

**РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ И  
КАЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ**

Практическое руководство к лабораторным работам по дисциплине  
«Лабораторные методы изучения минералов»

Днепропетровск  
2012

Рентгеновский метод диагностики и качественного фазового анализа минералов. Практическое руководство к лабораторным работам по дисциплине «Лабораторные методы изучения минералов».

Автор: Куцевол М.Л., доц. каф. минералогии и петрографии.

Утверждено на заседании кафедры минералогии и петрографии.

Ответственный за выпуск – заведующий кафедрой минералогии и петрографии доц. Ишков В.В.

## Содержание

	Стр.
Введение .....	4
Виды рентгеновского излучения .....	5
Сущность рентгеновского метода порошка (Дебая-Шеррера) и съемка рентгенограммы .....	6
Измерение и расчет дифрактограммы .....	11
Принцип рентгеновского метода диагностики минералов .....	14
Порядок выполнения исследований.....	15
Рекомендации по рентгенофазовому анализу глинистых минералов .....	18
Примеры выполнения заданий по рентгенофазовому анализу.....	20
Требования к отчету по лабораторной работе.....	26
Вопросы для самоконтроля.....	28
Библиографический список.....	30
Приложение 1. Значение межплоскостных расстояний ( $d$ , Å) для наиболее характерных рефлексов на рентгенограммах некоторых групп минералов.....	31

## Введение

Необходимость надежной диагностики минералов и определения фазового состава их агрегатов (горных пород и руд) возникает на разных стадиях геолого-разведочных работ, а также при решении задач поисковой, технической и технологической минералогии. Геолог-исследователь во многих случаях применяет комплекс лабораторных методов изучения минерального вещества с обязательным проведением рентгеновских исследований. При изучении высокодисперсных минеральных смесей и субколлоидных агрегатов рентгенография нередко оказывается единственным методом установления минерального состава руд или горных пород (землистые и сажистые окисные марганцевые руды, глины и др.).

Специалисты рентгеновских лабораторий геологического профиля выдают геологу-заказчику результаты своей работы в таком виде: собственно рентгенограмму и протокол экспериментальных исследований с указанием номера пробы (образца), типа рентгеновской установки, режима съемки и результатов эксперимента. Вместе с тем, сам геолог должен, с одной стороны, четко представлять себе задачи геолого-минералогических исследований и обоснованно выбирать соответствующие методы рентгеновских анализов, а с другой стороны – понимать сущность и возможности этих анализов, уметь интерпретировать их результаты.

В ряде методов рентгеновского анализа минерального сырья (метод Лауэ, метод вращения кристаллов) объектом исследования могут быть только монокристаллы величиной не менее 0,1 см, тогда как большинство минералов в составе руд и горных пород представлены неограниченными индивидами, которые нередко образуют микрозернистые агрегаты и трудноразделимые смеси. В этих случаях незаменимым является рентгеновский метод «порошка» или метод Дебая-Шеррера, наиболее распространенный в практике геолого-минералогических исследований.

**Цель лабораторной работы** – освоение студентами методических приемов диагностики минералов и определения фазового состава руд и горных пород с использованием результатов рентгеновских исследований.

В результате выполнения лабораторной работы студенты должны:

- знать принцип рентгеновского метода Дебая-Шеррера: решаемые методом задачи, общие сведения об аппаратуре и способах подготовки препаратов для исследования, методики регистрации рентгенограмм;
- уметь интерпретировать результаты рентгеновского анализа: дать общую характеристику рентгенограммы, оценить интенсивность рентгеновских отражений, определить величину углов скольжения  $\theta$  и вычислить значения межплоскостных расстояний для отражающих сеток;
- получить практические навыки использования результатов дифрактометрии для диагностики минералов, качественного или полуколичественного фазового анализа смесей.

## 1. Виды рентгеновского излучения

Из курса физики известно, что рентгеновские лучи — это электромагнитные колебания, которые по длине волны  $\lambda$  занимают место между ультрафиолетовым и гамма-излучением. В комплект аппаратов, предназначенных для рентгеноструктурных исследований, входит электронно-вакуумный прибор, имеющий название *рентгеновская трубка*. Принцип действия этого прибора: получение свободных электронов, сообщение им огромной скорости в пространстве между двумя электродами, к которым приложена разность потенциалов в десятки киловольт, и последующее резкое торможение электронов для преобразования их кинетической энергии в электромагнитные волны.

Свободные электроны образуются в результате термоэлектронной эмиссии на катоде рентгеновской трубки, который представляет собой тонкую вольфрамовую спираль, а для торможения пучка электронов используют металлическую пластинку — анод рентгеновской трубки. Генераторное устройство рентгеновской установки обеспечивает подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения и питание цепи накала катода. Различают два вида рентгеновского излучения, получаемого с помощью рентгеновской трубки: тормозное (сплошное) и характеристическое (дискретное).

Тормозное излучение генерируется электронами, которые были получены на катоде. Под действием высокого напряжения каждый электрон приобретает энергию, равную  $eV$ , где  $e$  — заряд электрона в абсолютных электромагнитных единицах, а  $V$  — разгоняющее напряжение в электромагнитных единицах ( $1 \text{ кв} = 10^{11}$  абс. электромагнитных единиц). При соударении с веществом анода примерно 1% кинетической энергии электрона преобразуется в квант рентгеновского излучения, а остальная часть энергии расходуется на разогрев анода. Большинство электронов теряет свою энергию не одномоментно, а в несколько стадий, последовательно сталкиваясь с разными атомами положительного электрода рентгеновской трубки и выделяя при каждом соударении разные по величине части своей энергии. В результате этого большое число электронов испускает кванты, дающие в совокупности непрерывное по длине волны электромагнитное излучение ( $\lambda = 10^{-10}$ - $10^{-7}$  м), которое и называют тормозным или, по аналогии с видимым светом, белым.

При увеличении разгоняющего напряжения электроны в рентгеновской трубке приобретают очень большую кинетическую энергию, поэтому в момент торможения они способны проникать во внутреннюю структуру атомов анода и выбивать часть их электронов с внутренних орбит. Сущность этого явления состоит в том, что «посторонние» электроны передают свою энергию некоторым электронам атомов анода, переводя их на более высокий энергетический уровень. В течение не более  $10^{-8}$  сек. возникшие таким образом вакансии ликвидируются — на освободившееся место во внутренней оболочке атома самопроизвольно переходит электрон с более удаленной от ядра орбитали, испуская избыток энергии в виде кванта рентгеновского излучения. Длина волны возникаю-

щих электромагнитных колебаний зависит от разности энергетических состояний электрона до перехода и после него, т.е.  $E_1 - E_2$ .

Разности энергий электронов с разных орбиталей, во-первых, дискретны, а во-вторых, зависят от атомного номера химического элемента, поэтому возникающее характеристическое излучение представлено дискретными по длине волны электромагнитными колебаниями, характерными для металла анода.

При достаточно высоком рабочем напряжении на рентгеновской трубке достигается выбивание электронов К-оболочки с последующим переходом на вакантное место электронов с более высоких энергетических уровней. Возникает К-серия рентгеновского спектра, в составе которой линии  $K\alpha$  соответствуют переходу электронов с L-оболочки, а  $K\beta$  – с M-оболочки.

В практике рентгеноструктурного анализа используют рентгеновское излучение К-серии, поскольку интенсивность его линий заметно выше по сравнению скажем, с линиями L-серии, образующимися при переходе электронов на L-оболочку.

Для получения монохроматического  $K\alpha$ -излучения используют два методических приема:

- 1) запись рентгенограммы ведут в режиме оптимальных напряжений на трубке, в результате чего отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучения максимально;
- 2) используют специальные фильтры, которые способны селективно поглощать рентгеновские лучи в зависимости от длины волны.

При использовании фильтра рентгеновское излучение  $K\alpha$  ослабляется незначительно, поскольку его интенсивность примерно в семь раз выше следующего по интенсивности  $K\beta$  – излучения и на несколько порядков интенсивнее тормозного излучения.

## **2. Сущность рентгеновского метода порошка и съемка рентгенограммы**

В качестве объекта исследования используется поликристаллический агрегат. Если изучаемый материал представлен сравнительно крупными зернами или их сростками, он при подготовке к исследованию измельчается до состояния тонкого порошка с размерами обломков не более 20-40 мкм. Измельчение необходимо для того, чтобы получить как можно большее количество минеральных индивидов, которые будут взаимодействовать с рентгеновскими лучами во время эксперимента. Применяют характеристическое излучение, длина волны которого соизмерима с расстояниями между плоскими сетками кристаллической решетки минералов. При прохождении пучка параллельных рентгеновских лучей сквозь минеральный индивид (рис.1) имеет место явление дифракции электромагнитных волн: рентгеновские лучи, отраженные соседними параллельными сетками кристаллической решетки вещества, интерферируют. Интерферирующие лучи могут усиливать или гасить друг друга.

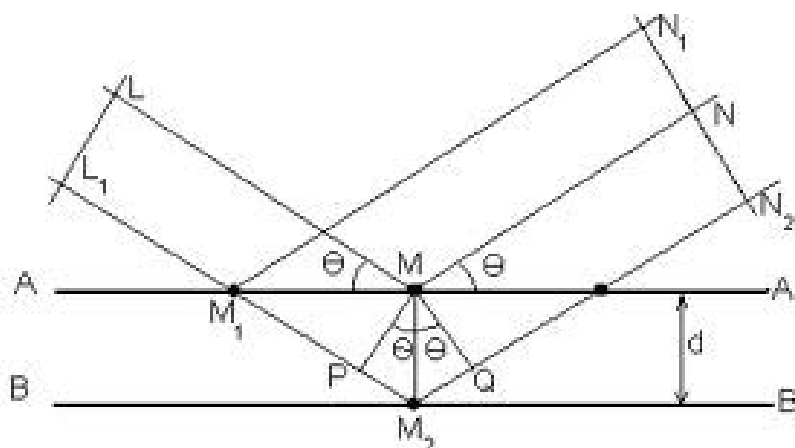


Рисунок 1. Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях кристаллического вещества.

Результирующую дифракционную картину можно наблюдать только при условии, когда «отраженные» лучи N и N<sub>2</sub> будут находиться в одинаковой фазе колебаний. Луч L в точке M и луч L<sub>1</sub> в точке P находятся в одинаковой фазе (отрезок PM перпендикулярен к потоку «падающих» лучей L и L<sub>1</sub>). Следовательно, разность хода Δ (дельта) интерферирующих лучей N и N<sub>2</sub> на рисунке выражается суммарной длиной отрезков PM<sub>2</sub> и M<sub>2</sub>Q. Из треугольников MM<sub>2</sub>P и MM<sub>2</sub>Q имеем: PM = MQ = MM<sub>2</sub> · sin θ, где θ – угол «скольжения». Отрезок MM<sub>2</sub> – это кратчайшее расстояние между отражающими плоскими сетками кристаллической решетки, которое принято обозначать символом d.

