

陈爱清, 何宏平, 谭伟, 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 Ai - qing, HE Hong - ping, TAN Wei, et al. Composition and Content of Fluorophlogopite Polytypes by X - ray Diffraction with Rotation - spraying Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 504 - 511.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202101250014】

## X射线衍射旋转撒样法分析氟金云母多型组成与含量

陈爱清<sup>1</sup>, 何宏平<sup>2,3\*</sup>, 谭伟<sup>2</sup>, 杨宜坪<sup>2,3</sup>, 陶奇<sup>2</sup>

(1. 三峡大学分析测试中心, 湖北 宜昌 443002;

2. 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;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 合成氟金云母多型种类与含量对云母的物理化学性质具有重要的影响。然而在X射线粉晶衍射(XRD)制样过程中云母00 $l$ 基面极易产生择优取向, 严重制约了云母多型组成和含量的分析。传统撒样法可促使晶体取向随机分布, 但制备的试样表面不够平坦。本文对传统撒样法进行改进, 在撒样过程中使样品架均匀旋转, 从而获得表面平坦的试样。XRD测试结果表明, 旋转撒样法取向指数( $OI = I_{001}/I_{060}$ )为3.9, 与无择优取向的理论值4.5接近, 明显优于正压法和侧装法( $OI$ 值分别为38.7和18.1), 表明旋转撒样法能够显著减弱云母择优取向。这主要是由于旋转撒样法使晶体颗粒之间形成犬牙交错分布, 提高了云母各晶面随机分布概率。Rietveld全图拟合分析显示, 旋转撒样法获得的XRD数据精修效果较好, 计算出本文合成的氟金云母样品中1 $M$ 和2 $M_1$ 多型含量分别为86%和14%, 8个工业合成的氟金云母样品中1 $M$ 和2 $M_1$ 多型含量分别为57%~72%和28%~43%, 并且存在较多的堆垛层错。总之, 旋转撒样法减弱择优取向效果显著, 为研究云母晶体生长、多型成因以及结构与性能之间的关系提供了技术支持。

**关键词:** 择优取向; 旋转撒样法; X射线粉晶衍射; 氟金云母; 多型

**要点:**

(1) 改进了传统XRD撒样法, 减弱择优取向效果明显优于侧装法。

(2) 证实了合成氟金云母主要由1 $M$ 和2 $M_1$ 多型组成。

(3) 发现合成氟金云母存在较多的2 $M_1$ 型, 含量达到28%~43%。

**中图分类号:** P575.5

**文献标识码:** A

合成氟金云母具有绝缘、耐热和耐腐蚀等优异的物理化学性能, 被广泛应用于机电、化工和航空航天等领域<sup>[1-3]</sup>。在云母晶体生长过程中, TOT结构单元层沿 $c$ 轴堆垛时可以产生 $n \times 60^\circ$  ( $0 \leq n \leq 5$ ) 旋转, 从而形成各种多型<sup>[4-5]</sup>。多型与材料的性质紧密相关。例如, 云母多型共存会增加堆垛层错出现几率而降低云母的击穿电压<sup>[6]</sup>。然而, 氟金云母多

型组成还存在争议。前人采用X射线粉晶衍射(XRD)、X射线单晶衍射、透射电子显微镜以及光学显微镜进行分析研究, 发现合成氟金云母属于三八面体矿物, 主要为1 $M$ 型<sup>[7-8]</sup>, 还可能存在极少量的3 $T$ 型、2 $M_1$ 、2 $M_2$ 和2 $O$ 型<sup>[9-10]</sup>。李中和等<sup>[11]</sup>采用X射线粉晶衍射分析获得合成氟金云母主要为3 $T$ 型, 其次为1 $M$ 型。

收稿日期: 2021-01-25; 修回日期: 2021-04-07; 接受日期: 2021-07-02

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)

