Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени Горного института им. Г В. Плеханова, т. XXXVIII, вып. 2, 1961 г.

ОБЗОР НЕОПУБЛИКОВАННЫХ НАУЧНЫХ РАБОТ В. И. МИХЕЕВА

Н. Н. Стулов

В рентгеновской лаборатории Ленинградского горного института, которой руководил В. И. Михеев, систематически проводились исследования по определению вещественного состава разнообразных продуктов и минеральных образований. Эти работы выполнялись по просьбе различных производственных и научных организаций.

Объекты, передаваемые в лабораторию для исследований, обычно являлись тонкодисперсными и порошковатыми. Иные методы по изучению такого материала были или недостаточными, или просто неприменимыми. В лаборатории образцы подвергались тщательному рентгенометрическому исследованию методом порошка. По результатам исследований составлялся научный отчет, который передавался соответствующей организации и один экземпляр направлялся в библиотеку института.

За послевоенный период В. И. Михеевым было составлено 65 таких отчетов. Аналогичные отчеты по проведенным исследованиям довоенных лет не сохранились, так как они находились в лаборатории, которая во время блокады Ленинграда была разрушена. Заново рентгеновская лаборатория была создана В. И. Михеевым по возвращении из армии.

Каждый отчет представляет собой ценное научное исследование. Из детального ознакомления с этими отчетами прежде всего убедительно выявляются широкие возможности рентгенометрического метода для диагностики веществ и успешное применение его для решения различных практически важных вопросов. В отчетах содержится много ценного по разработке самого рентгенометрического метода исследования и часто выявляется оригинальный подход к решению поставленных задач. Исходя из этого, представляется важным дать хотя бы краткую характеристику некоторым из этих неопубликованных работ В. И. Михеева.

Необходимо указать, что в выполнении значительной части описываемых исследований принимали участие И. В. Михеева (И. В. Иогансен) и А. И. Калинин. В прилагаемом к статье перечне научных отчетов сделаны соответствующие ссылки.

Во всех рассмотренных ниже исследованиях применялся рентгенометрический метод порошка. Источником рентгеновских лучей служила ионная рентгеновская трубка с железным антикатодом ($\lambda_\alpha = 1{,}934$ *kX*, $\lambda_\beta = 1{,}753$ *kX*). Съемка производилась, как правило, в цилиндрических

камерах диаметром 68 *мм*. Иногда применялись камеры диаметром 140 *мм*. Столбик порошка приготовлялся с помощью стеклянного капилляра с внутренним диаметром 0,8 *мм*. В некоторых случаях не удавалось приготовить столбик порошка, тогда метод исследования несколько видоизменялся. Поправки на поглощение препарата вводились по хлористому натрию, причем для каждого образца снимались две дебаеграммы — одна для чистого исследуемого материала, другая — для смеси образца с хлористым натрием. Измерение снимков производилось полумиллиметровой линейкой; для каждой пары линий бралось три промера и затем принималось среднее значение.

Интенсивности оценивались визуально по 10-балльной шкале, причем самой яркой линии снимка приписывался балл 10, а самой слабой, едва различимой линии — балл 1.

I. На одном ленинградском заводе изготовлялись латунные фильтры с внутренней посеребренной поверхностью. Было обнаружено, что на значительной части готовых изделий, хранившихся в закрытом помещении, происходит резкое изменение посеребренной поверхности. Ясно, что брак образуется в результате химической коррозии поверхности изделий. Для завода важно было установить химический состав новообразований. Материала для анализа новообразований было чрезвычайно мало, поэтому все примененные методы по установлению причин брака не дали результатов.

Новообразования на изделиях по внешнему виду разделялись на три группы:

1. Светло-желтые налеты на посеребренной поверхности, расположенные в виде округлых пятен, возникшие как бы за счет высыхания капель жидкости. Толщина этих налетов измерялась микронами и они не отделялись от посеребренной поверхности изделий.

2. Мелкие, размером в несколько сотых долей миллиметра, зеленые, порошковатые образования, находившиеся обычно в центре пятен, указанных в группе 1. При отделении этих продуктов с поверхности обнаруживалось, что в основании их и внутри порошковатой массы содержится влага, которая долго не высыхает.

3. Черные порошковатые налеты на дне воронок.

Материала для приготовления спрессованного столбика порошка было недостаточно. Поэтому способ приготовления препарата был видоизменен и состоял в следующем. На тонкую стеклянную нить наносился порошок испытуемого вещества и в таком виде препарат укреплялся в камере Дебая. Предварительно стеклянная нить слегка смачивалась ацетоном, чтобы порошок надежно держался на нити. Все же вещества было так мало, что удавалось намазать порошком только самый кончик нити. Последующее взвешивание препарата на аналитических весах показало, что количество испытуемого вещества препарата измерялось десятыми или сотыми долями миллиграмма (0,2—0,05 *мг*), тогда как обычно для этих целей берется несколько миллиграммов.

Расшифровка полученных дебаеграмм позволила установить следующий вещественный состав продуктов коррозии.

1. Продукты коррозии на посеребренной поверхности изделий содержат азотнокислые соли серебра, поэтому можно считать, что они образуются за счет воздействия азотной кислоты или ее паров на посеребренную поверхность. В первой стадии воздействия на серебро образуются светло-желтые налеты азотнокислого серебра.

2. При дальнейшем действии азотной кислоты электролитическое серебро в отдельных местах изделий разъедается и обнажаются участки латуни. После этого в результате действия азотной кислоты обра-

зуются зеленые азотнокислые соли меди и серебра сложного состава, очень гигроскопические, поглощающие воду из воздуха.

3. Образующиеся на поверхности изделий кислые растворы обусловливают электрохимическое действие, которое усиливает действие азотной кислоты.

4. Химические опыты по воздействию паров азотной кислоты на посеребренную поверхность изделий, воспроизведенные искусственно, подтвердили приведенные выше соображения и дали ту же картину процесса.