Условие увеличения амплитуды волн при интерференции: разность хода лучей должна быть равна целому числу волн, т.е. Δ = nλ, где λ – длина волны рентгеновского излучения, а n – простое целое число (1, 2, 3...). Величину n, которая указывает количество длин волн, укладывающихся в разности хода лучей, называют *порядком отражения*. Применяв указанные обозначения, получим математическое выражение условия дифракции:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1).$$

Это выражение называют уравнением Вульфа-Брэгга, его надо понимать так: отражение рентгеновских лучей с длиной волны λ от данной системы параллельных плоских сеток с межплоскостными расстояниями d можно наблюдать только в том случае, когда угол наклона сеток θ по отношению к рентгеновским лучам будет удовлетворять этому равенству. В связи с тем, что числовая величина n (порядок отражения) большого значения при диагностике минералов чаще всего не имеет, обычно вычисляют не величину d, а величину d/n по формуле:

$$d/n = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2).$$

Для регистрации дифракционной картины применяют либо фотометод, либо дифрактометрию. В первом случае используется способность рентгеновского излучения воздействовать на бромистое серебро фотоэмульсии, а во втором – его способность ионизировать газы или вызывать люминесценцию не-

которых кристаллов, на чем основана работа счетчиков квантов рентгеновского излучения.

Рассмотрим схему хода рентгеновских лучей в случае использования фото-метода (рис.2). Препарат для исследования при таком способе записи рентгенограмм готовят напылением минерального порошка на тонкую стеклянную нить, поэтому он имеет вид столбика. При ограниченном количестве изучаемого вещества можно приготовить препарат в виде шарика, состоящего из клейкой рентгеноаморфной массы, смешанной с минеральным порошком. Препарат размещают в центре специальной рентгеновской камеры, которая имеет цилиндрическую форму. На внутренней стенке камеры укладывают узкую полоску рентгеновской фотопленки, которая тоже приобретает форму цилиндра. Камера снабжена диафрагмой (3), которая служит для получения тонкого пучка параллельных лучей, направляемых от источника (рентгеновской трубки) в камеру. Часть этих лучей будет «отражена» атомными сетками минерала и оставит след на рентгеновской пленке, а остальные лучи свободно пройдут сквозь изучаемый препарат и выйдут из камеры через специальную ловушку.

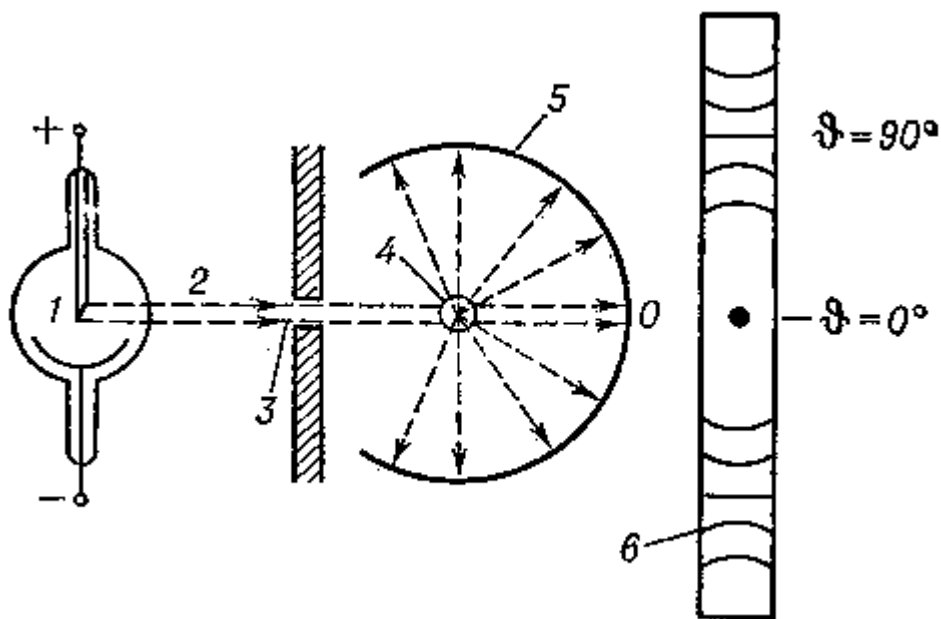


Рисунок 2. Схема съемки рентгенограммы по методу Дебая — Шеррера: 1 — рентгеновская трубка; 2 — пучок монохроматического рентгеновского излучения; 3 — диафрагма; 4 — поликристаллический препарат; 5 — рентгеновская камера с фотоплёнкой; 6 — рентгенограмма; O — след, оставляемый лучами, прошедшими кристалл насквозь.

Так как препарат состоит из огромного числа кристаллических зерен, обязательно найдется такое зерно, плоские сетки Р-Р которого образуют с лучами угол  $\theta$ , удовлетворяющий условию отражения. След дифракционного луча КМ даст на рентгеновской пленке точку М. Другая минеральная частица с такими же плоскими сетками займет положение Р'-Р'. В этом случае получим дифрак-



ционный луч  $KM'$ , след которого даст на рентгеновской пленке точку  $M'$ , симметричную  $M$  относительно первичного пучка. В действительности множество минеральных частиц с плоскими сетками  $P$ - $P$  отражает рентгеновские лучи не только вверх и вниз, как показано на рисунке, но и в других направлениях, встречаясь с рентгеновским лучом под тем же углом. Вся совокупность рентгеновских лучей, отраженных системой плоских сеток  $P$ - $P$  (предположим, параллельных граням октаэдра), образует конус лучей с раствором  $4\theta$  (рис. 3).

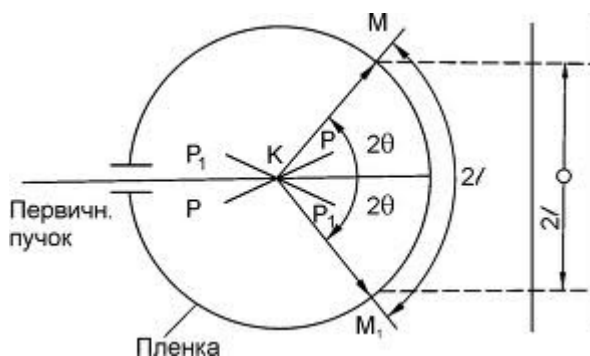


Рисунок 3.

След пересечения дифракционного конуса лучей с рентгеновской пленкой будет иметь вид окружности (при значениях углов  $\theta$  до  $10^\circ$ ) или вид двух дуг, симметрично расположенных по отношению к направлению первичного луча (рис. 2). Как отмечалось выше, объект исследования состоит из огромного количества минеральных обломков. Кроме того, условиями эксперимента предусмотрено вращение препарата вокруг оси, перпендикулярной по отношению к первичному потоку электромагнитных волн. По этой причине рентгеновские лучи отражаются не только какой-то одной системой плоских сеток ( $hkl$ ) с характерным для них значением  $d$ , но и многими другими сетками со свойственными им значениями  $d$ . Каждой системе атомных сеток будет соответствовать свой конус отраженных лучей со своим значением  $4\theta$ . Дифрагированные лучи образуют систему коаксиальных конусов, вершины которых совпадают с изучаемым препаратом, а оси лежат на одной прямой.

Линии на рентгенограмме, полученной фотометодом, отличаются расстоянием от центра рентгенограммы (в зависимости от углов  $\theta$ ), а также степенью потемнения рентгеновской пленки, что называют интенсивностью линий  $I$ . Интенсивность линий обычно оценивают визуально в 10 - бальной шкале: самую яркую из них принимают за 10, самую слабую – за 1, интенсивность остальных линий сравнивают с этими двумя. Порядок работы по измерению рентгенограмм и расчету межплоскостных расстояний приведен в специальной методической разработке [12].

Главное преимущество фотометода – незначительный объем вещества, требующегося для проведения анализа ( $100 \text{ мм}^3$  и меньше), главный недостаток – невысокая разрешающая способность.

Рентгеновские дифрактометры, в отличие от аппаратуры для фотометода, снабжены точным рентгеновским гониометром и блоками электронной регистрации отражений, включающими счетчики квантов. Этим достигается высокая чувствительность и точность метода, сокращается время на проведение анализа. Для дифрактометрических исследований используют плоский препарат,

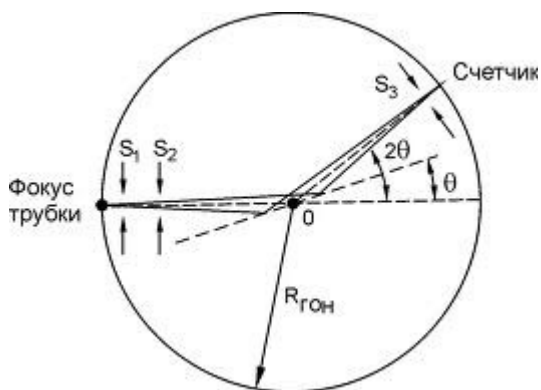


Рисунок 4. Схема хода лучей в рентгеновском дифрактометре.

изготовленный из тонкого минерального порошка, а во время эксперимента применяют так называемые фокусирующие методы съемки, поскольку время «экспонирования» каждого отдельно взятого дифракционного отражения весьма ограничено.

Упрощенная схема хода лучей в этом случае показана на рис. 4. Фокус рентгеновской трубки, входная щель счетчика квантов  $S_3$  и поверхность препарата (на рисунке его место совпадает с осью гониометра  $O$ ) находятся в одной горизонтальной плоскости.

Подробнее об этом можно прочесть в [12].

Несмотря на указанные отличия аппаратуры, применяемой в каждой из разновидностей рентгеновского метода Дебая-Шеррера, общий вид хода рентгеновских лучей при дифрактометрии весьма близок к тому, который показан на рис.2: рентгеновские лучи направляются на изучаемый объект, а после дифракции фокусируются на приемной щели счетчика.

