候。上述半定量方法因为添加清洗剂而被认为使衍射线复杂化,实际上在湖积物中石英或方解石较为普遍,而且性质稳定,可选为内标物,再用绝热法经典公式(或叫外标方程^[4]),

$$x_i = \left(\frac{K_c^i}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_c^i} \right)^{-1} \quad (2)$$

吉磊等(1994)分析呼伦湖表层沉积物的矿物类型及含量时^[26]所用特征峰强度因子法即为该方法,以石英为内标。 K 值可按基体清洗法测定,所有检出矿物的重量分数须满足 $\sum x_i = 1$ 。有时为了方便, K 值可通过 RIR 值来求得,即假设样品含有 A、B、C 等相,通过 PDF 卡片查寻它们相应的 RIR 值,然后以 C 相为内标,计算各相的新 K 值(黄继武 2010),

$$K_C^A = \frac{K_A}{K_C}, K_C^B = \frac{K_B}{K_C}, K_C^C = \frac{K_C}{K_C} = 1, \dots \quad (3)$$

然后按公式(2)计算,此即 RIR 法。该方法在分析青海哈拉湖岩芯 H7 和 H11 的碳酸盐时被使用。Wagner 和 Wünnemann(2013)发现在深度 180~260 cm 处高镁方解石和白云石含量剧增,结合扫描电镜(SEM),分析认为可能与当时的地震有关^[32]。

一些分析软件已具备 RIR 定量分析功能,但有 RIR 值的 PDF 卡片并不多,若 PDF 没有相应的 K 值,或者要求更准确的数据,则要由实验测定;而且 K 值的选择会给计算结果带来很大的影响^[23],误差较大。房俊卓等(2010)做了不同方法的对比研究,证明获得较准确的 K 值是绝热法的关键。此外,它还要求混合物由全部已知的结晶相组成,否则公式(2)不成立^[2]。这些使得研究者不得不谨慎使用。

有时只要求反映沉积物中矿物含量大致变

化趋势,研究者会采用最简单的特征峰强度之比法^[28],如公式(1)。对特定矿物的定量分析时会采用多种手段,如用烧失量法、洗失量法或库伦法可获得总碳酸盐含量,再据 q-XRD 结果得出各碳酸盐矿物的绝对百分比。也可对各矿物进行分类,如碎屑矿物、碳酸盐矿物、蒸发岩类等,进而算出各类百分比再进行环境意义上的探讨^[28,32]。

总体而言,沉积物的矿物分析内容很多,正如图 1 所示,基于 XRD 定量技术所获取的矿物含量信息只是一个方面。XRD 方法被大量用来做矿物鉴定尤其是特殊矿物的发现,例如胡守云等(2002)结合 SEM 对若尔盖盆地钻孔岩芯进行分析,最终确定胶黄铁矿的存在^[27];西藏纳木错单水方解石的发现被作为冷气候事件的指示,结合其含量曲线及 Sr/Ca 等,可分析它出现前后的环境变化^[33]。正因如此,沉积矿物学被提出以概括矿物研究在沉积学上的作用;在湖泊沉积研究上,它被归结为湖泊矿物学(lacustrine mineralogy)。

3.2 XRD 定量方法在湖泊沉积研究应用中存在的问题

湖泊沉积矿物学分析是 XRD 众多应用领域中的一个,也是比较新的一个。因为湖积物是典型的复杂混合物,受地质、水文、气候等影响大,使得 XRD 分析复杂、耗时、费力,而且并不能提供矿物构造等参数^[25];衍射线与物相含量的非线性关系和特定矿物量多少导致 q-XRD 方法不能准确反映实际,非晶形物也无法鉴定,需要其它手段。总体来看,XRD 技术的应用仍以定性分析为主,做物相鉴定或做结晶度等方面的分析,q-XRD 方法作为补充以挖掘矿物的定量信息。就各应用领域看,沉积矿物学上应用的 q-XRD 方法种类不多,以常规 XRD 定量方法(如 K 值法和绝热法)常见,可能也受制于方法本身,如全谱拟合法适用于样品中矿相不多的定量计算。也可能因为在湖泊研究中,基于 XRD 方法获取的矿物信息被看作跟元素化学、孢粉、有机碳等平行的指标,并不是不可或缺的手段。与 XRF 相比,矿物比率运用也不多,常见有伊利石/蒙脱石、石英/方解石等;