В процессе производства указанных изделий ни азотная кислота, ни ее соли не применялись. Тщательное выяснение причин появления азотной кислоты на готовых изделиях показало, что посеребренные изделия перед отправкой на склад проходили испытания с применением искровых разрядов. Эти разряды и являлись причиной образования из азота воздуха двуокиси азота, которая и давала пары азотной кислоты.

II. Стальные изделия, полуженные электролитическим способом, после многодневного лежания на складе приходили в негодность вследствие образования на луженой поверхности мелких волосовидных кристаллов. Кристаллики размерами до нескольких миллиметров в длину при толщине в несколько микрон вырастали в виде игл. Лужение производилось электролитическим способом; некоторые стальные изделия перед лужением покрывались также электролитическим способом тонким слоем меди или латуни толщиной около двух микрон.

Для выяснения причины брака необходимо было определить вещественный состав паразитических кристаллов. Было исследовано 14 образцов и установлено, что во всех случаях паразитические кристаллы являются кристаллами тетрагональной модификации олова (белого олова). Только в одном образце с латунным подслоем наряду с белым оловом была констатирована окись цинка.

В ходе исследования была установлена интересная закономерность влияния габитуса кристаллов олова на характер дебаеграмм. Для иллюстрации этого приведем результаты исследований образцов 1 и 5.

Образец 1. Если сопоставить интенсивность линий типа *hk*0 для дебаеграмм литого олова (пищевого олова) и интенсивности линий, этого же типа для паразитических кристаллов олова образца 1, то получаются следующие результаты:

	Образец 1	Пищевое олово
200	7	4
220	5	3
400	4	2
420	7	4
101	10	10
312	10	10

Как видно, линии с символом типа *hk*0 для пищевого олова занижены по сравнению с интенсивностями соответствующих линий олова образца 1. Это расхождение обязано различию в габитусе исходных кристаллов олова. Вследствие игольчатого облика кристаллов образца 1 линии с символами типа *hk*0 получают заметно более высокую интенсивность по сравнению с соответственными линиями литого олова, имеющего изометрический облик кристаллов.

Образец 5. Была снята дебаеграмма с луженой проволочной спиральной пружины из стали без подслоя. Как показал расчет, все линии снимка относятся к тетрагональной модификации олова. Однако соотношение интенсивностей линий олова на дебаеграмме образца 5 получилось резко отличным не только от соотношения интенсивностей иголь-

чатых кристаллов, но также и от соотношения, обычно наблюдающегося на дебаеграмме пищевого (литого) олова. Резко усиленными отражениями для образца 5 оказались 101, 112, 211, 312 и 332, т. е. линии, являющиеся отражениями от косых граней. С другой стороны, несколько пониженной интенсивностью обладали отражения типа $hk0$.

Схема такого соотношения интенсивностей объясняется таблитчатым или даже чешуйчатым габитусом кристаллов. В самом деле, если кристаллы олова имеют вид чешуек по (001), то линии типа $hk0$ неизбежно ослабляются, а усиленными оказываются отражения от плоских сеток, сильно наклоненных к четвертной оси симметрии.

Для подтверждения правильности приведенных соображений кристаллы таблитчатого и игольчатого олова расплавлялись, а последние также растирались, затем снималась дебаеграмма.

После расплавления паяльником полуды, состоящей из кристаллов чешуйчатого или игольчатого габитусов, получались типичные дебаеграммы литого олова с одинаковыми параметрами ячейки.

Растирание игольчатых кристаллов олова приводит к ослаблению интенсивностей линий типа $hk0$. Эти опыты с очевидностью доказывают, что различие в соотношении интенсивности образцов обусловлено эффектом габитуса кристаллов.

По поводу причин образования паразитических кристаллов олова на луженой поверхности стальных изделий в отчете были высказаны следующие соображения.

При электрокристаллизации в сернокислотных электролитических ваннах во время осаждения кристаллов олова на изделия происходит захват электролита, и тем больше, чем больше пористость полуды. Тем самым в слое полуды остается раствор сульфата олова. Когда такой раствор находится между кристаллами олова и нет доступа кислороду воздуха, устойчивым будет сульфат двухвалентного олова $Sn''SO_4$. В период хранения луженых изделий на складе в силу медленной диффузии сульфат двухвалентного олова выступает по порам на внешнюю поверхность слоя полуды и приходит в соприкосновение с кислородом воздуха. Вследствие избытка кислорода сульфат двухвалентного олова переходит в сульфат четырехвалентного с выделением металлического олова. Металлическое олово выпадает в виде тонких иголочек на поверхности луженых изделий.

Для устранения брака луженых изделий рекомендовалось путем уменьшения плотности тока при электролизе добиться уменьшения количества пор в покрытии, а также создать ориентированное расположение кристаллов олова. В последующем правильность выводов и данных рекомендаций была блестяще подтверждена заводской практикой.

III. При изготовлении тонких цинковых покрытий на железных стержнях было обнаружено изменение физических свойств покрытия. Слой цинка толщиной от 1 до 30 μ, который наносился на железные стержни, имел твердость, коррозионную устойчивость и другие физические свойства, отличные от аналогичных свойств, известных для цинка. Изменение физических свойств цинкового покрытия вызывалось, очевидно, изменением вещества и кристаллической структуры покрытия в результате диффузии железа в цинковый слой.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе исследовались железные проволоки диаметром 0,6—1 *мм*, покрытые слоем цинка в 1, 5; 7; 14; 22 и 34 μ, который наносился при температуре 300—400°. Было обнаружено, что во всех образцах чистый цинк отсутствует и вследствие диффузии железа превращается в интерметаллические γ-

и ε-фазы системы цинк — железо. В нижних слоях цинкового покрытия образуется γ-фаза состава Fe_5Zn_{21} с электронной концентрацией 21/13, причем Fe приписывается нулевая валентность. Эта фаза относится к кубической сингонии и имеет структуру, аналогичную γ-латуни в системе медь — цинк (Cu_5Zn_8)

При одномикронном цинковом покрытии вся верхняя часть образца состоит из этой одной ν-фазы. При увеличении толщины покрытия от 5 до 34 μ наряду с γ-фазой идет образование ε-фазы состава $FeZn_7$ и электронной концентрацией 7/4. Эпсилон-фаза относится к гексагональной сингонии с размерами элементарной ячейки $a=5{,}40$ *kX*; $c=8{,}74$ *kX*. По мере увеличения толщины покрытия увеличивается относительное количество ε-фазы. Во внутренних слоях ребро ячейки γ-фазы меньше, чем в верхних. Таким образом, можно подумать, что γ-фаза имеет переменный состав за счет растворения в ней цинка. Чем дальше к периферии от границы железо-покрытие, тем больше размер элементарной ячейки γ-фазы. Такого же сорта изменения наблюдаются и в размерах ячейки ε-фазы.