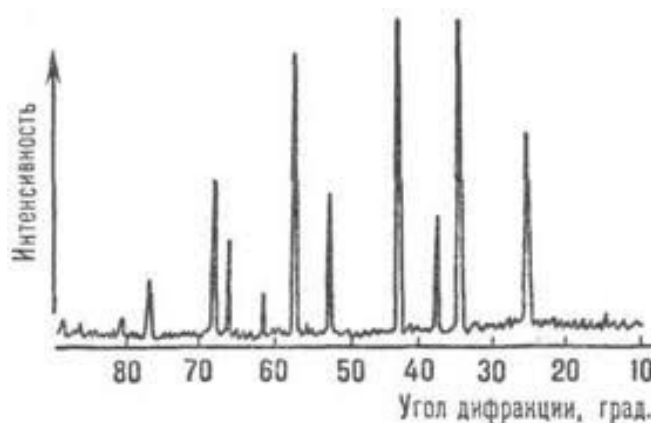


Рисунок 5. Зависимость интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей от угла дифракции

Счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины под разными углами отражения. Возникающие в счетчике квантов электрические импульсы обрабатываются в других блоках измерительного устройства дифрактометра и регистрируются на диаграммной ленте, которая движется синхронно с вращением счетчика. В результате на ленте фиксируется кривая зависимости интен-

сивности I дифракционной картины от угла отражения  $\theta$  – дифрактограмма (рис. 5).

### 3. Измерение и расчет дифрактограммы

Каждый студент получает индивидуальное задание – дифрактограмму какой-то геологической пробы, а также информацию о внешних признаках образца горной породы или руды, для изучения которой был выполнен рентгеновский анализ. На дифрактограмме следует различать линию фона (плавно изогнутая ломаная линия) и возвышающиеся над ней разрозненные четкие пики – рентгеновские рефлексы, вызванные отражениями рентгеновских лучей от каких-то сеток кристаллических решеток минеральных зерен. Количество зафиксированных рефлексов зависит от симметричности и степени совершенства структуры изучаемого вещества, а также от числа минеральных видов, которые входят в состав пробы. В общем случае на рентгенограмме хорошо окристаллизованного вещества с высокой симметрией кристаллической решетки наблюдается небольшое количество четких пиков, а для слабо окристаллизованных и субколлоидных веществ обычно фиксируются широкие, растянутые рефлексы (ареалы), нередко без четкого максимума. Если исследование проводилось для полиминерального агрегата, то каждый минеральный вид из состава пробы при содержании его в количестве 3-5% будет представлен на рентгенограмме несколькими характерными для него отражениями.

Вдоль оси абсцисс дифрактограммы размещена шкала углов скольжения, на которой автоматически с помощью отметчика рентгеновского гониометра нанесены штрихи – отметки с интервалом  $2\theta = 1^\circ$ . Правый срез дифрактограммы соответствует началу записи дифракционной картины и началу измерения углов отражения (малоугловая область рентгенограммы). В этой части диаграммной ленты проставляют номер пробы и номер рентгенограммы, а также информацию о типе рентгеновской установки, используемом излучении (металл анода или длина волны  $\lambda$ ) и режиме съемки. Обычно исследования выполняют с использованием  $\beta$ -фильтра на  $K_\alpha$ -излучении.

Рентгенограмму характеризуют количеством дифракционных максимумов или рентгеновских линий, их интенсивностью и значениями соответствующих им углов отражения  $2\theta$ . Результаты измерения дифрактограммы и необходимых вычислений записывают в виде таблицы (пример показан ниже).

В первой графе таблицы записывают номера рентгеновских рефлексов (пиков или линий), перечень которых начинают от правого края дифрактограммы. Далее оценивают интенсивность каждого рефлекса в миллиметрах по высоте и записывают в графу 2. Для этого под соответствующим пиком проводят плавную линию фона, от которого измеряют его высоту. В пределах одного рефлекса эту линию можно считать прямой, а часто она и горизонтальна.

Таблица 1.

Интенсивность рефлексов ( $I$ ) и межплоскостные расстояния ( $d$ , Å) на рентгенограмме пробы ЛЗ2.  
Установка ДРОН-2,0, Fe- $K_{\alpha}$ .

№№ рефлексов	$I$ , мм	$I$ , %	$2\theta$	$\theta$	$d$ , Å
1	2	3	4	5	6
5	90	60	33,64	16,82	3,345

Высота (по отношению к фону) наиболее мощного пика, измеренная в миллиметрах, принимается равной 100 баллам, интенсивность других отражений оценивается в долях от этого отражения. Так получают относительную интенсивность  $I/I_0$  в объективной шкале, и полученную величину заносят в графу 3. Следует иметь в виду, что при изучении плохо окристаллизованных и неоднородных по параметрам решетки соединений в практике рентгенометрических исследований применяют и другой способ оценки интенсивностей отражений – по их площади, поскольку в этом случае пики широкие и низкие.

Существует два основных способа определения положения рентгеновских отражений на дифрактограмме: по их максимуму и по центру тяжести. Первый способ – более простой, и вполне пригоден для выполнения учебного задания. Поэтому следующая операция – определение положения точки максимума каждого пика на шкале углов  $2\theta$ . Отметки гониометрического угломера нанесены через один градус углов  $2\theta$ , а расстояние между соседними отметками чаще всего составляет 10 мм. Использование вертикальных линий диаграммной ленты при интерполяции приводит к большим погрешностям, поскольку расстояние между ними составляет 2,5 мм, поэтому желательно пользоваться прозрачной измерительной линейкой, на которой штрихи проведены через 1 мм. Если максимум пика четкий, то измерение его расстояния от ближайшей отметки углов  $2\theta$  можно выполнить с точностью до 0,2 мм. В этом случае точность определения угловых величин составляет  $0,02^\circ$ .

Полученные значения углов  $2\theta$  заносят в графу 4, а затем их делят на 2 и записывают результат вычисления в графе 5.

Межплоскостные расстояния, соответствующие каждому рентгеновскому отражению, могут быть получены двумя способами. Если значения углов  $\theta$  определены по предложенной выше методике и записаны с точностью до десятых и сотых долей градуса, можно воспользоваться специальными справочниками, в которых приведены таблицы межплоскостных расстояний для различных углов  $\theta$  с интервалом  $0,02^\circ$  [2, 13]. Нужную таблицу выбирают с учетом типа излучения, т.е. металла анода рентгеновской трубки. Предположим, что на изучаемой рентгенограмме, записанной с использованием Fe- $k_{\alpha}$  излучения, был установлен сильный рефлекс с четким максимумом, соответствующим углу отражения  $\theta = 16,82$  градуса. В справочнике «Таблицы межплоскостных расстояний» [13] находим, что для указанного рефлекса  $d = 3,3385$  нм.

Значения  $d$  можно также вычислить с помощью уравнения Вульфа-Брэгга (1), но в этом случае десятые и сотые доли градуса для углов отражения необходимо пересчитать в минуты. Если, как показано выше в примере,  $\theta = 16,82$  градуса, составляем пропорцию:  $x:60 = 82 : 100$  и находим, что  $x = 49$ . Следовательно, угол отражения  $\theta = 16^{\circ}49'$ . Полученные тем или иным способом значения межплоскостных расстояний, превышающие  $4\text{Å}$ , можно приводить с точностью до второго знака после запятой, в остальных случаях - до третьего знака.

При пользовании справочной литературой надо принимать во внимание следующее замечание. До недавнего времени в качестве единицы измерения длины волны рентгеновского излучения и межплоскостных расстояний в кристаллической решетке использовалась внесистемная единица измерения *ангстрем* ( $1\text{Å} = 10^{-10}$  м), поэтому для перевода этих величин в нанометры их значение нужно разделить на 10. Таблицы и справочники, изданные в 50-х годах прошлого века, приводят такие данные в *килоиксах*. Килоикс (кХ) – это экспериментально найденная условная величина,  $1 \text{кХ} = 1,00202 \text{Å}$ .

Строго говоря, рентгеновское  $K_{\alpha}$  - излучение тоже не является абсолютно монохроматическим. Энергия всех  $K$ -электронов (максимум двух) одинакова, а на более удаленных от ядра орбитах электрон может находиться в нескольких энергетических состояниях. Именно поэтому при переходе с  $L$ -оболочки на  $K$ -оболочку разные электроны излучают разную энергию, а в спектре  $K_{\alpha}$ -излучения появляются  $K_{\alpha-1}$  и  $K_{\alpha-2}$  составляющие с разной длиной волны. Рефлексы, вызванные отражением этих лучей от одних и тех же плоских сеток кристаллической структуры в малоугловой области дифрактограммы обычно сливаются, и только в области  $2\theta = 40-60^{\circ}$  имеет место очень слабое проявление  $\alpha$ -дублета, которым при выполнении лабораторной работы можно пренебречь.

В области очень больших углов отражения дублет  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  разрешается настолько, что одной и той же системе плоских сеток кристалла соответствуют два четко различаемых рефлекса на рентгенограмме и при вычислении  $d/n$  необходимо использовать справочные данные для  $\lambda_{\alpha 1}$  и  $\lambda_{\alpha 2}$ . Иногда используют и средневзвешенное значение длины волны  $\lambda_{\alpha 1}$ , которое определяется как  $(2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/3$ .

Таблица 2.

Значения длины волны  $\lambda_{K_{\alpha-1}}$  для различных металлов анода

Тип излучения	Материал анода		$\lambda_{K_{\alpha-1}}, \text{Å}$
	Металл	Атомный номер	
Мягкое	Хром	24	2,28962
	Железо	26	1,93597
	Кобальт	27	1,78892
	Никель	28	1,65784
Среднее	Медь	29	1,54051
	Молибден	42	0,70926
Жесткое	Серебро	47	0,55936
	Вольфрам	74	0,208992

В связи с тем, что главные диагностические рефлексы (линии) минералов находятся в области малых и средних значений углов отражения, при выполнении лабораторной работы расчет межплоскостных расстояний можно проводить по  $\lambda_{K\alpha-1}$  (табл. 2).

#### 4. Принципы рентгеновского метода диагностики минералов

подавляющее число минералов являются кристаллическими веществами. Для каждого такого вещества характерна своя *конституция* как единство химического состава и кристаллической структуры. Простейшей схемой внутреннего строения кристаллов является, как известно, пространственная решетка, узлы которой отражают порядок размещения в пространстве структурных единиц кристалла – атомов, ионов или молекул. Совокупность узлов, находящихся в одной плоскости, называют *плоской сеткой* пространственной решетки.

В структуре минерала можно выделить множество различно ориентированных систем из параллельных друг другу плоских сеток. В этих системах плоские сетки различаются между собой ретикулярной плотностью и межплоскостными расстояниями  $d$ . При выполнении рентгеновского анализа для разных систем таких атомных слоев будут получены свои дифракционные максимумы, положение которых на рентгенограмме определяется величиной  $d$ . Рентгенограмма механической смеси нескольких кристаллических фаз является результатом наложения дифракционных спектров каждой из них.