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。

相对于X射线单晶衍射和透射电子显微镜分析,X射线粉晶衍射不仅可以获得云母多型组成,还可计算出多型含量。然而云母为片状晶体,采用常规的正压法制样时,云母小晶体倾向于平行00 $l$ 基面分布,从而产生强烈的择优取向。为了减弱择优取向,前人作了大量的探索工作,可归纳为三类:①样品经过预处理制备成不规则状或者球状集合体,然后装样测试。如spray drying法,该方法需要特殊设备且过程复杂耗时<sup>[12]</sup>。②填料法。将不会产生衍射的物质与样品混合,易造成样品污染而较少使用。③直接装样测试法。如侧装法和撒样法<sup>[13]</sup>。侧装法简单易操作,目前应用广泛。前人采用侧装法分析页岩中的伊利石,获得伊利石多型种类和含量<sup>[14]</sup>。但对于颗粒较大的片状云母,侧装法效果不理想<sup>[15]</sup>。撒样法制样时,粉体自由撒落,晶体取向随机分布,择优取向弱,该方法的缺点是撒落的粉末颗粒难以达到均匀分布,试样表面凹凸不平<sup>[16]</sup>。

本文尝试对传统撒样法进行改进。将凹槽样品架放置于匀速旋转的托盘上,制样时凹槽各部分可均匀接受撒落的样品,从而获得表面平坦的试样。另外,由于云母多型衍射峰叠加严重,无纯标样,采用传统的绝热法或 $K$ 值法难以进行定量分析。Rietveld全图拟合法是一种高精度、无标样定量方法,目前在材料、地质和化学等领域应用广泛<sup>[17-18]</sup>。因此,本文联合旋转撒样法和Rietveld法对氟金云母多型组成和含量进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备与收集

初始反应物(约40g)按照11.6% SiO<sub>2</sub>(分析纯,阿拉丁试剂有限公司)、32.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析纯,广州化学试剂厂)、30.7% MgO(分析纯,广州化学试剂厂)和25.1% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(分析纯,天津福晨化学试剂厂)进行称量,混匀,加盖密封。坩埚转移至马弗炉中,加热至1450℃保温4h使物料完全熔融。最初以5℃/min降温至1375℃,再以10℃/h降温至1000℃,自然冷却至室温。合成样品为无色透明片状晶体。为了调查清楚工业合成云母多型组成,从中国8个大型氟金云母合成工厂分别购买了样品(编号依次为S1至S8)。样品均为无色透明的片状晶体,大小为几厘米到10厘米。

### 1.2 样品测试与分析

旋转撒样法制样过程:①将样品研磨过200目;②将凹槽样品架放置于缓慢旋转的托盘中;③样品

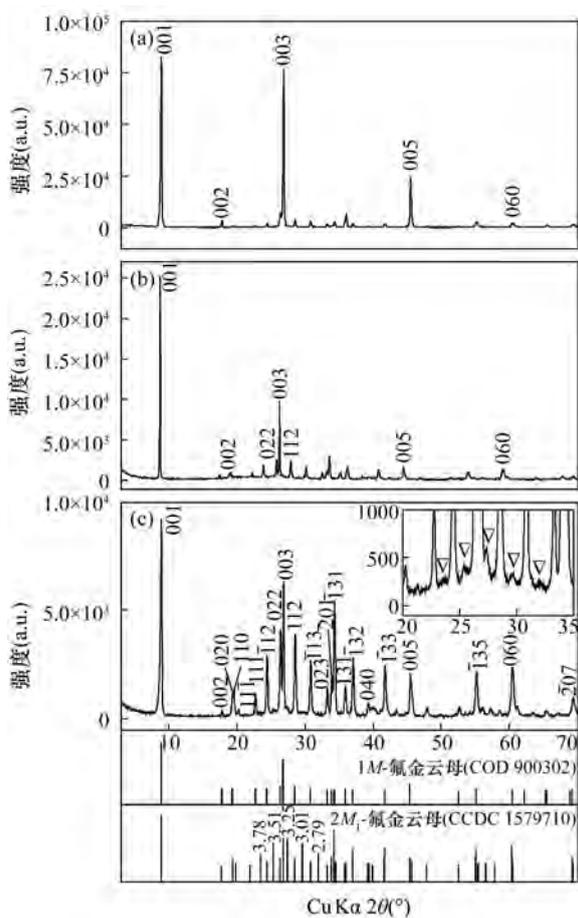
放入200目筛中,振动筛子使样品均匀撒入凹槽中,当试样表面与样品架表面平齐时停止撒样,用刀片刮去撒落于凹槽边缘的粉末。同时,以实验室常用的正压法和侧装法作对比。使用Bruker D8 advance粉晶衍射仪进行XRD测试。Cu K $\alpha$ 射线,Ni滤薄片,管压40kV,管流40mA,扫描范围为3°~70°(2 $\theta$ ),步长0.02°,扫描速度1°/min。Rietveld全图拟合分析采用GSAS软件<sup>[19]</sup>。1M氟金云母晶体结构来源于Crystallography Open Database,编号900302。2M<sub>1</sub>氟金云母晶体结构来源于Cambridge Crystallographic Data Centre,编号CCDC1579710。依次精修背景函数、标度因子、晶胞参数和峰形函数等,最后进行择优取向校正<sup>[20]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 撒样法减弱择优取向分析