На втором этапе исследования была выяснена возможность диффузии атомов цинка в железо. Для этого с проволок было удалено цинковое покрытие: в первом случае — электрохимическим путем и во втором — обработкой серной кислотой. В результате рентгенометрического исследования было найдено, что в образцах, протравленных электрохимическим способом, содержится ν-фаза, в которой находится 70 атм. % Zn, а для образцов, протравленных кислотой, — 77,4 атм. % Zn.

IV В работе «Рентгенометрическое исследование продуктов коррозии чугунных изделий» для Транспортной академии был определен вещественный состав вторичных новообразований на чугуне и размер кристалликов для этих продуктов.

В рентгеновскую лабораторию были переданы две прямоугольные пластинки. Пластинка Б изготовлена из чугуна марки МЗ, а пластинка М из аустенитового чугуна. Исходные пластинки были предварительно помещены в камеру, где подверглись действию отработанных газов двигателя внутреннего сгорания. В результате воздействия отработанных газов на пластинках возникли продукты коррозии в виде ржавых налетов (тонкопорошковатые образования буровато-коричневого цвета) Порошковатые продукты и аустенитовый чугун не обладали заметными магнитными свойствами, тогда как образец Б был сильно магнитен. Расшифровка полученных с продуктов коррозии дебаеграмм показала следующее:

1. Продукты коррозии образца Б состоят из гидрогетита состава $FeO(OH)\cdot mH_2O$. Размеры элементарной ячейки: $a=4{,}624$ *kX*; $b=9{,}945$ *kX*; $c=3{,}032$ *kX*.

2. Вещественный состав продуктов коррозии образца М соответствует β-модификации гидроокиси железа $\beta\,Fe_2O_3\cdot H_2O$. Следует отметить, что из трех известных до сих пор модификаций моногидрата окиси железа в природе встречены только две: гетит — $\alpha\,Fe_2O_3\cdot H_2O$ и лепидокрокит $\gamma\,Fe_2O_3\cdot H_2O$. Третья модификация $\beta\,Fe_2O_3\cdot H_2O$ до сих пор в природных условиях не установлена.

На дебаеграмме с продуктов коррозии образца М было всего 10 линий, довольно слабых и размытых. Самая яркая линия с межплоскостными расстояниями 2,534 *kX* представляла полосу почернения шириной 1,8 *мм* с размытыми краями.

Как указывалось, были определены также размеры отдельных кристалликов продуктов коррозии. Определение размеров кристалликов

основывается на размытости линий с применением видоизмененной формулы Н. Я. Селякова:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где L — размер частиц, *kX*;
λ — длина волны рентгеновских лучей, *kX*;
θ — угол отблеска, *град*;
β — полуширина полосы при отсутствии инструментального эффекта;
λ и θ известны из опыта.

Полуширина линии вычислялась по приближенной зависимости

$$\beta = B - \frac{b^2}{B},$$

где B — наблюдающаяся полуширина линии, равна:

$$B = \frac{l}{D} \quad рад,$$

где l — полуширина линии, *мм*;
D — диаметр камеры, *мм*;
b — полуширина линии эталона, у которого эффект расширения обусловлен лишь инструментальным эффектом, *рад*. За величину b принималась ширина линии дебаеграммы хлористого натрия, снятой в той же камере ($D = 68$, *мм*; $b = 0{,}00734$; $b^2 = 0{,}000054$).

Ход вычисления размеров частиц для образцов Б и М ясен из табл. 1.

Таблица 1

Образец	d, *kX*	$B = \frac{l}{D}$	$\frac{b^2}{B}$	$\beta = B - \frac{b^2}{B}$	$\cos\theta$	$\beta \cos\theta$	$L = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} kX$
Б	2,456	0,00882	0,00671	0,00211	0,9150	0,00193	1000
М	3,317 2,534	0,01176 0,01324	0,00459 0,00408	0,00767 0,00916	0,9515 0,00916	0,00730 0,008415	252 230

Таким образом, размеры отдельных кристаллитов продуктов коррозии для образца Б выражаются величиной порядка 0,1 μ, а для образца М — 0,025 μ.

V В течение нескольких лет с перерывами различной продолжительности в лаборатории проводились рентгенометрические исследования ультрамарина и промежуточных продуктов при его производстве. Было составлено семь отчетов за различные периоды исследований. Содержание их кратко изложить затруднительно. Остановимся лишь на некоторых моментах.

Для производства ультрамарина берется шихта: каолинита 36%, соды 30%, серы 30%, пека 4%. Основные этапы процесса получения ультрамарина сводятся к следующему: 1) нагрев исходной шихты до 500°; 2) нагрев до 720°; 3) выдержка при 720°; 4) окисление с понижением температуры до 670—680° (томление); 5) выгрузка из печи и промывка.

Рентгенометрическим методом были исследованы промежуточные продукты из каждого из этих этапов и установлено следующее.

1. Нагрев шихты до 500° сопровождается обезвоживанием каолинита и его частичным разложением. Образуется гипосульфит за счет полисульфидов.

2. После нагрева до 720° устанавливается образование ультрамарина, количество его доходит до 50%. Элементарная ячейка ультрамарина в этот период имеет минимальный размер. Каолинит полностью разложен и в качестве примесей наблюдаются гипосульфит и сера. Увеличение гипосульфита по сравнению с предыдущим этапом, по-видимому, объясняется увеличением количества образовавшихся полисульфидов.