Таким образом, всякое кристаллическое вещество характеризуется присущим только ему набором дифракционных максимумов, их интенсивностью и размещением на рентгенограмме, а также межплоскостными расстояниями отражающих сеток. Именно поэтому в качестве способа диагностики минералов используется сопоставление априорно известных спектров фаз-эталонов и экспериментально полученного спектра пробы. Это значит, что рентгенометрическое определение кристаллических соединений сводится к сопоставлению значений межплоскостных расстояний  $d$  и интенсивностей отражений  $I$  изучаемой пробы с соответствующими значениями для одного или нескольких эмпирических стандартов.

Наиболее полной сводкой эталонных рентгеновских характеристик минералов и других неорганических соединений является «Рентгенометрическая картотека», издаваемая американским комитетом стандартизации порошковых дифракционных данных ICPDC (прежнее название - ASTM). Копии информационных карт из этого справочника имеются в каждой геологической рентгеновской лаборатории. Из числа доступных для студентов сборников дифракционных данных наиболее известен «Рентгенометрический определитель минералов», составленный В.И. Михеевым [8]. В этой книге информация о минералах имеет вид нумерованных карточек, в которых указываются интенсивности рентгеновских отражений, индексы отражающих плоских сеток  $hkl$  и межплоскостные расстояния в килоиксах или ангстремах. Различие между ангстремом и ки-

лоиксом настолько незначительно, что большинство констант не изменяется от применения тех или иных единиц. Для каждой эталонной фазы приводится ее химическая формула и место отбора образца (адрес). Карточки размещены в соответствии с принятой в определителе классификацией минералов.

Информация о межплоскостных расстояниях для достоверно изученных природных химических соединений приведена также в многотомном издании «Минералы. Справочник» [5-7], а также в специальных сборниках научных трудов и монографиях, посвященных отдельным группам минералов [12 и др.].

Критерием присутствия какого-то конкретного минерала в изучаемой пробе считают совпадение всех рефлексов эталона (с учетом их интенсивностей) с отражениями (пиками) пробы, а критерием отсутствия фазы-эталона является отсутствие в спектре пробы одного - двух сильных рефлексов эталона.

Международным союзом кристаллографов было принято, что два сравниваемых рентгеновских рефлекса совпадают, если отвечающие им значения межплоскостных расстояний отличаются друг от друга не более, чем на 0,03 ангстрема. Практический опыт показывает, что в области больших значений углов  $\theta$  величина  $d$  определяется более точно по сравнению с малоугловой областью дифрактограммы.

## **5. Порядок выполнения исследований**

В том случае, когда задачей рентгенометрии является надежная диагностика химического соединения, изучаемый препарат должен быть мономинеральным, а если выполнение этого условия затруднительно – сводят к возможному минимуму содержание в нем механических примесей. Для проведения рентгенофазового анализа можно использовать осколки природных минеральных агрегатов – горных пород или рудных образований. В процессе подготовки материала для рентгеновского анализа геолог–исследователь изучает морфологические особенности и физические свойства основных компонентов этих агрегатов, на основании чего может выполнить предварительную диагностику компонентов или отнести их к определенной группе минералов.

Поскольку учащиеся в отборе материала и подготовки вещества для проведения рентгеновских исследований чаще всего не участвуют, каждое индивидуальное задание для выполнения данной лабораторной работы включает общую информацию, необходимую для ознакомления с возможным минеральным составом изучаемых проб.

Если исходные данные об изучаемом веществе позволяют отнести его к определенной кристаллохимической группе или к определенному классу химических соединений, работу начинают с установления перечня названий минералов, которые могут входить в пробу. Для этого следует воспользоваться приложением 1, в котором приведен список наиболее распространенных минералов из различных групп, а также сведения об интенсивности и межплоскостных расстояниях для характерных линий этих соединений. Более полную информа-

цию о различных кристаллохимических группах можно получить в учебнике по минералогии или в «Рентгенометрическом определителе» [8], воспользовавшись оглавлением к указанным источникам.

Далее поступают по методу «проб и ошибок»: находят в рентгенометрическом определителе с помощью алфавитного списка карточки нужных минералов и последовательно сравнивают экспериментально полученные результаты с данными для каждого возможного здесь минерала-эталона (априори – известной фазы). При этом уже по сведениям о наиболее важных рентгеновских линиях, приведенным в приложении 1 или в алфавитном списке минералов определителя [8], можно либо сразу принять решение об отсутствии фазы-эталона в данной пробе, либо посчитать нахождение этой фазы возможным.

Сравнение рентгеновских характеристик начинают с наиболее сильных отражений. Вероятность полного совпадения значений  $d/n$  этих отражений изучаемого вещества и фазы-эталона очень мала: существуют погрешности эксперимента, неизбежны неточности в определении отражающих углов  $\Theta$ , вполне возможны колебания химического состава соединений вследствие проявления изоморфизма, что влияет на величины межплоскостных расстояний. В связи с этим возникает необходимость установления допустимых при диагностике фаз расхождения сравниваемых величин. Если изучаемое вещество хорошо окристаллизовано, имеет упорядоченную структуру, а дифракционные максимумы его четкие, может быть достигнут предел таких расхождений, равный  $\approx 1\%$ . Точность определения величины  $d/n$  снижается в области малых углов отражения, а также в случае, когда рентгеновские рефлексии широкие, без четкого максимума.

Полученные из эксперимента наборы значений интенсивностей рентгеновских линий и соответствующих межплоскостных расстояний в некоторых случаях могут быть весьма близкими к данным не для одной, а для нескольких фаз-эталонов. При окончательном решении вопроса о присутствии – отсутствии фазы-эталона необходимо обратить внимание на сходство или отличие общего мотива рентгеновских спектров. При этом большое значение имеют линии в области малых углов отражения. Если, например, у минерала-эталона есть довольно сильная рентгеновская линия в области  $\approx 7\text{\AA}$ , а в изучаемом веществе эта линия отсутствует, наличие такой фазы в образце сомнительно.

После сравнения экспериментально полученного рентгеновского спектра с рентгеновскими данными возможных в пробе фаз приходят к окончательному выводу – какая из фаз-эталонов присутствует в изучаемом препарате. Затем рентгеновские характеристики эталона и препарата представляют в виде таблицы. Вполне может оказаться, что количество отражений у сравниваемых фаз не одинаково. В таком случае следует записывать на одной стороне таблицы данные с одинаковыми или близкими значениями  $d/n$ , что прежде всего касается сильных отражений (таблица 3).

Если изучаемый препарат представляет собой смесь двух или более минералов, в его рентгеновском спектре будут содержаться отражения, не характер-



ные для той фазы-эталона, которая была установлена первой. Идентификация примесей фазы осуществляется также методом сравнения её рентгеновских рефлексов с данными для возможных здесь минералов-примесей. Определение примесной фазы будет успешнее в том случае, когда исследователю известны возможные или ожидаемые ассоциации ранее установленной фазы с минералами-спутниками или примесями. Следует учитывать, что при низком содержании примеси её рентгеновские отражения в изучаемой пробе будут более слабыми по сравнению с данными для мономинеральной фазы-эталона. Возможны варианты, когда примесная фаза представлена двумя – тремя ослабленными диагностическими рефлексами, а другие её отражения отсутствуют. На этом основан принцип полуколичественного фазового анализа.

При идентификации примесных фаз следует руководствоваться некоторыми принципами, которые применялись специалистами по рентгеновскому анализу еще в середине 20 века [8]:

- если при данных условиях эксперимента количество какого-то конкретного вещества в пробе смешанного состава достаточно для получения рентгеновских отражений, то на рентгенограмме смеси соответствующие ему линии (максимумы) появляются в порядке их интенсивности;
- если какая-то линия данного вещества на рентгенограмме отсутствует, то не может быть и всех тех линий (максимумов), которые имеют меньшую интенсивность;
- на рентгенограмме возможно наложение отражений (максимумов) одних минералов на отражения других.

Необходимость учета этих принципов в практической работе покажем на одном примере. Для минерала **бёрнессита**, который является гидроксидом марганца, характерными рефлексами на рентгенограмме являются:  $7,31\text{Å}$  (10);  $2,44\text{Å}$  (7) и  $1,418\text{Å}$  (8). Если в изучаемом рудном веществе рентгеновского отражения в области  $7,3\text{Å}$  нет, но есть сильная линия в области  $2,4\text{Å}$ , вывод однозначен – бёрнессит в пробе отсутствует. Появление линии, соответствующей  $d/n=2,4\text{Å}$  можно объяснить присутствием в пробе **вернадита**  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , для которого характерны такие рефлексы:  $2,385$  (10);  $3,115$  (9);  $6,98$ (6). При низком содержании вернадита в препарате линия при  $6,98\text{Å}$  может не проявляться.

В тех случаях, когда о свойствах изучаемого вещества известно очень мало и у исследователя нет оснований для уверенного суждения о главных или второстепенных минералах пробы, необходимо воспользоваться ключом к Рентгенометрическому определителю минералов В. И. Михеева [8]. Этот ключ имеет вид таблицы, каждая строка которой отведена для одного из минералов-эталонных, рентгенометрические характеристики которых внесены в определитель. Здесь приведены такие сведения (слева направо): интенсивность и межплоскостные расстояния для пяти наиболее сильных линий эталона; название минерала и его химическая формула; номер карточки в определителе, содержащей подробную рентгеновскую характеристику.

Минералы в ключе размещены сверху вниз в порядке уменьшения величины  $d$  для важнейших рентгеновских отражений. При этом каждый минерал вставлен в ключ 5 раз по числу важнейших его диагностических рефлексов, и каждый раз на одной строке таблицы указаны значения  $d$  всех его 5 отражений. Такой прием повышает вероятность определения природных кристаллических веществ, поскольку интенсивность диагностических рефлексов может изменяться.