正压法和侧装法制样获得的XRD结果显示,氟金云母的001、003和005等00 $l$ 系列基面衍射强度异常高,而非基面衍射峰(如:020、111和112等)的强度则明显偏低(图1中a和b)。旋转撒样法获得XRD结果显示,基面衍射强度明显减弱,非基面衍射峰的强度则相对明显增强(图1c)。层状硅酸盐的择优取向程度常使用取向指数 $OI(OI = I_{001}/I_{060})$ 进行定量描述。实测数据的 $OI$ 值大于理论计算的 $OI$ 值,表明存在择优取,数值越大择优取向程度越大<sup>[21]</sup>。正压法 $OI$ 值为38.7,侧装法 $OI$ 值为18.1,旋转撒样法 $OI$ 值为3.9。根据1M氟金云母理论衍射强度计算的 $OI$ 值为4.5。显然,正压法择优取向最强烈,侧装法次之,旋转撒样法 $OI$ 值与理论值最接近,表明该方法可以明显减弱择优取向。

正压法制样过程中,由于粉末样品受到压力作用形成平整的表面(图2a)。在受压过程中,细小的云母晶片容易平行于试样表面排列,从而促使00 $l$ 基面形成择优取向,这与前人观察到正压法容易使板状柱状晶体产生择优取向的现象一致<sup>[22]</sup>。侧装法制备的试样表面与毛玻璃紧密相贴,因此表面平整(图2b)。为了使样品堆积紧密,需要间断地敦实样品,促使部分云母00 $l$ 晶面沿毛玻璃表面定向排列。前人采用侧装法制备白云母+地开石+石英的三元混合试样时发现白云母颗粒从<2 $\mu$ m增加到2~6.3 $\mu$ m和6.3~20 $\mu$ m,白云母的00 $l$ 择优取向依次增强<sup>[15]</sup>。本文氟金云母样品只过200目筛(<74 $\mu$ m),显然粒径较大,然而将粒径研磨至20 $\mu$ m以下,不仅费时费力,而且长时间研磨还可能



a—正压法；b—侧装法；c—改进撒样法。

图1 合成氟金云母 XRD 图(▽: 2M<sub>1</sub> 氟金云母特征衍射峰)

Fig.1 XRD patterns of the synthetic fluorophlogopite (▽: characteristic reflections of 2M<sub>1</sub>-fluorophlogopite)

产生应力或者出现非晶化<sup>[23]</sup>。因此,对于粒径较大的片状样品,侧装法效果不好。旋转撒样法能够极大地减弱择优取向,主要在于样品自然撒落于样品凹槽中,未受到其他压力作用。显微镜下观察发现



a—正压法；b—侧装法；c—改进撒样法。

图2 XRD 试样表面微形貌图(采用 ZEISS 体式显微镜拍摄)

Fig.2 Surface micromorphologies of XRD samples (Photos were obtained by using ZEISS stereomicroscope)

晶体颗粒之间形成犬牙交错的分布形态,各晶面随机分布概率明显增加(图 2c)。此时,氟金云母的  $d_{001}$  为 1.001nm,与理论值 1.0nm 一致,佐证了旋转撒样法获得的试样表面平整。