3. Выдержка при 720° приводит к увеличению количественного содержания ультрамарина. Кроме того, происходит заметное увеличение размеров ячейки ультрамарина, связанное с внедрением в структуру полисульфидов. Уменьшение полисульфидов в свободном состоянии подтверждается уменьшением содержания гипосульфита и серы в образцах этой стадии.

4. В период томления особых изменений в вещественном составе образцов не замечается, за исключением исчезновения серы. Размеры ячейки ультрамарина также практически не меняются.

5. Готовая продукция характеризуется большим процентным содержанием ультрамарина и заметным увеличением ребра ячейки. По-видимому, часть серы (может быть и натрия) удаляется из структуры. В качестве примесей обнаруживается тенардит двух модификаций. В последующем во многих образцах продукта, полученного при температуре выше 550°, и главным образом при 700° и выше, был обнаружен нефелин, содержание которого достигало от 40 до 60%. Таким образом, было установлено, что из каолинитовой шихты на определенном температурном этапе возникают промежуточные продукты, состоящие из нефелина. Казалось, что нефелиновая фаза является неизбежной ступенью при образовании ультрамарина. Резонность такого представления поддерживалась чисто теоретическими соображениями о структурах каолинита, нефелина и ультрамарина, а также такими фактическими данными, как обнаружение нефелиновой фазы в продуктах нагревания каолинитовой шихты до температуры выше 550° По типу структуры нефелин (кольчатая структура) занимает промежуточное положение между каолинитом (слоистым силикатом) и ультрамарином (каркасной структурой).

Таким образом, устанавливалось, что ультрамарин может быть получен из нефелиновой шихты. Для проверки этого был проведен заводской опыт. В исходную шихту был взят так называемый «белый брак», образовавшийся при 800° при нагревании обычной шихты без доступа воздуха. Рентгенометрически было установлено, что «белый брак» состоит на 50% из нефелина и 50% из ультрамарина с пониженным ребром ячейки ($a=8{,}998\ kX$). Цвет «белого брака» серовато-голубой. При нагревании шихты из «белого брака» до 500° и несколько выше и выдерживании при этой температуре с доступом воздуха нефелин переходит в ультрамарин, а ультрамарин с малым ребром ячейки переходит в ультрамарин с нормальным размером ячейки, т. е. происходят приблизительно те же процессы, которые наблюдаются в образцах, приготовленных на обычной шихте в период томления. В результате этого цвет продукта изменяется от серовато-голубого до синего.

Рентгенометрическим методом был определен вещественный состав многочисленных промежуточных продуктов при производстве ультра-

марина с изменением технологического режима и состава исходной шихты.

VI. Для института Механобр было проведено рентгенометрическое исследование по определению вещественного состава вольфрамовых руд, подвергнутых переработке.

Шеелитовая руда при 200—225° и давлении в автоклаве 15—25 *ат* подвергалась обработке раствором соды с целью извлечения растворимого вольфрамовокислого натрия. Эта реакция не шла до полного извлечения вольфрама из руды, так как на поверхности зерен шеелита образовывались корки нерастворимых солей.

Необходимо было определить материал этих нерастворимых солей, препятствующих течению реакции до полного извлечения вольфрама, содержащегося в руде. В результате исследования было установлено, что по мере продолжительности обработки шеелита содой на зернах шеелита образуются корки карбонатов. В первой стадии эти нерастворимые корки состоят из арагонита и кальцита, в последующей стадии образуется новое вещество, по-видимому, типа двойных карбонатов натрия и кальция. К сожалению, вещественного состава корки в этой последней стадии определить не удалось за отсутствием эталонов. Не исключена возможность, что эта корка окажется состоящей из шортита.

В. И. Михеев на примере шеелита подтвердил установленную им совместно с И. И. Шафрановским[1] следующую закономерность: символы наиболее ярких линий дебаеграмм соответствуют символам морфологически наиболее важных граней кристаллов шеелита. Из общего числа 20 форм, наблюдающихся на кристаллах шеелита, для 18 имеются достаточно яркие линии на дебаеграмме. Все габитусные грани представлены на снимке несколькими порядками отражений высокой или средней интенсивности. Наиболее важной габитусной грани (дипирамиде) соответствует самая яркая линия снимка. Крупным граням соответствуют более яркие линии снимка, чем второстепенным.

VII. Для института Механобр было проведено также рентгенометрическое исследование вещественного состава продуктов агломерации силикатных руд. Составлено два отчета.

Определялся вещественный состав для многочисленных промежуточных продуктов при технологической переработке и обогащении этих руд.

В частности, устанавливался вещественный состав нонтронитов из Батамшинского месторождения, обожженных при различной температуре. Нонтронит после обжига при 500° в течение двух суток состоял из гематита и неразложившегося до конца нонтронита. После обжига при 900° в течение двух суток под микроскопом он не отличался от предыдущего образца. Макроскопически в этом образце отмечались лишь красноватый оттенок и большое количество непрозрачного стекла. Рентгенометрическое исследование показало, что кристаллическая фаза образца состоит из гематита и в стекловатой массе, возникшей за счет разрушения нонтронита, содержатся мелкие кристаллиты γ-модификации окиси железа (γFe_2O_3 маггемит) с ребром ячейки $a = 8{,}313$ *kX*. Кристаллическая фаза нонтронита, прокаленного при 1200°, состояла из маггемита и кристобалита тетрагональной модификации. В кристаллической фазе нонтронита, прокаленного при 1300°, были установлены оливин и кристобалит. Рентгенометрическим методом определялся также вещественный состав немагнитной фракции агломерата из маг-

[1] См. «Рентгенометрический способ определения морфологически важных граней кристаллов». Зап. Всес. минералог. об-ва, 1949, ч. 79, вып. 3, стр. 169—171.

нетитового концентрата. Указывалось, что микроскопически в этой фракции устанавливается таласкит (разновидность фаялита).