Как отмечалось выше, на рентгенограмме пробы смешанного состава наиболее сильными будут рефлексы тех компонентов, которые являются преобладающими. С учетом этого определение фазового состава смеси начинают с преобладающей фазы. В случае выполнения этой задачи с использованием рентгенометрического определителя рекомендуется [8, с. 64-65] такой порядок работы:

- 1) выбирают самый сильный рефлекс (пик) рентгенограммы;
- 2) на основании допустимой величины погрешности опыта устанавливают интервал для выбранного отражения, в котором совпадение считается удовлетворительным;
- 3) отмечают этот интервал по значениям  $d$  первой графы таблицы ключа, то есть по  $d$  первого рефлекса каждого соединения в этом интервале;
- 4) сравнивают значение межплоскостных расстояний для остальных 4 отражений каждой строки в этом интервале с рефлексами изучаемой пробы;
- 5) выбирают в этом интервале вещества, для которых все 5 их диагностических отражений проявились на экспериментально полученной рентгенограмме, причем значения  $d/n$  этих отражений совпадают или отличаются не более чем на 1% от межплоскостных расстояний сильных рефлексов пробы. Исключаются из дальнейшего рассмотрения те соединения, для которых хотя бы одно сильное диагностическое отражение отсутствует на рентгенограмме;
- 6) для отобранных таким способом соединений находят соответствующие им карточки в определителе и проводят детальное сопоставление их с рентгеновскими данными для изучаемого вещества, на основании чего делают вывод о составе определяемой фазы.

Если после такого сопоставления остаются не идентифицированные рефлексы на рентгенограмме пробы, то из них выбирают наиболее сильный и всю процедуру повторяют для определения примесей фазы.

В том случае, когда по первому отражению (пику) определить минерал не удалось, берут следующий сильный рефлекс экспериментально полученного рентгеновского спектра и процедуру идентификации повторяют.

## **6. Рекомендации по рентгенофазовому анализу глинистых минералов**

Глинистыми минералами называют высоко дисперсные слоистые силикаты и алюмосиликаты (группы каолинита, монтмориллонита, гидрослюды и др.). Они имеют очень широкое распространение в земной коре, входя в состав глин,

кор выветривания, почв, морских и озерных осадков. Этими минералами сложено около 70% осадочного чехла континентов.

Рентгеновский фазовый анализ является основным методом диагностики глинистых минералов. По сравнению с другими минералами они обладают значительно большими межплоскостными расстояниями, особенно по одному из кристаллографических направлений — по оси С. Для регистрации больших межплоскостных расстояний проводят съемку в области малых углов, так как из формулы Вульфа-Брэгга следует, что чем больше величина  $d/n$ , тем меньше угол отражения  $\theta$ .

Идентификация глинистых минералов производится преимущественно по отражениям от так называемых базальных плоскостей, которые имеют индексы 001. Поскольку изучаемые минералы тонкодисперсны и часто плохо окристаллизованы, очень важно, чтобы максимальное число кристаллитов попало в отражающее положение в малоугловой области, в которой регистрируется большинство базальных рефлексов. Для этого готовят ориентированные препараты, т.е. такие образцы, в которых максимальное число частиц ориентировано базальными гранями в одном направлении.

Многие минералы глин дают сходный набор рефлексов на рентгенограммах. Для того, чтобы правильно их идентифицировать, применяют систему обработок: насыщение минеральных агрегатов органическими жидкостями (глицерином или этиленгликолем), прокаливание при различных температурах, насыщение различными катионами. Поскольку кристаллические решетки различных глинистых минералов по-разному реагируют на указанные обработки, этот прием позволяет более точно диагностировать минералы в смеси.

Минералы группы монтмориллонита дают разные рентгеновские отражения в воздушно-сухом состоянии и после обработки образца органическими жидкостями. Например, сухой Na-монтмориллонит имеет на дифрактограмме наиболее сильный рефлекс, отвечающий межплоскостному расстоянию 12,4 Å. После обработки этилен-гликолем это расстояние увеличивается до 16,86 Å, а с глицерином оно составляет 17,78 Å. Это объясняется тем, что в минералах указанных групп базальные межплоскостные расстояния лабильны, они могут изменяться без разрушения кристаллической структуры в результате вхождения молекул жидкости в межслоевое пространство.

При прокаливании образцов монтмориллонита до 600°C молекулярная вода выходит из межслоевых промежутков, что приводит к сокращению межплоскостных расстояний по оси С до 9,60-9,70 Å. Интенсивность рефлекса 001 при этом значительно уменьшается.

На дифрактограммах каолинита присутствует наиболее сильный пик, отвечающий межплоскостному расстоянию 7,14-7,20 Å, а также кратные ему рефлексы (3,57-3,60 Å). Эти отражения не изменяются при насыщении каолинита глицерином, а также при нагревании до 350°, но полностью исчезает на рентгенограммах образцов, прокаленных при температуре 550°, поскольку при этой температуре происходит полное разрушение кристаллической решетки.

Минералы группы хлорита хорошо идентифицируются по базальному межплоскостному расстоянию 14,0-14,2 Å и целочисленной серии рефлексов (7,0-7,1Å и др.). В отличие от монтмориллонита и вермикулита, межплоскостное расстояние хлоритов не изменяется при насыщении образца глицерином или после прокаливания. У некоторых высокожелезистых хлоритов при температурной обработке d001 немного уменьшается до 13,6-13,8 Å за счет несовершенства структуры добавочного октаэдрического слоя. При этом резко увеличивается интенсивность отражения 001, а рефлекс более высоких порядков чаще всего исчезают. У магнезиальных и алюминиевых хлоритов все отражения сохраняются без изменений после прокаливания.

Смешанно-слоистые минералы представляют собой чередование слоев различного типа в направлении нормали к этим слоям (например, иллит-монтмориллонит, хлорит-вермикулит и др.). Изучение и идентификация этой группы глинистых минералов проводится только по базальным отражениям. Межплоскостные расстояния (d/n) и интенсивности рефлексов (I) зависят от типа компонентов и характера переслаивания.

## 7. Примеры выполнения заданий по рентгенофазовому анализу

**Пример 1.** Проба 247/2 – окисная марганцевая руда конкреционной текстуры, Западная рудоносная площадь Никопольского месторождения. Цвет конкреций черный, черта буровато-черная, агрегатная твердость 3-4. Межплоскостные расстояния и интенсивность линий приведены в таблице 3.

Задача сводится к следующему:

1) выяснить, какие оксиды и гидроксиды марганца в настоящее время известны и какие из них встречаются в месторождениях марганца осадочного происхождения; 2) найти в справочной литературе рентгеновские данные для таких соединений и сравнить их с рентгеновским спектром пробы 247/2.

Работу можно начать со знакомства с окисными соединениями марганца по монографии «Никопольский марганцеворудный бассейн» [10], глава IX «Описание минералов рудного пласта». Здесь приведены сведения о химическом составе, результатах термического и рентгеновского анализов всех соединений марганца, установленных в рудном пласте к моменту составления книги. Определив с помощью этого источника перечень минералов, присутствие которых возможно в пробе 247/2, можно решать поставленные задачи, с использованием рентгеновских данных о минералах из указанной выше монографии, а также из справочника [8]. Порядок работы при выполнении этого задания описан в начале раздела 5. Однако нужно учесть, что информация о вещественном составе никопольских марганцевых руд в настоящее время может быть значительно более полной по сравнению с той, которая содержится в [10]. По этой причине для рентгеновского анализа необходимо с помощью литературных источников [5-8] составить более полный список известных в настоящее время оксидов и гидроксидов марганца, а также установить характерные для них рентгеновские отра-

жения. Необходимые сведения о наиболее распространенных рудных минералах марганца можно взять также из приложения 1.

На рентгенограмме пробы 247/2 наиболее сильный рефлекс отвечает сеткам с межплоскостными расстояниями  $3,10\text{Å}$ . Принимая, что ошибка определения  $d$  составляет 1%, установим предел допустимых колебаний значений межплоскостных расстояний для главного диагностического рефлекса:  $3,1\text{Å}\pm 1\%$ , т. е. от  $3,131$  до  $3,069\text{Å}$ .

Таблица 3

Интенсивность рефлексов (I,%) и межплоскостные расстояния (d) на рентгенограммах пробы 247/2 и эталонных минералов

1		2		3		4	
I	d	I	d	I	d	I	d
16	4,21					50	4,24
94	3,39	10	3,422	100	3,4		
54	3,33					100	3,34
100	3,1	100	3,118				
22	2,62	10	2,644	60	2,64		
16	2,51			5	2,53		
99	2,4	90	2,404	20	2,41	50	2,45
4	2,23	10	2,324	50	2,28	50	2,28
12	2,21	20	2,202	5	2,23		
26	2,19			5	2,2		
29	2,1	70	2,108			5	2,12
10	1,97	40	1,954				
17	1,81					90	1,813
31	1,77	20	1,786	20	1,783		
18	1,702	10	1,712	40	1,708		
57	1,67			30	1,672		
76	1,62	100	1,622	40	1,636		
25	1,55	80	1,555	20	1,502		

Примечание: 1- проба 247/2, окисная марганцевая руда конкреционной текстуры; 2 - пиролюзит [8]; 3 - манганит [6]; 4 - кварц [8].

Из числа минералов марганца, приведенных в приложении 1, для дальнейшего рассмотрения можно оставить только такие: криптомелан, коронадит, голландит, вернадит и пиролюзит, поскольку каждая из этих фаз-эталонных содержит сильное отражение в области  $3,1\pm 1\%\text{Å}$ . С некоторой долей условности в эту группу можно включить и гаусманит, у которого есть рефлекс  $3,09\text{Å}$  (I=50).

Далее последовательно сравниваем  $d/n$  и интенсивности остальных четырех рентгеновских отражений каждой из выбранных фаз-эталонных с рент-

геновским спектром изучаемого вещества. Анализ этих данных показывает, что из числа возможных в пробе 247/2 соединений можно уверенно исключить следующие:

- 1) криптомелан – имеет сильные отражения в области  $7,00\text{Å}$  и в области  $4,94\text{Å}$ , которые не проявились на нашей рентгенограмме;
- 2) голландит – не проявилось сильное отражение в области  $3,50\text{Å}$  ( $I = 60\%$ ) и характерный рефлекс в области  $7,05\text{Å}$ ;
- 3) вернадит – не проявилось характерное отражение  $6,98\text{Å}$  ( $I = 60\%$ ).
- 4) гаусманит – не проявились два отражения:  $2,49$  ( $I = 100$ ) и  $2,77$  ( $I = 90\%$ ); не характерен для осадочных месторождений.
- 5) коронадит – не проявилось второе по интенсивности в его рентгеновском спектре отражение, отвечающая  $d = 3,466$  ( $I = 60\%$ ).

Присутствие коронадита в изучаемом веществе сомнительно также с учетом того, что в состав этого соединения входит от 20% до 35%  $\text{PbO}$ , а в никопольских марганцевых рудах содержание свинца находится на уровне кларкового.

На рентгенограмме изучаемой пробы проявились все отражения, характерные для пиролюзита. Расхождения в значениях  $d$  не превышают 1%, следовательно, присутствие двуоксида марганца в рудном веществе доказано.