当某一深度出现缺值,又须变通。

4 展 望

目前,湖泊沉积研究正着力于环境指标的综合运用与定量化,以及改善湖泊沉积与环境演变代用指标的解释,并力求实现整体一致^[34]。XRD 是分析湖泊矿物最有效的方法^[25],与新兴的光学矿物学、地球化学等结合会相得益彰。XRD 具有很多优势,定量分析功能不容忽视。对湖积物而言,它要求快捷简单的 q -XRD 方法,尤其处理上百个样品时研究者希望避免繁琐的计算,故改进也不断。基于麦夸特算法的 XRD 定量计算被证实是一种有效的方法,它使用物相衍射谱上的“三强线”^[23]。也可试将 XRD 与 XRF 联合,以及结合 EPMA 或 Rietveld XRD 定量法,以降低系统误差,提高定量的准确性。这些已在其它领域内得到证实^[18-22]。除了尝试新方法外,拓展新研究方向也很必要。进行矿物表面与微结构研究可拓宽湖泊沉积矿物定量分析的应用方向,可反映矿物间的交代作用; q -XRD 也被用来做物源鉴定,混合物中源区物质的比例可用 Se-dUnMix 程序计算(Andrews 和 Eberl 2012);由于石英/斜长石(Q/P)可反映不同的景观与土壤化学侵蚀^[35],似乎可被借用来研究流域物源区的侵蚀状况。总之,作为矿物与晶体学研究的重要手段,相信粉末 XRD 技术会在湖泊沉积研究上发挥更重要的作用,前景广阔。

参考文献:

- [1] 赵全基. X 射线晶体学在海洋沉积物研究中的应用[J]. 海洋通报, 1985, 4(6): 67-68.
- [2] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析[M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [3] Langford J I, Louër D. Powder Diffraction[J]. Reports on progress in physics, 1996, 59: 131-234.
- [4] 俞旭, 江超华. 现代海洋沉积矿物及其 X 射线衍射研究[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [5] 刘红超, 郭常霖. X 射线多晶衍射全谱图拟舍方法在无机材料研究中的应用[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3): 407-412.
- [6] 廖立兵, 李国武, 蔡元峰等. 粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的应用[J]. 物理, 2007: 460-464.
- [7] 沈守文. X 射线衍射全岩分析和地层微粒分析[J]. 西南石油学院学报, 1990, 12(1): 29-35.
- [8] Alexander L, Klug H P. Basic Aspects of X-ray Absorption In Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures[J]. Analytical Chemistry, 1948, 20(10): 886-888.
- [9] Rietveld H M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. Journal of Applied Crystallography, 1969, 2: 65-71.
- [10] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis [J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, 7: 519-525.
- [11] Popovic S, Grzeta-Plenkovic B. The doping method in quantitative X-ray diffraction phase analysis. Addendum [J]. Journal of Applied Crystallography, 1983, 16(5): 505-507.
- [12] Zevin L S. A method of quantitative phase analysis without standards [J]. Journal of Applied Crystallography, 1977, 10: 147-150.
- [13] 郭常霖. 多晶材料 X 射线衍射无标样定量方法[J]. 无机材料学报, 1996, 11(1): 1-7.
- [14] Werner P E, Salomé S, Malmros G et al. Quantitative analysis of multicomponent powders by full-profile refinement of Guinier-Hägg X-ray film data [J]. Journal of Applied Crystallography, 1979, 12: 107-109.
- [15] 熊飞, 尹琳, 蔡元峰等. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 453-458.
- [16] Srodoń J, Drits V A, McLarty D K. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations [J]. Clays and Clay Minerals, 2001, 49(6): 514-528.
- [17] Eberl D D. User guide to RockJock—a program for determining quantitative mineralogy from X-ray diffraction data [R]. U. S. Geological Survey Open-File Report of 03-78, 2003: 40.
- [18] Hestnes K H, Sørensen B E. Quantitative mineral characterization of granitic pegmatite using TOPAS rietveld XRD refinement [C]//Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), 2011: 335-341.
- [19] Jansen D, Goetz-Neunhoffer F, Lothenbach et al. The early hydration of ordinary portland cement (OPC): an approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 134-138.
- [20] Li X, Hu X, Ca Y F et al. Quantitative analysis of iron oxide concentrations within Aptian-Albian cyclicoceanic red beds in ODP Hole 1049C, North Atlantic [J]. Sedimentary Geology, 2011, 235(1-2): 91-99.
- [21] Jansen D, Bergold S T, Goetz-Neunhoffer F et al. The hy-