Дебаеграмма с этого образца имела 55 весьма четких линий. Главная часть кристаллической фазы была представлена сильножелезистым членом оливиновой изоморфной серии. По символам (hkl) отражающих плоских сеток определены размеры элементарной ячейки оливина. Ромбическая ячейка имеет размеры: $a=4{,}812$ kX; $b=10{,}472$ kX; $c=6{,}060$ kX. Наибольшее значение для определения минералов изоморфной группы оливина имеет константа c. Она как раз и определяется по одной из самых ярких линий с межплоскостным расстоянием 1,515 kX.

Длина оси c в группе оливина выражается формулой

$$c = 4{,}097 + 2{,}500R'' \qquad (1)$$

где R'' — средний размер двухвалентного катиона.

Для форстерита (магнезиальный член оливиновой серии) средний размер радиуса катиона $R''=0{,}75$ и длина оси $c=5{,}972$ kX. У чистого фаялита $R''=0{,}79$ и $c=6{,}072$ kX. Если написать общую химическую формулу оливина как

$$(Mg_{1-x},\ Fe''_x)_2\,SiO_4,$$

то

$$R'' = 0{,}75\,(1-x) + 0{,}79x = 0{,}75 + (0{,}79 - 0{,}75)\,x = 0{,}75 + 0{,}04x.$$

87431

Подставляя найденное значение R'' в формулу (1), получим

$$c = 4{,}097 + 2{,}500\,(0{,}75 + 0{,}04x),$$

или

$$c = 5{,}972 + 0{,}1x, \qquad (2)$$

где x — число атомов Fe'' замещающее магний.

Формула (2) позволяет определить значение x, если известен параметр c оливина. Например, для оливина исследуемого образца $c=6{,}060$. Подставляя это значение в формулу (2), получим

$$6{,}060 = 5{,}972 + 0{,}1x,$$

откуда

$$x = 0{,}88.$$

Таким образом, если оливин исследуемого образца содержит катионы, кроме кремния, только магния и закисного железа, то его химическая формула имеет вид:

$$(Mg_{0,12},\ Fe''_{0,88})_2\,SiO_4.$$

Однако в приложенном к исследуемому образцу описании указывается присутствие таласкита, т. е. фаялита, содержащего трехвалентное железо. Как же должен изменяться параметр c оливина при переходе к таласкиту?

Для решения поставленного вопроса В. И. Михеев составил химическую формулу для оливина с окисным железом. Надо думать, что часть двухвалентного железа замещается трехвалентным по схеме $3Fe''$ на $2Fe'''$ В таком случае химическая формула таласкита получит вид:

$$\left(Mg_{1-x},\quad Fe''_{x-y},\quad Fe_{\frac{2}{3}y}\right)_2 SiO_4. \qquad (3)$$

Формула (3) показывает, что в таласките часть атомов магния замещается таким же количеством закисного железа. Закисное железо

в условиях окислительной среды частично замещается окисным, при этом замена осуществляется по схеме $3Fe''$ на $2Fe'''$, т. е. другими словами, из позиций двухвалентного железа только 2/3 y занимают катионы трехвалентного железа, а 1/3 y позиций при такой замене остается пустующей. Пустующие позиции имеют, по-видимому, тот же размер, что и позиции, заселенные трехвалентными катионами Fe''', поскольку они распределяются статистически.

Формула (3) позволяет судить о характере изменения размера ячейки c в зависимости от количества трехвалентного железа. Так как ионный радиус у трехвалентного железа ($R'''=0{,}67$ kX) меньше, чем у закисного железа ($R''=0{,}79$ kX), и даже меньше, чем у магния ($R''=0{,}75$ kX), то с увеличением y размер ячейки c будет уменьшаться в значительно большей степени, чем при уменьшении x. Изменение длины оси c в серии форстерит-фаялит идет в соответствии с уравнением (1). Очевидно, и для системы форстерит-фаялит-таласкит будет справедливо это же уравнение, если принять, что в этом случае средний радиус катиона

$$R''=(1-x)R_{Mg}+(x-y)R_{Fe''}+yR_{Fe'''}.$$

Теоретически можно вычислить длину оси c для чистого таласкита. Положим, $x=1$ и $y=1$, тогда из формулы (3) получим химическую формулу конечного члена таласкитовой серии.

$$Fe''_{\frac{2}{3}\cdot 2}SiO_4, \text{ т. е. } Fe''_4Si_3O_{12},$$

а из уравнения (1) и (4)

$$c=4{,}097+2{,}500\quad 0{,}67=5{,}764kX.$$

Вещества такого состава в природе не встречено. Но среди природных объектов встречаются таласкиты, содержащие значительное количество окисного железа. Так, например, В. Д. Никитин описывает фаялит, содержащий 12,07% Fe_2O_3*. Очевидно, общая формула такого рода минералов имеет вид:

$$\left(Fe''_{1-y},\ Fe'''_{\frac{2}{3}y}\right)_2SiO_4. \tag{5}$$

Для вычисления ребра ячейки c таласкита, описанного В. Д. Никитиным, с содержанием Fe_2O_3 12,07%, вначале надо определить y. Молекулярный вес вещества с химической формулой (5) равен

$$M=m'+(2-2y)m''+\frac{2}{3}ym'''$$

где $m'=60{,}06$ — молекулярный вес SiO_2;
$m''=71{,}94$ — молекулярный вес FeO;
$m'''=159{,}68$ — молекулярный вес Fe_2O_3.

Из теории пересчета химических анализов известно, что если M молекулярный вес вещества, m — молекулярный вес окисла и p — его весовые проценты, то $p:100=m:M$, отсюда

$$p=\frac{100m}{M} \tag{6}$$

---

* Новая разновидность минерала оливиновой группы. Зап. Всес. минералог. об-ва, 1936, т. 65, стр. 281—288.