## 2.2 氟金云母多型组成和含量分析

根据旋转撒样法获得的 XRD 数据,发现本文合成的氟金云母主要为 1M 型,含少量 2M<sub>1</sub> 型(图 1c)。这与自然界中三八面体云母常见 1M 型、少见 2M<sub>1</sub> 型的现象一致<sup>[24-25]</sup>。1M 与 2M<sub>1</sub> 氟金云母衍射图相似,拥有共同的射峰:  $d_{001} = 1.001\text{nm}$ 、 $d_{002} = 0.499\text{nm}$ 、 $d_{020} = 0.458\text{nm}$ 、 $d_{111} = 0.392\text{nm}$ 、 $d_{-112} = 0.364\text{nm}$ 、 $d_{022} = 0.338\text{nm}$ 、 $d_{003} = 0.334\text{nm}$ 、 $d_{112} = 0.313\text{nm}$ 、 $d_{-113} = 0.290\text{nm}$ 、 $d_{131} = 0.250\text{nm}$ 、 $d_{005} = 0.199\text{nm}$  和  $d_{060} = 0.153\text{nm}$  等(图 1c)。两者的差异性在于 2M<sub>1</sub> 多型在 20°~35° 之间具有 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  $d_{-116} = 0.279\text{nm}$ <sup>[26]</sup>。这 5 个特征衍射峰属于非基面衍射,必须在减弱 00l 择优取向的条件下才能清晰显示。

正压法获得的 XRD 数据由于存在强烈的择优取向,Rietveld 精修结果显示  $R_{wp} = 35.79\%$ ,侧装法精修获得  $R_{wp} = 25.18\%$ ,都明显高于可接受范围 ( $R_{wp} < 15\%$ )<sup>[27]</sup>。在上述两者精修过程中都尝试采用球谐函数和 March-Dollase 模型进行择优取向校正,然而模拟衍射峰强度经常发生急剧变化,软件运行不稳定。这表明 GSAS 可以进行择优取向校正,但难以适用于存在严重择优取向的数据<sup>[28]</sup>。

采用旋转撒样法测试的数据进行 Rietveld 精修获得较好的结果。实测图与计算图吻合,差值曲线基本为一条平直的直线,参数  $R_{wp} = 12.98\%$ ,  $R_p = 8.87\%$ ,  $\chi^2 = 1.325$ (图 3),表明计算强度与实测强度差异小,结果可靠<sup>[29]</sup>。最终获得 1M 和 2M<sub>1</sub> 多型

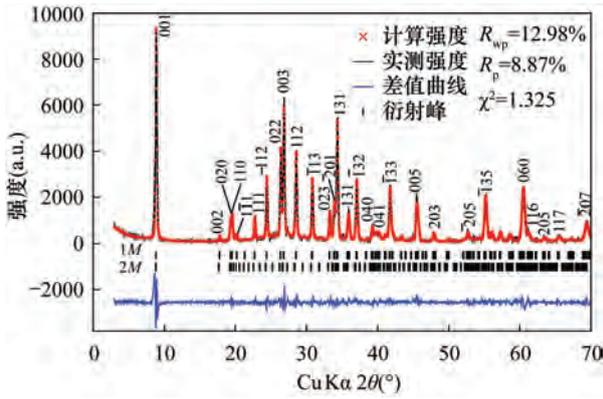


图 3 氟金云母 Rietveld 精修结果  
Fig. 3 Rietveld refinement result of fluorophlogopite

含量分别为 86% 和 14%。

### 2.3 工业合成氟金云母多型分析

8 个工业合成氟金云母样品均采用旋转撒样法进行 XRD 制样, 择优取向  $OI$  值为 2.4 ~ 4.2, 接近  $OI$  理论值 4.5。另外, 衍射图中的基面和非基面衍射都清晰显示, 表明云母  $00l$  择优取向明显减弱 (图 4)。

8 个样品的衍射峰与  $1M$  型氟金云母衍射峰匹配一致, 表明含有  $1M$  多型。然而, 李中和等<sup>[11]</sup> 根据 (003) 处晶面衍射峰强度大于 (001) 处衍射强度, 从而判断工业合成氟金云母中主要为  $3T$  型。由于云母容易产生择优取向, 因此需谨慎采用 (001) 衍射峰强度判断云母多型组成。本文采用撒样法制样, 减弱了择优取向, 因此强度数据可靠, 并且 (001) 衍射峰强度均大于 (003) 衍射峰。前人大量的研究成果以及本文合成的样品也证明了氟金云母主要以  $1M$  多型存在<sup>[8]</sup>。另外, 氟金云母属于三八面体矿物。在自然界中三八面体矿物最常见  $1M$  型, 次为  $2M_1$ ,  $3T$  型则少见报道<sup>[30]</sup>。表明  $3T$  型氟金云母不可能大量形成。图 4 还可以清晰观察到  $2M_1$  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  $d_{-116} = 0.279\text{nm}$ , 表明含有  $2M_1$  多型。Rietveld 全图拟合获得  $1M$  多型含量为 57% ~ 72%,  $2M_1$  多型含量为 28% ~ 43% (表 1)。