После занесения рентгеновских данных для этой фазы в таблицу 3 остаются не идентифицированными 6 рефлексов исходной рентгенограммы. Выбираем наиболее интенсивный из них – это отражение № 2 с  $I = 94\%$ , и вычисляем пределы допустимых колебаний величины  $d$  этого отражения как диагностического для определения фазы–примеси. При допустимой погрешности в 1% это составит  $3,39 \pm 0,0339\text{Å}$ , то есть от  $3,424\text{Å}$  до  $3,356\text{Å}$ . Из числа приведенных на странице 35 оксидов и гидроксидов марганца только у манганита  $\text{MnO} \cdot (\text{OH})$  имеется в этой области значений  $d$  главное диагностическое отражение.

Находим в справочнике [6] полную рентгеновскую характеристику этого гидроксида марганца и заносим в таблицу 3. Наблюдаем практически полное совпадение рентгеновского спектра манганита и соответствующих отражений пробы.

После определения в изученном препарате двух рудных фаз, остались не идентифицированными три пика, из которых наиболее сильный отвечает межплоскостным расстояниям  $d = 3,33\text{Å}$ . Из списка оксидов и гидроксидов марганца, приведенного в приложении 1, только псиломелан имеет слабый рефлекс в области  $3,32\text{Å}$ , но более сильные его отражения, отвечающие межплоскостным расстояниям  $2,19\text{Å}$  ( $I = 100$ ) и  $3,465\text{Å}$  ( $I = 70$ ), в нашей пробе не проявились. Следовательно, псиломелан в пробе отсутствует.

Диагностику этой примесной фазы выполним с помощью Рентгенометрического определителя минералов (8). Установим для рефлекса №3, имеющего интенсивность 53%, пределы допустимых отклонений величины  $d$  при сравнении с отражениями возможных примесных фаз. Это составит  $3,33 \pm 1\%$ , то есть от  $3,363$  до  $3,297\text{Å}$ . Находим этот интервал по первому отражению ключа к определителю и просматриваем сверху вниз все минералы каждой строки, срав-

нивая их данные с рентгенограммой пробы. Первые три минерала – лепидомелан, парагонит и гиролит – сразу можно исключить из дальнейшего рассмотрения, поскольку каждый из них имеет сильный рефлекс в области 9 - 10Å. Далее следует строка псиломелана, присутствие которого в пробе мы уже обоснованно исключили, и далее – строка кварца с указанием главных диагностических рефлексов 3,34 (10); 1,813 (9) и 1,539 (9), что совпадает с отражениями нашей пробы. Рентгеновский рефлекс в области 4,24Å хотя и не имеет важного диагностического значения для этого соединения, но имеет довольно высокую интенсивность, не перекрывается отражениями пиролюзита и манганита и проявилось на рентгенограмме изучаемого рудного вещества.

Вывод: проба 247/2 состоит из двух рудных фаз – пиролюзита  $MnO_2$  и манганита  $MnO(OH)$ , с примесью кварца  $SiO_2$ . Известно, что манганит в своем составе содержит  $Mn^{3+}$ , поэтому в условиях доступа свободного кислорода окисляется с образованием двуокиси марганца, чем и объясняется буровато-черная черта изученного рудного агрегата.

Следует иметь в виду, что кварц как механическая примесь часто присутствует в окисных и карбонатных марганцевых рудах осадочного происхождения, а также в глинистых породах. У этого соединения упорядоченная кристаллическая структура, поэтому даже при низком его содержании на дифрактограммах смесей появляется четкое рентгеновское отражение, соответствующее  $d = 3,34\text{Å}$ .

**Пример 2.** Проба Л192 – секреция из базальтов Волыни, представляющая собой мелкозернистый светло-серый агрегат с относительной твердостью 3,5-4. При воздействии разбавленной HCl на вещество пробы визуально наблюдаемых признаков химического взаимодействия нет. На этом основании можем сделать вывод, что изучаемое вещество не является карбонатом. Для выполнения задания по рентгенофазовому анализу вещества пробы (данные приведены в таблице 4) можно было бы ознакомиться с минеральным составом миндалинов, встречающихся в вулканических породах, в том числе и на Волыни, и затем проводить анализ по схеме, принятой нами для изучения пробы № 247/2.

Выберем для начала другой вариант решения задачи: систематическое определение минералов с помощью ключа и Рентгенометрическому определителю. Порядок работы указан на стр. 19.

Наиболее сильное отражение на рентгенограмме изучаемой пробы отвечает сеткам с межплоскостными расстояниями 2,89Å. Принимая, что допустимая погрешность опыта составляет 1%, установим для этого рефлекса интервал, в котором совпадение значений  $d$  составит  $2,89 \pm 1\%$ , то есть от 2,92 до 2,86Å. Отметим этот интервал по значениям первой графы ключа, после чего последовательно, сверху вниз, сравним межплоскостные расстояния остальных четырех отражений каждой строки в этом интервале с рефлексами изучаемого вещества. Оказывается, что первым в этом перечне минералов является брюстерит, для которого указаны такие значения межплоскостных расстояний пяти его диагностических отражений: 2,92(8); 6,40(10); 4,6(10); 3,24(8); 3,01(8).

Таблица 4

Интенсивность рефлексов (I,%) и межплоскостные расстояния (d, Å) для пробы Л192 и эталонных минералов

1		2		3		4		5	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
				30	6,53	4	6,85		
67	6,35	100	6,40						
10	5,85			40	5,81				
44	5,54					80	5,57		
10	5,15	60	5,2			40	4,84		
67	4,57	80	4,6	30	4,69				
28	4,305			50	4,37				
58	4,05			10	4,19			100	4,04
30	3,83	40	3,87	10	3,63	30	3,64		
39	3,46					60	3,42		
67	3,38					100	3,39		
11	3,25	80	3,24						
36	3,13			20	3,15			12	3,138
15	3,04	80	3,01						
100	2,89	80	2,92			50	2,909		
91	2,83			100	2,86			14	2,845
56	2,65	40	2,72						
18	2,54	20	2,53	10	2,58				
10	2,48	20	2,49	10	2,47	30	2,418	18	2,489
26	2,39	40	2,36						
17	2,23	40	2,24						
19	2,16			30	2,20	40	2,215	4	2,12
18	2,06	40	2,01	10	2,07			3	2,02
12	1,98	20	1,951	20	1,99	20	1,996		
9	1,92	60	1,91	20	1,95				
9	1,89			10	1,86				
33	1,83			30	1,80				
29	1,75			20	1,75				
38	1,73			10	1,72	40	1,732		
	1,63	6	1,67						

Примечание: 1 – проба Л192, 2 – брюстерит [8], 3 – сколецит, 4 – вайрацит [43], 5 – α-кристобалит [5].



Как видим, эти значения  $d$  в пределах допустимых расхождений совпадают со значениями  $d$  для пяти рефлексов экспериментально полученной рентгенограммы, соответственно: 2,89(100); 6,35(67); 4,57(67); 3,25(11); 3,04(15).

После просмотра отражений для остальных минералов в выбранном интервале ключа убеждаемся, что все они исключаются из числа возможных в пробе Л192 фаз по значениям  $d$ , а многие и по составу. Так, вторым после брюстерита в ключе назван гексагидрит, главный рефлекс которого со значением  $d = 4,40\text{Å}$  не проявился на рентгенограмме нашей пробы. Далее в этом перечне указаны сульфиды, теллуриды и вольфраматы, которые по внешним признакам не соответствуют материалу пробы Л192.

Брюстерит  $(\text{Na,Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  относится к силикатам группы цеолитов. Находим в рентгенометрическом определителе минералов соответствующую этому соединению карточку № 709 и заносим его рентгенометрические данные в таблицу 4. Наблюдаем подтверждение достоверности идентификации этой фазы, поскольку практически все ее рефлексы совпадают с соответствующими им отражениям на изученной рентгенограмме.

Из числа отражений пробы Л192, которые остаются не идентифицированными на этом этапе работы, наиболее высокую интенсивность ( $I = 94\%$ ) имеет максимум со значением  $d = 2,83\text{Å}$ . Предел возможных колебаний значений  $d$  диагностических рефлексов будет составлять  $2,83 \pm 1\% \text{Å}$ , то есть от 2,858 до 2,80Å. Находим эту область ключа по левой его графе. Дальнейшее исследование показало, что в выбранном интервале нет соединения, диагностические рефлексы которого удовлетворительно совпадали бы с отражениями нашей пробы. Приходим к выводу, что рентгеновские данные для искомой кристаллической фазы в рентгенометрическом справочнике [8] отсутствуют, следовательно, необходимо выбрать другую методику ее диагностики.

Поскольку мы уверенно установили в изучаемом веществе брюстерит, логично предположить, что здесь присутствуют и другие минералы из группы цеолитов, для которых характерно образование в пустотах вулканических пород как продуктов низкотемпературных гидротермальных процессов. Воспользуемся рентгеновскими характеристиками таких соединений, приведенными в справочнике [4, стр. 452]. Находим, что практически без сомнений в нашей пробе диагностируется сколецит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : все его сильные отражения проявились на нашей рентгенограмме, а расхождение значений  $d$  составляют не более 1%.

После занесения сведений о сколеците в таблицу 4 снова обнаруживаем несколько не диагностированных пиков, из которых наиболее интенсивный ( $I = 67\%$ ) соответствует  $d/n$  области 3,38Å. Из числа цеолитов [4] по этому признаку выбираем вайрацит  $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ , главный диагностический рефлекс которого соответствует сеткам с межплоскостными расстояниями 3,39( $I = 100\%$ ). На рентгенограмме пробы Л192 интенсивность этой отражения несколько снижена, поскольку вайрацит не является главной составляющей частью изучаемого вещества. Четко проявились и другие сильные рефлексы этого цеолита (таблица 4):

5,57(80); 3,42(60); 2,215(40); 1,732(40). Остальные его пики перекрываются отражениями, характерными для брюстерита.

На данном этапе работы не диагностированной остается только одно отражение изучаемой пробы, соответствующее межплоскостным расстояниям 4,05 Å. Некоторые представители группы цеолитов имеют сильные отражения в области 3,56-4,07 Å, но у всех из них есть также сильные рефлексии в области 9,1-10,1 Å, поэтому они исключаются из дальнейшего рассмотрения. Характерными парагенетическими спутниками цеолитов, выполняющих газовые полости в базальтах и других вулканических породах, являются соединения группы кремнезема: кварц, тридимит и кристобалит. Из названных минералов  $\alpha$ -кристобалит  $\text{SiO}_2$  имеет главное диагностическое отражение, соответствующее межплоскостным расстояниям 4,04 Å. Другие рентгеновские рефлексии этого соединения имеют низкую интенсивность [5] и перекрываются в нашей многокомпонентной пробе максимумами сопутствующих фаз.