В рассматриваемом случае $p = 12{,}07$; $m = \frac{2}{3} ym'''$ и

$$M = m' + (2 - 2y)\, m'' + \frac{2}{3} ym'''$$

Подставляя в уравнение (6) эти значения, получаем соотношение

$$p = \frac{100 \quad \frac{2}{3} ym'''}{m' + (2 - 2y)m'' + \frac{2}{3} ym'''} \tag{7}$$

Из уравнения (7) находим выражение для

$$y = \frac{p\,(m' + 2m'')}{100 \quad \frac{2}{3} m''' + 2pm'' - \frac{2}{3} pm'''}. \tag{8}$$

Подставляя частные значения в (8), получаем значение

$$y = \frac{12{,}07\,(60{,}06 + 143{,}88)}{100 \quad \frac{2}{3} \quad 159{,}68 + 2 \quad 12{,}07 \quad 71{,}94 - \frac{2}{3} \quad 12{,}07 \quad 159{,}68} = \frac{2460}{11\,090} = 0{,}222.$$

Таким образом, химическая формула таласкита, описанного В. Д. Никитиным, получает вид:

$$\left(Fe''_{1-0{,}222},\quad Fe'''_{\frac{2}{3}\cdot 0{,}222}\right)_2 SiO_4,$$

или

$$Fe''_{1{,}556},\quad Fe'''_{1{,}296}SiO_4.$$

Найденное значение y позволяет определить средний радиус катиона R'' для таласкита

$$R'' = 0{,}79\,(1 - 0{,}222) + 0{,}222 \quad 0{,}67 = 0{,}790 - 0{,}222\,(0{,}79 - 0{,}67) = 0{,}763$$

Подставляя полученное значение $R'' = 0{,}763$ в уравнение (1), получаем размер ребра ячейки c для таласкита, описанного В. Д. Никитиным.

$$c = 4{,}097 + 2{,}500 \quad 0{,}763 = 6{,}005 kX.$$

Располагая данными для размера c элементарной ячейки и показателями преломления для форстерита Mg_2SiO_4 ($c = 5972$; $Ng = 1{,}672$), фаялита Fe''_2SiO_4 ($c = 6{,}072$; $Ng = 1{,}886$) и таласкита $(Fe''_{1-y}, Fe'''_{2/3y})_2SiO_4$ ($y = 0{,}222$; $c = 6{,}005$; $Ng = 1{,}906$), В. И. Михеев составил диаграмму тройной системы с указанием изменения c и Ng (рис. 1).

Учитывая все изложенное и пользуясь диаграммой показателя преломления и размера ребра ячейки a, можно определять химический состав минералов оливиновой группы.

В одном из отсчетов, посвященных исследованию вещественного состава продуктов агломерации силикатных руд, имеется отдельный раздел, где приводятся результаты рентгенометрического исследования редкоземельного минерала, образцы которого были переданы для изучения одновременно с образцами агломерации. Этот минерал оказался

редкоземельным карбонатом — группы бастнезита, куда входят следующие минералы:

	a	c
Бастнезит (Ce, La)$[CO_3]F$	7,094	9,718
Синхизит (Ce, La) $Ca[CO_3]F$	7,094	18,200
Паризит $(Ce, La)_2Ca[CO_3]_3F_2$	7,094	27,930
Кордилит $(Ce, La)_2Ba[CO_3]F_2$	7,530	22,800

Главное различие между минералами этой группы по рентгенометрическим данным состоит в различной величине параметра c. В плоскости, перпендикулярной главной оси, структура всех минералов группы сходна. Лишь для бариевого члена группы — кордилита — параметр a несколько увеличивается по сравнению с остальными карбонатами в связи со значительно бо́льшим ионным радиусом Ba″ (1,36 kX) по сравнению с Ca″ (1,01 kX), Ce″ (1,18 kX) и La‴ (1,14 kX).

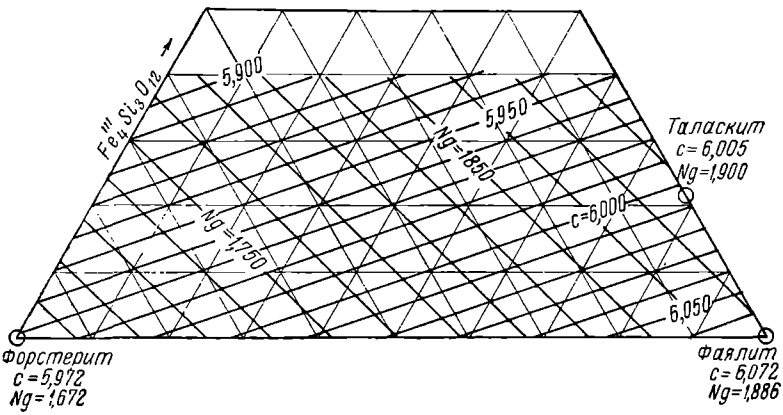


Рис. 1. Зависимость показателей преломления Ng и величины ребра элементарной ячейки от химического состава для минералов оливиновой группы

В направлении главной оси в структуре минералов группы бастнезита идет чередование слоев катионов. При этом у синхозита таких слоев в два раза больше, а у каризита в три раза больше, чем у бастнезита. В связи с этим по сравнению с бастнезитом ось c для синхизита удваивается, а для каризита — утраивается.

Дебаеграммы всех четырех минералов группы бастнезита сходны между собой, особенно для первых трех из них. Это сходство обусловлено наличием ярких отражений типа $hki0$, что при близости параметра a приводит к сходству межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния линий $hki0$ для кальциевых редкоземельных карбонатов практически одинаковы, а для бариевого редкоземельного карбоната кардилита заметно больше.

Для различия трех кальциевых редкоземельных карбонатов на основании кратности их параметров c В. И. Михеевым был применен следующий метод. Дебаеграммы бастнезита, синхизита и паризита должны индицироваться при параметрах ячейки паризита $a = 7{,}094$ kX и $c = 27{,}93$ kX. При этом в случае бастнезита во всех символах отражающих плоских сеток значения последнего индекса будут кратны трем, а в случае синхизита — двум, и только в случае паризита — некратные двум и трем. Правда, эти плоские сетки соответствуют слабым линиям.

В списке отражений исследуемого образца присутствуют одновременно линии с символами, где последний индекс кратен только двум и только трем, а также линии, у которых последний индекс не кратен двум и трем (например, $90\bar{9}5$) На основании этого исследованный минерал был определен паризитом $(Ce, La)_2Ca[CO_3]_2F_2$ с параметрами: $a=7{,}089$ kX; $c=28{,}40$ kX.