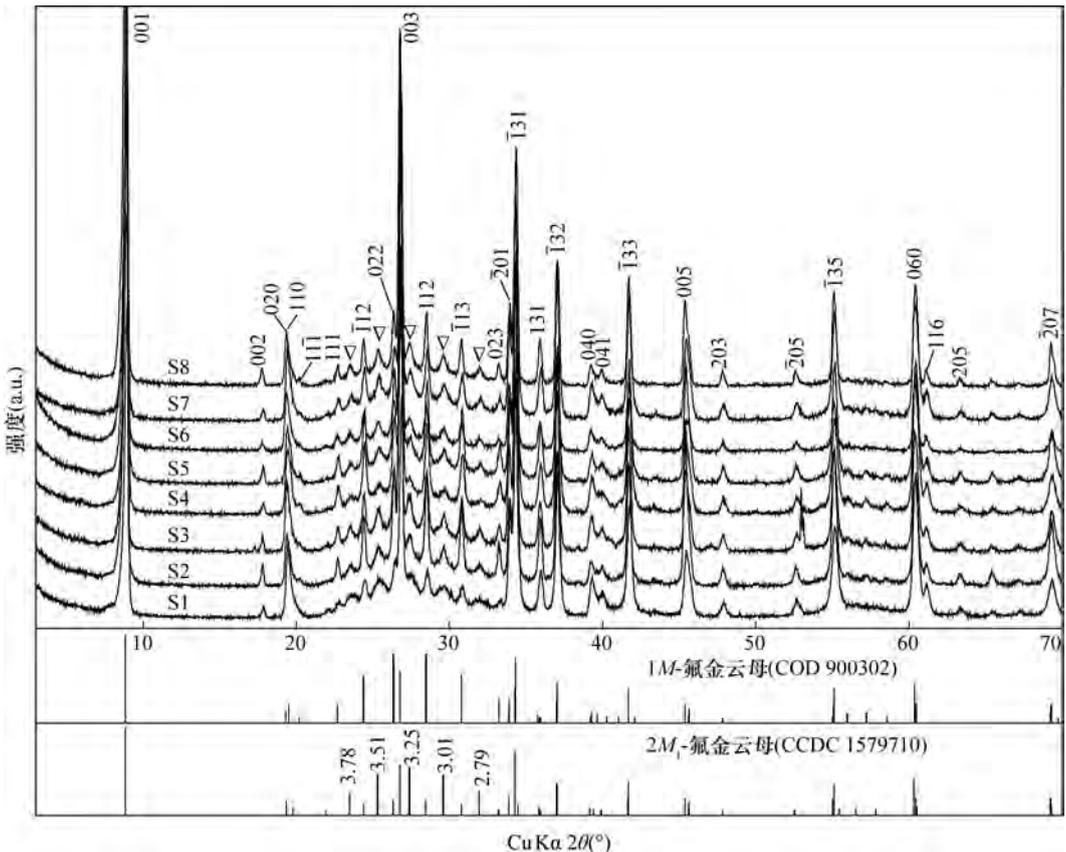


图 4 8 个工业合成氟金云母样品 XRD 图谱 (▽:  $2M_1$  氟金云母特征衍射)

Fig. 4 XRD patterns of eight commercial fluorophlogopite samples (▽: characteristic reflections of  $2M_1$  - fluorophlogopite)

表1 工业合成氟金云母样品1M和2M<sub>1</sub>多型含量Table 1 Content of 1M and 2M<sub>1</sub> fluorophlogopite of commercial samples

样品编号	多型含量(%)	
	1M型	2M <sub>1</sub> 型
S1	68	32
S2	64	36
S3	60	39
S4	72	28
S5	61	39
S6	65	35
S7	57	43
S8	61	39