Вывод: в составе пробы Л129 установлено три минерала из группы цеолитов – брюстерит, сколецит и вайрацит, а также сопутствующий им  $\alpha$ - кристобалит.

## 8. Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о выполнении задания лабораторной работы оформляется на листах формата А4. Текст размещают на одной стороне листа, оставляя поля: правое шириной 10 мм, остальные 20 мм. Номера страниц проставляют возле нижнего поля, посередине страницы. В тексте могут быть использованы только общепринятые сокращения. Порядок размещения информации на обложке – общий для таких материалов в НГУ.

Порядок изложения содержания отчета

1. Цель лабораторной работы, задание.
2. Исходные данные: номер дифрактограммы и номер пробы, общие сведения о веществе пробы – морфологические признаки и физические свойства, предполагаемый состав (класс или группа минералов), геологическая привязка, копия дифрактограммы или части ее (по согласованию с преподавателем), тип рентгеновской установки и условия съемки рентгенограммы, название металла анода рентгеновской трубки, длина волны рентгеновского излучения.
3. Содержание работы. В этом разделе последовательно перечисляют этапы работы и кратко излагают результаты исследований по каждому из них:
  - изучение дифрактограммы, оценка степени окристаллизованности изучаемого вещества;
  - оценка интенсивностей дифракционных максимумов:  $I$  (мм),  $I$  (%);
  - определение значений углов  $2\theta$  для каждого пика (максимума);

- вычисление значений  $d/n$  для каждого рентгеновского отражения; результаты измерений и расчетов привести в виде таблицы;
- сопоставление полученных результатов с эталонными данными о интенсивностях отражений и межплоскостных расстояниях для предполагаемых в составе пробы минералов;
- выводы о фазовом составе пробы с названиями и химическими формулами основного компонента и примесей, ориентировочной оценкой количественного содержания фаз;
- краткие сведения о минералах пробы: внешние признаки, кристаллохимическая группа, условия образования;
- список литературных источников.

В тексте обязательно помещают таблицу, в которой приводятся рентгеновские данные для изучаемого вещества и фаз-эталонов. Для минералов, содержание которых в пробе значительно, а соответствующие им диагностические рефлексы на дифрактограмме имеют высокую интенсивность, приводят полную рентгеновскую характеристику фазы-эталона, взятую из соответствующих справочников [4-8,12], а для примесных фаз можно указать только наиболее сильные отражения эталонов. Минералы в таблице следует размещать так, чтобы значения  $d/n$  для главных диагностических отражений минералов-эталонов были записаны на одной строке с соответствующими максимумами пробы, как показано в таблицах 3 и 4. Для достижения наглядности в этой таблице желательно выделить цветом строки, на которых приведены сведения о диагностических рефлексах разных фаз-эталонов и соответствующие им отражения изучаемого вещества.

При выполнении задания и при составлении отчета следует ознакомиться с содержанием раздела «Примеры выполнения заданий по рентгенофазовому анализу». Выводы о минеральном составе изучаемой пробы подкрепляют не только ссылкой на данные, приводимые в соответствующей таблице, но и результатами конкретного анализа сходства или различия между веществом пробы и эталоном. В первую очередь сравнивают интенсивности и межплоскостные расстояния для наиболее сильных рентгеновских отражений, оценивают степень сходства общего мотива рентгенограмм. При полиминеральном составе изучаемого вещества желательно увязывать интенсивности диагностических рефлексов каждой фазы с ее вероятным содержанием в пробе.

Допустимыми являются ситуации, когда примесная фаза представлена 1-2 слабыми рентгеновскими отражениями и не может быть идентифицированной.

## 9. Вопросы для самоконтроля

1. Какое рентгеновское излучение называют характеристическим или дискретным?
2. От чего зависит длина волны характеристического рентгеновского излучения?
3. Какое рентгеновское излучение называют тормозным или белым?
4. Объясните принцип действия рентгеновской трубки.
5. Объясните физический смысл уравнения Вульфа-Брэгга.
6. Какие свойства рентгеновских лучей вам известны?
7. Зачем минеральное вещество измельчают при его изучении рентгеновским методом Дебая-Шеррера?
8. Какой вид имеет дифракционная картина при съемке рентгеновским методом «порошка»?
9. Какие вам известны способы записи рентгенограмм?
10. Объясните понятие «порядок рентгеновского отражения».
11. Какие задачи можно решить с помощью рентгеновского метода Дебая-Шеррера?
12. Назовите преимущества и недостатки качественного фазового анализа при использовании фотометода.
13. Какие преимущества имеет дифрактометод по сравнению с фотометодом?
14. Как оценивают интенсивность рентгеновских отражений на рентгенограмме?
15. Какие особенности характерны для рентгенограммы слабо окристаллизованных и субколлоидных веществ?
16. Как определяют положение рентгеновских рефлексов на дифрактограмме?
17. Объясните сущность рентгеновского метода Дебая-Шеррера.
18. Почему на рентгенограмме, записанной фотометодом, изменяется кривизна рентгеновских линий?
19. Поясните назначение фильтров рентгеновского излучения.
20. По каким признакам можно выделить в рентгеновской пробе преобладающую и примесную фазы?
21. При каких условиях идентификацию минеральной фазы в изучаемой пробе можно считать успешной?
22. Объясните общий порядок работы по рентгеновскому анализу для случая, когда исследователь не располагает предварительными сведениями о возможном составе пробы.
23. Объясните общий порядок работы по рентгеновскому анализу, когда исследователю известны группы или классы химических соединений, которые могут быть в составе изучаемой пробы.

24. Какова точность определения углового положения рефлексов на дифрактограмме?
25. Чем нужно руководствоваться при оценке отклонений значений  $d/n$  для изучаемого вещества и фазы-эталона?
26. С какой целью предусматривается вращение препарата при записи рентгеновского спектра?
27. На примере тригональных карбонатов Ca, Mn, Fe покажите, как изменяются значения  $d/n$  главных диагностических линий при изоморфном замещении катионов в структуре минералов.
28. Объясните понятие «Символы рентгеновских отражений».
29. По какому принципу составлен ключ в рентгенометрическом определении минералов В.М. Михеева?
30. С какой целью при диагностике некоторых минералов записывают дифрактограмму для вещества, обработанного органическими жидкостями?
31. Укажите сходство и отличительные особенности рентгеновских данных для минералов двух групп: гидрослюды и каолинита.
32. Укажите сходство и отличительные особенности рентгеновских данных для монтмориллонитов и хлоритов.
33. Сравните области значений межплоскостных расстояний наиболее характерных рентгеновских рефлексов для монтмориллонитов и гидрослюды.
34. Как изменяется  $\lambda_{K\alpha}$  при увеличении атомного номера металла, из которого изготовлен анод рентгеновской трубки?

## 10. Библиографический список

1. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск.: Наука, 1986.
2. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. – 364 с.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.- М.: Металлургия, 1970.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: в 5т. – М.: Мир, 1966. – Т.4. – 481 с.
5. Минералы .Справочник: в 7 т. – М.: Наука, 1965 – Т.2, вып.2 – 341 с.
6. Минералы. Справочник: в 7т. – М.: Наука, 1967. –Т. 2, вып. 3. – 676 с.
7. Минералы. Справочник: в 7т. – М.: - Наука, 1987 – Т. 7 – 480 с.
8. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.:-Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
9. Морозова И.К. Кристаллография и методы исследования структур. – М.: Изд-во Моск. Энергет. ин-та, 1973. – 270 с.
10. Никопольский марганцеворудный бассейн. – М.: Недра, 1964. – 535 с.
11. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965. – 599 с.
12. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
13. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. – Л.: изд-во ЛГУ, 1955. – 144 с.

Приложение 1.

Значения межплоскостных расстояний ( $d, \text{Å}$ ) для наиболее характерных рефлексов на рентгенограммах некоторых групп минералов

Класс	Группа минералов	$d, \text{Å}$
1	2	3
Слоистые силикаты и алюмосиликаты	<i>Группа монтмориллонита</i>	
	монтмориллонит-1	15,3(10); 4,50(10); 3,07(8); 2,25(10)
	монтмориллонит-2	11,5(10); 4,45(8); 2,567(7); 1,495(8)
	монтмориллонит-3	9,50(10); 4,42(8); 2,555(8); 1,690(6)
	нонтронит	15,6(10); 4,55(10); 2,62(8); 1,519(10)
	сапонит (керолит)	14,9(10); 4,57(5); 3,03(7); 1,528(10)
	бейделлит-1	15,10(10); 4,45(10); 5,03(8); 3,02(10)
	бейделлит-2	9,46(4); 4,50(6); 1,52(10); 2,62(8)
	Al-нонтронит	4,56(10); 2,564(9); 1,528(10); 2,62(5)
	Mg-бейделлит	15,8(8); 4,57(10); 2,65(8); 1,527(10)
	гекторит	4,46(6); 2,60(8); 1,511(10); 1,302(6)
	<i>Группа хлорита</i>	
	хлорит-1	13,85(10); 7,01(8); 4,69(8); 1,537(5)
	прохлорит	13,6(4); 6,90(8); 4,646(6); 3,480(10)
	шамозит	14,0(3); 6,93(10); 4,63(7); 3,59(5)
	шериданит	13,6(6); 7,01(7); 4,69(9); 3,518(10)
	клинохлор	14,20(5); 8,38(3); 3,53(10); 2,812(8)
	пингвит	9,0(2); 7,2(10); 3,58(10); 2,41(10); 4,4(7)
	рипидолит	7,05(8); 4,68(6); 3,53(7); 2,59(10); 2,46(4)
	хлорит-2	6,94(10); 3,505(10); 4,646(9); 2,81(6)
	<i>Группа слюд</i>	
	мусковит	10,03(10); 5,02(5); 4,52(7); 3,342(9); 2,568(10)
	биотит-1	10,0(10); 3,34(10); 2,63(8); 2,44(6); 1,541(8)
	биотит-2	10,9-9,8(8); 3,36(10); 2,61(10); 2,42(8)
	биотит-3 (выветрелый)	13,7(8ш); 11,8-9,8(6ш); 4,17(10); 3,36(4ш)
	флогопит	3,69(6); 3,36(10); 3,14(6); 2,909(8); 2,17(10)
	лепидомелан	10,1(10); 3,36(10); 2,65(8); 2,452(8); 2,186(8)
	<i>Группа гидрослюд</i>	
	гидрослюда (иллит)-1	9,9(8); 4,45(10); 3,35(10); 3,87(6)
	гидрослюда-2	10,6(8); 4,49(8); 2,57(10)
	гидрослюда-3	6,7(3); 4,41(7); 2,515(8); 1,48(10)
	гидромусковит	9,98(8); 5,02(8); 3,34(10); 2,59(10)
браммалит	10,2(10); 4,40(10); 3,20(10); 2,54(3)	