- dration of alite: a time-resolved quantitative X-ray diffraction approach using the G-factor method compared with heat release [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44: 895 – 901.
- [22] Hestnes K H, Sørensen 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.
- [23] 曾蒙秀, 宋友桂. 麦夸特算法在 X 射线衍射物相定量分析中的应用 [J]. *地球科学 – 中国地质大学学报* 2013, 38(2): 431 – 439.
- [24] 王君波, 朱立平. 青藏高原湖泊沉积与环境演变研究: 现状与展望 [J]. *地理科学进展* 2005, 24(5): 1 – 12.
- [25] Last W M. Mineralogical analysis of lake sediments [J]. *Physical and Geochemical Methods* 2002, 2(2): 143 – 177.
- [26] 吉磊, 夏威岚, 项亮, 等. 内蒙古呼伦湖表层沉积物的矿物组成和沉积速率 [J]. *湖泊科学*, 1994, 6(3): 227 – 231.
- [27] 胡守云, Appel E, Hoffmann V, 等. 湖泊沉积物中胶黄铁矿的鉴定及其磁学意义 [J]. *中国科学 (D 辑)* 2002, 32(3): 234 – 238.
- [28] 张西营, 马海州, 韩凤清, 等. 德令哈盆地尕斯库勒湖 DG03 孔岩芯矿物组合与古环境变化 [J]. *沉积学报* 2007, 25(5): 767 – 772.
- [29] Fagel N, Boësx. Clay-mineral record in Lake Baikal sediments: The Holocene and Late Glacial transition [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2008, 259: 230 – 243.
- [30] 刘钰, 徐方建, 张建魁. 中国过去 2000 年来气候变化研究方法回顾与展望 [OL]. [2011 – 12 – 20]. <http://www.paper.edu.cn>.
- [31] 刘兴起, 沈吉, 王苏民, 等. 16 ka 以来青海湖湖相自生碳酸盐沉积记录的古气候 [J]. *高校地质学报* 2003, 9(1): 38 – 45.
- [32] Wagner J, Wünnemann B. 湖泊碳酸盐沉积记录 [R] // 青藏高原北部哈拉湖盆地晚第四纪地貌演化与沉积过程相互关系研究: 国家自然科学基金资助项目结题报告, 2013: 25 – 31.
- [33] 李明慧, 康世昌, 朱立平, 等. 西藏纳木错沉积物单水方解石出现前后的环境变化 [J]. *第四纪研究* 2008, 28(4): 601 – 607.
- [34] 成艾颖, 余俊清, 张丽莎, 等. XRF 岩芯扫描分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用 [J]. *盐湖研究* 2010, 18(2): 7 – 13.
- [35] Lybrand R, Rasmussen C, Jardine A, *et al.* The effects of climate and landscape position on chemical denudation and mineral transformation in the Santa Catalina mountain critical zone observatory [J]. *Applied Geochemistry* 2011, 26(5): S80 – S84.

Q-XRD Phase Analysis Methods and Application in Lacustrine Deposit Research

CHEN Hao, ZHOU Lian-fu

(College of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Q-XRD methods have passed three stages (proposing, improvement, merging and spreading), divided into standard methods and standardless methods. Some are applied to lacustrine mineralogy for quantitative data, with drawbacks such as big error, time-consuming, and labor intensive due to complexity of materials. So various improvements are tried and blending with other techniques is a trend. But q-XRD is valuable and continued to perfect in lacustrine mineralogy and environmental evolution.

Key words: Lacustrine deposit; XRD; Quantitative; Lacustrine mineralogy; Environmental evolution