X射线粉晶衍射数据还可以判定云母晶体TOT堆垛情况。例如,无序堆垛的伊利石在 $19^{\circ} \sim 21^{\circ}$ 之间的(020)、(110)和(11-1)衍射峰变宽化而叠加成一个带拖尾的峰,同时在 $21^{\circ} \sim 34^{\circ}$ 出现一个宽泛的“馒头”峰,而有序堆垛的伊利石在相应位置衍射峰清晰可见,且不存在“馒头”峰<sup>[14]</sup>。本文合成氟金云母的上述三个衍射峰清晰可见, $21^{\circ} \sim 34^{\circ}$ 处未观察到明显的鼓包,暗示堆垛层错可能很少(图1c)。8个工业合成样品的上述三个衍射峰合并成一个不对称的宽峰并具有拖尾现象,在 $21^{\circ} \sim 34^{\circ}$ 处存在“馒头”峰(图4),表明8个样品都存在较多的堆垛层错。云母堆垛层错与晶体生长过程中受到热力学/动力学因素密切相关。火山成因的黑云母由于所处环境动荡,1M多型与其他多型共存并常伴生有堆垛层错<sup>[31]</sup>。侵入岩中的黑云母生长环境稳定,主要以1M型出现,极少出现堆垛层错。工业合成氟金云母过程扰动大,降温快且不均匀,因而堆垛层错增加<sup>[32]</sup>。堆垛层错的存在降低了氟金云母的某些物理化学性能,因此在合成过程中应当尽量保持稳定的环境。

### 3 结论

通过本文研究可知旋转撒样法能够获得颗粒随机分布且表面平坦的试样,显著减弱云母择优取向,效果优于侧装法。根据旋转撒样法获得的XRD数据,成功鉴定出氟金云母主要由1M和2M<sub>1</sub>多型组成,并计算出8个工业合成氟金云母中1M型含量为57%~72%,2M<sub>1</sub>型含量为28%~43%。

旋转撒样法的有效性为进一步研究云母晶体生长、多型成因、结构与性能与之间的关系提供有力的技术支撑。该方法的不足之处主要有:①样品用量较大,一般需1g以上;②不同形状和大小的颗粒通

过筛网的能力不同,如果样品中含有不同的矿物,则需谨慎处理以保证不同的矿物颗粒能同时落入样品架中。

### 4 参考文献

- [1] 徐扬群. 合成云母的制造、加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1-5.  
Xu Y Q. Manufacturing, processing and application of synthetic mica [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 1-5.
- [2] Casasola R, Pérez J, Romero M. Crystal growth of F-phlogopite from glasses of the  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{F}$  system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(2): 484-491.
- [3] Ma L J, Sun Z C, Zhang L, et al. Study on mechanism and theoretical model of tool wear in fluorophlogopite glass-ceramics turning [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2020, 275: 1-10.
- [4] Fregola R A, Capitani G C, Scandale E, et al. Chemical control of 3T stacking order in a Li-poor biotite mica [J]. American Mineralogist, 2009, 94: 334-344.
- [5] Capitani G C, Schingaro E, Licalamita M, et al. Structural anomalies in tobelite-2M<sub>2</sub> explained by high resolution and analytical electron microscopy [J]. Mineralogical Magazine, 2016, 80(1): 143-156.
- [6] Kuo C L, Huang Y H, Fan S J. X-ray topography study on imperfections in synthetic mica (fluorophlogopite) crystal [J]. Journal of Material Science, 1981, 16(4): 877-882.
- [7] Bloss F D, Gibbs G V, Cummings D. Polymorphism and twinning in synthetic fluorophlogopite [J]. Journal of Geology, 1963, 71(5): 537-548.
- [8] Shell H R, Ivey K H. Fluorine micas [M]. Washington: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1969: 152-154.
- [9] Sunagawa I, Endo Y, Daimon N, et al. Nucleation, growth and polytypism of flour-phlogopite from the vapour phase [J]. Journal of Crystal Growth, 1968, 3(4): 751.
- [10] Hammouda T, Pichavant M, Barbey P, et al. Synthesis of fluorophlogopite single crystals. Applications to experimental studies [J]. European Journal of Mineralogy, 1995, 7: 1381-1387.
- [11] 李中和, 秦关华, 翁臻培. 人造氟金云母的多型 [J]. 人工晶体学报, 1982(增刊): 144.  
Li Z H, Qin G H, Weng Z P. Polytype of synthetic fluorophlogopite [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1982 (Supplement): 144.
- [12] Hillier S. Use of an air brush to spray dry samples for