VIII. Рентгенометрическим методом были исследованы сфалериты из различных месторождений. Было установлено, что в сфалерите из Сталинского месторождения размер элементарной ячейки оказался равным $a=5{,}412\pm0{,}002$ kX, т. е. заметно завышен по сравнению с нормальными сфалеритами. Так, например, размер ячейки сфалерита из Зыряновского и Ак-Джальского месторождений оказался равным 5,402 kX. Сфалерит Сталинского месторождения, на основании химического анализа, относится к марматиту с отношением Fe Zn=1 3. В нем содержится 13,59 вес.% железа и вместе с тем на дебаеграмме не было обнаружено линий какой-либо кристаллической фазы, содержащей железо, кроме линий, обусловленных структурой сфалерита. Следовательно, в образце сфалерита Сталинского месторождения железо изоморфно замещает цинк с сохранением структуры цинковой обманки.

Исходя из изоморфного замещения цинка железом в структуре сфалерита должно наблюдаться уменьшение размера его ячейки, а не наоборот. Следовательно, завышение размера ячейки железистого сфалерита Сталинского месторождения может быть объяснено присутствием ионов с большими размерами радиусов, как, например, кадмия и марганца или селена, который может частично замещать серу. Этот вывод требовал проведения точного химического анализа, который подтвердил указанные соображения.

IX. Рентгенометрическое исследование кобальтосодержащего гидроокисла марганца из Елизаветинского месторождения (Урал) показало, что структура этого марганцевого минерала подобна структуре лепидокрокита и бемита. Размеры ромбической элементарной ячейки этого минерала по осям $a = 3{,}72$ kX, $b = 12{,}38$ kX и $c = 9{,}45$ kX. Ребро ячейки по третьей оси нового минерала приблизительно в три раза больше, чем размер ячейки по оси c для лепидокрокита, в то время как a и b нового минерала сходны с соответственными размерами ячеек минералов бемита и лепидокрокита.

Новый минерал является моногидратом трехвалентных окислов марганца, алюминия и кобальта со структурой типа бемита — лепидокрокита. Тот факт, что химические анализы показывают избыток активного кислорода по сравнению с трехвалентными окислами, может быть объяснен окислительными процессами, при которых трехвалентный марганец переходит в четырехвалентный. Это обстоятельство может привести к некоторому нарушению в структуре, что и наблюдается на дебаеграммах «плохо раскристаллизованных» образцов нового минерала. По-видимому, новый минерал может характеризоваться широко идущим изоморфным рядом от бемита до моногидрата трехвалентного марганца и от последнего к лепидокрокиту и стениериту и его формула может быть написана так:

$$(Mn, Al, Co, Fe)_2O_3 \quad H_2O.$$

Рентгенометрические данные нового минерала ближе совпадают с данными для стениерита $(Co, Fe, Al)_2O_3 \cdot H_2O$, но это совпадение лишь приблизительное и не может считаться достаточно удовлетворительным.

X. При рентгенометрическом изучении графитов Карелии интересно обратить внимание на методику исследования.

На полученной дебаеграмме с чешуйчатого графита из рудника Шварц не расшифровывались линии с интенсивностью 7 и межплоскостным расстоянием $d_\alpha/n=4{,}044$ *kX* и интенсивностью 8 и $d_\alpha/n=3{,}615$ *kX*.

Положение этих линий убедило В. И. Михеева в том, что обе эти линии связаны с отражениями 0002 β и 0002 α графита. Расщепление этих линий связано с двумя особенностями образцов графита: 1) графит состоит из вещества углерода, слабо поглощающего рентгеновские лучи; 2) графит имеет весьма совершенную спайность параллельно граням пинакоида (0001). При изготовлении столбика препарата во время выдавливания порошка из стеклянного капилляра чешуйки кристаллического графита ориентируются так, что они располагаются по касательным к цилиндру столбика. В этих условиях создаются возможности отражения рентгеновских лучей как от внешней, так и от внутренней поверхностей столбика, что и приводит к образованию двойных или «расщепленных» линий для плоских сеток, параллельных 0002. Для проверки этого предположения была снята дебаеграмма в камере большого диаметра (140 *мм*). Рентгенограмма подтвердила высказанные соображения.

XI. При рентгенометрическом исследовании ряда образцов углей для Академии наук СССР были установлены примеси, которые оказались кварцем, монтмориллонитом, каолинитом и метагаллуазитом. Для различных образцов угля был определен размер частиц, который колебался от 81 до 265 *kX*. Кроме того, была разработана методика определений по дебаеграммам степени метаморфизма углей и содержания в них летучих комлонентов.

Как известно, на дебаеграммах углей наблюдаются два сорта линий. Одни линии, проявляющиеся обычно в форме широких полос или широких и размытых колец, вызваны аморфным веществом самого угля, другие, более или менее четкие, — обусловлены присутствием в углях минеральных примесей (золы).

Полученная с образца угля дебаеграмма оценивается по десятибалльной шкале соответствующим баллом — на основе четкости дифракционных полос, их интенсивности и числа.

Сравнивая качество дебаеграммы исследуемого образца угля с эталонными дебаеграммами группы образцов с различной степенью метаморфизма, можно оценить в пределах десятибалльной шкалы степень метаморфизма исследуемого образца: например, полужирные угли, полусредние и т. д. Для этого была рентгенометрически снята специальная эталонная серия углей.

В. И. Михеев обратил внимание на одну из интересных особенностей в расположении и ширине дифракционных полос углей. Для первой полосы внешний край остается неизменным для всех образцов и характеризуется межплоскостным расстоянием, равным в среднем 3,35 *kX*. В то же время внутренняя граница полосы меняет свое положение у различных образцов. При этом наблюдается систематическое передвижение внутреннего края при переходе от антрацита к длиннопламенным образцам угля с соответствующим увеличением межплоскостного расстояния от 3,84 *kX* для антрацита до 4,5 *kX* для газового и длиннопламенного углей. Точно такое же поведение ясно видно и у второй полосы.