Класс	Группа минералов	d, Å	
1	2	3	
	гумбеит	10,76(5); 4,98(5); 4,75(9); 2,58(10)	
	глауконит-1	10,03(1); 4,515(6); 2,58(10); 1,505(10)	
	глауконит-2	10,0(2); 3,67(5); 2,58(10); 4,5(5)	
	селадонит	10,0(8); 2,57(10); 4,52(8); 3,62(8); 3,31(8)	
	гидробиотит	11,4(8); 3,39(4); 2,59(10); 1,533(10); 1,67(6)	
	<i>Группа галлуазита</i>		
	галлуазит	10,4(8); 9,7(7); 4,41(10); 3,62(6); 1,48(10)	
	гарниерит	9,8(10); 6,9(2); 4,5(4); 2,65(6)	
	β-керолит	10,1(8); 4,96(3); 4,52(6); 2,6(8); 1,53(10)	
	метагаллуазит	7,2-7,5(8); 4,42(10); 3,578(8); 2,559(7)	
	<i>Группа септехлоритов</i>		
	амезит	6,93(8); 3,469(10); 2,46(6); 2,407(7)	
	шамозит	6,98(2); 4,53(5); 3,51(7); 2,48(5); 1,5(6)	
	кронстедтит	6,72(10); 3,49(7); 2,70(6); 2,41(6) 2,02(5)	
	гриналит	7,12(8); 3,519(8); 2,571(10); 1,503(6)	
	хром-амезит	7,0(10); 4,45(5); 3,86(5); 3,50(10); 2,58(7)	
	<i>Группа талька-пирофиллита</i>		
	тальк-1	9,25(10); 3,104(10); 1,525(10); 4,64(6)	
	тальк-2	5,17(2); 3,45(8); 3,118(10); 2,47(8)	
	пирофиллит	3,045(10); 1,489(9); 1,38(9); 2,41(4)	
	<i>Группа серпентина</i>		
	серпентин	7,38(9); 3,695(10); 2,463(9); 4,60(9)	
	α-керолит	7,31(10); 4,34(6); 3,51(8); 2,42(6); 1,7(6)	
	хризотил	7,36(9); 4,43(6); 3,66(10); 2,42(8); 1,5(10);	
	антигорит-1	7,24(10); 3,61(10); 2,59(9); 2,157(7); 4,6(4)	
	антигорит-2	7,16(9); 3,96(6); 3,588(10); 2,521(8); 1,5(6)	
	непуит	7,26(10); 3,61(2); 1,527(10); 3,61(8); 2,6(6)	
	<i>Группа каолинита</i>		
	аноксит	7,4(8); 4,6(10); 4,08(10); 3,59(8)	
	каолинит	7,14(10); 3,57(10); 1,487(10); 2,338(6)	
	накрит	7,15(10); 3,59(10); 2,416(10); 4,42(8)	
	диккит-1	7,24(10); 4,99(2); 4,48(6); 3,59(8)	
диккит-2	3,59(10); 2,345(10); 1,666(10); 2,589(7)		
Каркасные алюмосиликаты	<i>Группа цеолитов</i>		
	морденит	9,10(9); 6,8(9); 3,483(10); 6,61(9); 3,2(10)	
	клиноптилолит	9,0(10); 3,96(10); 3,42(6); 3,90(8)	
	гейландит	8,90(10); 7,94(2); 4,69(2); 3,89(3)	
	томсонит	8,0(6); 5,8(6); 4,67(8); 2,85(10); 3,48(8)	



Класс	Группа минералов	d, Å
1	2	3
	брюстерит	6,40(10); 4,6(8); 2,92(8); 5,2(6); 3,2(8)
	вайрацит	3,39(10); 5,57(8); 3,42(6); 2,309(5)
	сколецит	2,86(10); 5,81(4); 4,37(5); 6,53(3)
Оксиды и гидроксиды	<i>Группа оксидов железа</i>	
	гематит	2,696(10); 2,518(10); 1,834(10); 2,199(6)
	гидрогематит	3,305(10); 5,247(9); 2,54(10); 2,25(9)
	маггемит	2,94(8); 1,598(9); 1,468(10); 2,77(7)
	магнетит	2,541(10); 1,612(9); 1,479(9); 2,99(6)
	<i>Группа гидроксидов железа</i>	
	лепидокрокит	6,27(8); 3,292(10); 2,471(10); 1,937(10)
	Гетит	4,14(10); 2,70(8); 2,46(10); 1,725(8)
	гидрогётит	4,18(10); 2,69(8); 2,45(10)
	акаганеит	3,31(8); 2,54(8); 7,4(5); 2,29(5)
	<i>Группа оксидов марганца</i>	
	марокит	2,71(10); 2,22(10); 2,07(8); 4,82(5); 3,47(5)
	рамделлит	4,07(10); 2,55(10); 2,44(7); 1,66(8)
	пиролюзит	3,118(10); 2,404(9); 1,622(10); 1,555(8)
	браунит	2,72(10); 1,656(7); 2,14(5); 2,35(4)
	биксбиит	2,72(10); 1,657(9); 3,83(6); 1,421(8)
	гаусманит	2,49(10); 2,77(9); 1,544(8); 3,09(5)
	криptomелан	7,0(9); 4,94(10); 3,13(10); 2,41(8); 2,16(5)
	<i>Группа гидроксидов марганца</i>	
	тодорокит	9,65(10); 4,81(8); 3,20(4); 4,64(3); 2,4(4)
	вернадит	6,98(6); 2,385(10); 3,115(9); 2,147(8)
	рансьеит	7,508(10); 3,737(8); 2,698(9); 2,33(7)
	бёрнессит	7,31(10); 2,44(7); 1,418(8); 3,60(5)
	гроутит	4,17(10); 2,798(7); 2,675(7); 2,369(7)
	манганит	3,40(10); 2,64(6); 2,28(5); 1,708(4)
	голландит	7,05(2); 3,13(10); 3,50(6); 2,41(5); 2,20(5)
	псиломелан	2,19(10); 3,465(7); 2,875(7); 3,32(4)
халькофанит	6,88(10); 4,06(3); 2,224(7); 2,45(5)	
вудрафит	4,77(10); 9,5(5); 6,99(4); 4,40(3)	
коронадит	3,104(10); 3,466(6); 2,40(4); 2,205(4)	

Класс	Группа минералов	d, Å
1	2	3
	<i>Группа гидроксидов алюминия</i>	
	бёмит	6,11(10); 3,16(6); 2,346(5); 1,86(3)
	гиббсит	4,82(10); 4,41(2); 2,244(10); 4,37(5)
	диаспор	1,63(10); 2,13(8); 3,988(6); 2,554(6)
Оксиды и гидроксиды	<i>Группа хромипинеллидов</i>	
	хромит	2,42(10); 2,84(9); 4,65(8); 2,01(4)
	магнохромит	2,42(10); 2,84(9); 4,65(8); 2,0(9)
	алюмохромит	2,48(10); 4,76(8); 2,91(7); 2,05(7); 1,58(9)
	хромпикотит	2,499(10); 4,80(5); 2,07(7); 1,592(9); 1,461(9)
	магнезиоферрит	2,52(10); 1,479(10); 2,09(7); 2,17(6)
	<i>Группа кремнезема</i>	
	α-тридимит	4,39(10); 4,12(10); 3,73(9); 4,8(5)
	α-кристобалит	4,04(10); 2,489(2); 2,845(2); 3,138(1);
	β-кристобалит	4,15(10); 2,53(8); 1,64(6); 2,07(3)
α-кварц	3,343(10); 4,26(4); 1,817(2); 1,541(2)	
Карбонаты	<i>Группа кальцита</i>	
	кальцит	3,029(10); 1,869(9); 1,912(8); 2,09(8)
	марганцовистый кальцит	3,005(10); 1,845(8); 1,883(6); 1,875(7); 1,59(4)
	манганокальцит-1	2,975(10); 1,833(8); 1,860(6); 2,06(4); 1,58(4)
	манганокальцит-2	2,948(10); 1,850(8); 2,235(5); 2,40(3); 1,4(4)
	кальциевый родохрозит	2,88(10); 2,19(5); 2,40(4); 2,022(4); 3,7(3);
	родохрозит	2,85(10); 3,65(7); 1,762(8); 1,99(5)
	олигонит	2,798(10); 3,603(6); 2,138(8); 1,961(8)
	сидерит	2,791(10); 2,135(7); 1,733(9); 3,59(6)
	<i>Группа доломита</i>	
	марганцовистый доломит	2,91(10); 2,212(9); 2,034(6); 1,799(7)
	доломит	2,883(10); 2,191(5); 1,785(6); 2,015(4)
Фосфаты	<i>Группа вивианита</i>	
	вивианит	6,50(10); 7,30(9); 3,20(8); 2,97(7)
	У-керченит	6,68(10); 3,18(7); 2,96(8); 7,28(6)
	β-керченит	(6,7-7,1)(10); 2,97(9); 3,20(8); 2,71(8)
	α-керченит	6,7(10); 2,97(5); 4,91(3); 2,71(3)
	<i>Группа апатита</i>	
	фторапатит	2,798(10); 2,702(6); 1,838(6); 3,43(3)

Класс	Группа минералов	d, Å
1	2	3
	Sr-гидроксилапатит	2,889(10); 2,442(9); 2,046(7); 1,954(7)
	хлорапатит	2,76(10); 1,954(6); 1,84(6); 2,308(4)
	<i>Карбонапатиты</i>	
	франколит	2,789(10); 2,694(6); 3,051(3); 2,62(3)
	подолит	2,811(10); 2,712(6); 1,941(4); 3,437(2)
	курскит	2,796(10); 3,336(8); 3,447(5)
Сульфаты	<i>Группа алунита</i>	
	алунит	2,97(10); 3,48(8); 3,27(7); 1,891(10)
	ярозит	3,06(10); 2,27(8); 1,96(8); 2,52(6)

Примечание: 1 – в скобках указаны интенсивности рентгеновских отражений; 2 – буквой «ш» отмечены широкие, размытые рентгеновские линии.