- X-ray powder diffraction [J]. *Clay Minerals*, 1999, 34: 127-135.
- [13] Moore D M, Reynolds R C J. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals [M]. New York: Oxford University Press, 1997: 204-225.
- [14] Grathoff G H, Moore D M. Illite polytype quantification using WILDFIRE<sup>®</sup> calculated X-ray diffraction patterns [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44(6): 835-842.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 冉敬, 郭创锋, 杜谷, 等. X射线衍射全谱拟合法分析蓝晶石的矿物含量 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 660-667.  
Ran J, Guo C F, Du G, et al. Quantitative analysis of mineral composition of kyanite by X-ray diffraction with Rietveld refinement method [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 660-667.
- [19] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, 34: 210-213.
- [20] 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 A Q, Xue Y, Xu H L, 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.
- [21] Zhang G, Germaine J T, Martin R T, et al. A simple sample-mounting method for random powder X-ray diffraction [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51(2): 218-225.
- [22] 彭观良, 杨建坤, 兰勇, 等. 择优取向对X射线衍射积分强度的影响 [J]. *大学物理实验*, 2007, 20(3): 56-58.  
Peng G L, Yang J K, Lan Y, et al. The effect of preferred orientation on X-ray diffraction integral intensity [J]. *Physical Experimental of College*, 2007, 20(3): 56-58.
- [23] Jenkins R, Fawcett T G, Smith D K, et al. JCPDS—International centre for diffraction data sample preparation methods in X-ray powder diffraction [J]. *Powder Diffraction*, 1986, 1(2): 51-63.
- [24] Schingaro E, Lacalmita M, Scordari F, et al. 3T-phlogopite from Kasenyi kamafugite (SW Uganda): EPMA, XPS, FTIR, and SCXRD study [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98: 709-717.
- [25] Scordari F, Schingaro E, Ventruti G, et al. Fluorophlogopite from Piano delle Concazze (Mt. Etna, Italy): Crystal chemistry and implications for the crystallization conditions [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98: 1017-1025.
- [26] Brindley G W, Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification [M]. London: Mineralogical Society, 1980: 46-56.
- [27] 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.
- [28] 陈昊鸿, 雷芳. 粉末衍射理论与实践 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 158-160.  
Chen H H, Lei F. Powder diffraction theory and practice [M]. Beijing: Higher Education Press, 2016: 158-160.
- [29] Toby B H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? [J]. *Powder Diffraction*, 2006, 21(1): 67-70.
- [30] Mottana E A, Sassi F P, Thompson J B, et al. Micas: crystal chemistry and metamorphic petrology, reviews in mineralogy and geochemistry [M]. Washington: Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, 2002: 1-90.
- [31] Pignatelli I, Faure F, Mosser-Ruck R. Self-mixing magma in the Ruiz Peak rhyodacite (New Mexico, USA): A mechanism explaining the formation of long period polytypes of mica [J]. *Lithos*, 2016, 266: 332-347.
- [32] 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.

# Composition and Content of Fluorophlogopite Polytypes by X – ray Diffraction with Rotation – spraying Method

CHEN Ai – qing<sup>1</sup>, HE Hong – ping<sup>2,3</sup>, TAN Wei<sup>2</sup>, YANG Yi – ping<sup>2,3</sup>, TAO Qi<sup>2</sup>

(1. Analysis and Testing Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences; Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials; Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

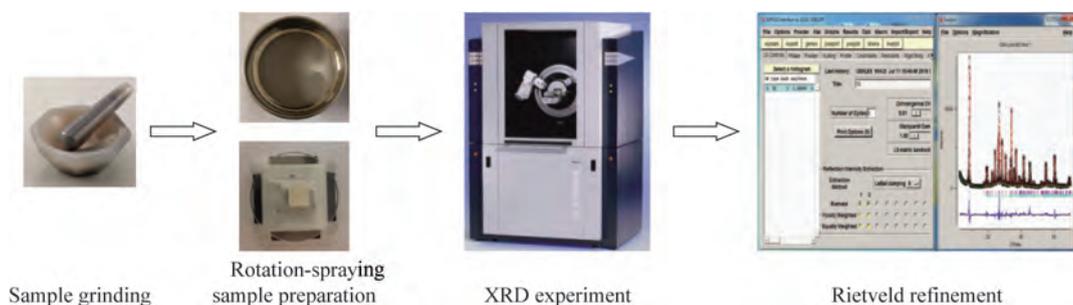
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

## HIGHLIGHTS

(1) The developed rotation – spraying method showed a stronger effect on reducing the preferred orientation of fluorophlogopites than the side loading method.

(2) Synthetic fluorophlogopites were mainly composed of  $1M$  and  $2M_1$  polytypes.

(3) Commercial synthetic fluorophlogopites had abundant  $2M_1$  polytype (28% – 43%).



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The polytype species and the content of synthetic fluorophores have a considerable influence on the physiochemical properties of fluorophlogopites. However, conventional methods (e. g., front loading and side loading) of sample preparation tend to generate a strongly preferred orientation on the  $00l$  basal plane, limiting the X – ray diffraction (XRD) analysis of the composition and content of fluorophlogopite polytypes. The conventional spraying method was utilized to prepare samples with random orientations for XRD analysis. However, the sample surface was not flat enough to perform the analysis.

**OBJECTIVES:** To decrease the preferred orientation and develop a method for quantitative analysis of fluorophlogopite polytypes.

**METHODS:** In this study, the conventional spraying method was improved. The sample holder was rotated evenly during the spraying process to obtain a flat surface sample.

**RESULTS:** XRD data suggested that the orientation index ( $OI = I_{001}/I_{060}$ ) obtained by the rotation - spraying method was 3.9, which was close to the theoretical value (4.5). The OIs of the front and side loading methods were 38.7 and 18.1, respectively, which were significantly larger than the theoretical value (4.5). The results showed that the rotation - spraying method significantly decreased the preferred orientation of mica along the 00 $l$  basal plane compared with the front and side loading methods. Microscopic observations revealed that the surface of the sample prepared by the rotation - spraying method exhibited a canine tooth staggered distribution. This increased the random distribution between the crystal particles and reduced the preferred orientation. Rietveld quantitative phase analyses of fluorophlogopites were successfully performed based on the XRD data for the samples prepared by the rotation - spraying method. In this study, Rietveld refinement showed that the contents of 1 $M$  and 2 $M_1$  polytypes of synthetic fluorophlogopites were 86% and 14%, respectively. The systematic investigations of eight commercial fluorophlogopites revealed that these samples were composed of 28% - 43% 2 $M_1$  polytype and 57% - 72% 1 $M$  polytype. In addition, significant stacking faults were observed in these eight commercial samples.

**CONCLUSIONS:** The rotation - spraying method significantly weakened the effect of preferential orientation. This study provides technical support for understanding the mica crystal growth, polymorphism, and structure - performance relationship.

**KEY WORDS:** preferred orientation; rotation - spray method; X - ray powder diffraction; fluorophlogopite; polytype

\*\*\*\*\*

## 中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所贵金属元素分析技术迈向国际

自然资源部中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所贵金属分析团队在学科带头人倪文山高级工程师的带领下,建立了铅试金分离富集与激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)联用技术测定地球化学样品中痕量、超痕量金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)的新方法,实现了固体样品前处理和直接进样技术的有效联合。该方法较传统铅试金分析方法节省了样品前处理时间,降低了Au、Pt和Pd的空白值,避免了溶液进样时大量O、H和Cl等带来的多原子分子离子质谱干扰以及稀释效应,且无需使用酸试剂,保护了环境与分析人员的健康。该方法已获得国际认可,研究成果在SCI期刊《Microchemical Journal》(IF = 4.821)发表,标志着该研究所贵金属分析技术自主创新成果走向国际舞台。

郑州矿产综合利用研究所贵金属分析方法体系的进一步拓展与完善,减少了中国贵金属分析对进口捕集剂和同位素稀释剂的依赖,对于岩石矿物中痕量、超痕量贵金属元素的准确分析,以及对战略性贵金属元素地质找矿和相关新材料技术研发具有重要意义。

(中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所供稿)