На основе этого был сделан вывод, что с увеличением содержания летучих в образце угля внутренний край дифракционных полос перемещается к центру снимка с увеличением межплоскостного расстояния.

Исходя из этого были построены диаграммы зависимости внешнего и внутреннего краев первой и второй дифракционных полос от выхода летучих в различных образцах углей (рис. 2). По дебаеграммам было определено содержание летучих компонентов, которое колебалось от 7 до 24% в различных образцах.

XII. Многочисленные работы относятся к рентгенометрическому исследованию тонких фракций глин. Для получения четких и резких дебаеграмм с глинистых продуктов было много сделано по техническому улучшению рентгеносъемки.

Вещественный состав глин определялся для различных организаций: Нефтяного института, Арктического

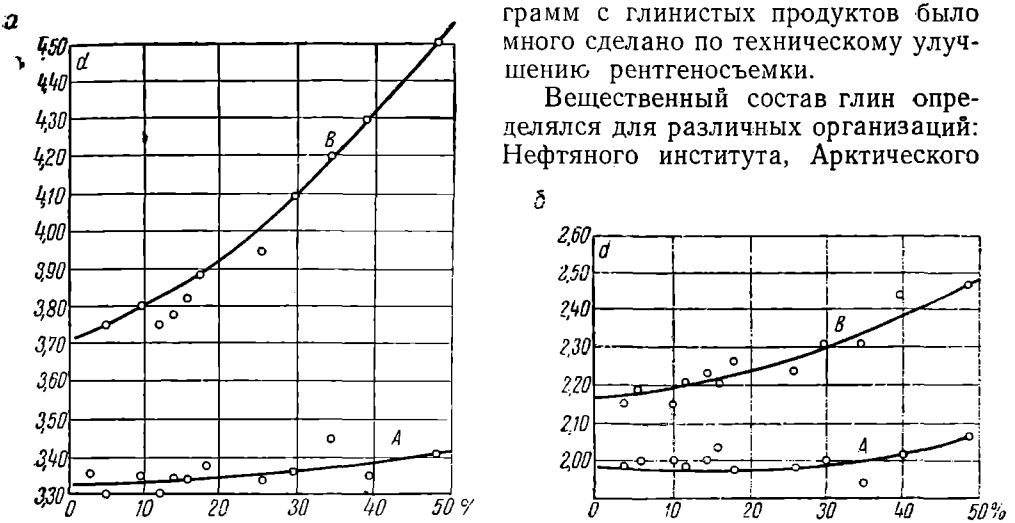


Рис. 2. Зависимость содержания летучих в угле от положения внешнего *A* и внутреннего *B* краев дифракционных полос дебаеграмм угля:
а — первой; *б* — второй

института, Ленметростроя, Гидронерудтреста, Алюминиево-магниевого института и других учреждений.

К этой же группе работ следует отнести несколько отчетов по рентгенометрическому исследованию тонких пленок с кристаллов природного кварца. Был установлен минеральный состав пленок с кварцев из различных месторождений, который оказался представленным каолинитом, иллитом, кварцем, гидрогетитом и другими минералами, находящимися между собой в различных соотношениях.

Итак, из всего изложенного достаточно выпукло обрисовывается важное научное и практическое значение рассмотренных работ. Они демонстрируют широкие возможности применения рентгенометрического метода определения кристаллического вещества, одним из создателей которого и пионером в этой области был Виктор Иванович Михеев.

СПИСОК РУКОПИСНЫХ НАУЧНЫХ РАБОТ В. И. МИХЕЕВА*

1947

1. Рентгенометрическое исследование бастнезита (совместно с И. В. Иогансен), 3 стр.
2. Рентгенометрическое исследование проб Cr_2O_3 (совместно с И. В. Иогансен), 5 стр.
3. Рентгенометрическое исследование системы $CaO — MgO — ZrO_2$ (совместно И. В. Иогансен), 22 стр.
4. Рентгенометрическое исследование проб вторичных окислов и гидроокислов железа (совместно с И. В. Иогансен), 9 стр.

* Хранятся в фондах Главной библиотеки Ленинградского горного института.

1948

5. Рентгенометрическое исследование системы $ThO_2 — SiO_2$, 10 стр.
6. Рентгенометрическое исследование образцов минералов Северной экспедиции Ленгеолнерудтреста (совместно с И. В. Иогансен), 23 стр.
7. Рентгенометрическое исследование искусственных ультрамаринов. I, 13 стр.
8. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин некоторых месторождений. I (совместно с И. В. Иогансен), 34 стр.

1949

9. Рентгенометрические исследования тонких фракций глин. II (совместно с И. В. Иогансен), 17 стр.
10. О симметрии вернадита, 5 стр.
11. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. III (совместно с И. В. Иогансен), 25 стр.
12. Краткий исторический очерк развития кристаллографии, 11 стр.

1950

13. Замечания к проекту тематической работы «Разработка методики и составление нового, более совершенного рентгеновского определителя минералов», 6 стр.
14. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. IV, 7 стр.
15. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. V, 16 стр.
16. Рентгенометрическое исследование минерала «шилкинита» (совместно И. В. Иогансен), 6 стр.
17. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. VI (совместно с И. В. Иогансен), 8 стр.
18. Рентгенометрическое исследование тонких пленок с кристаллов и зерен кварца для 10 образцов. I, 19 стр.
19. Рентгенометрическое исследование кобальтсодержащего гидроокисла марганца, 5 стр.
20. Рентгенометрическое исследование тонких пленок с кристаллов кварца. II, 8 стр.
21. Рентгенометрическое исследование образцов опытной плавки стекла, 19 стр.
22. Рентгенометрическое исследование образца неизвестного минерала, 8 стр.
23. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. VII (совместно с И. В. Иогансен), 4 стр.
24. Отзыв об учебнике кристаллографии О. М. Аншелеса, 5 стр.
25. Рентгенометрическое исследование минерального состава тонких пленок на зернах кварца. III, 13 стр.
26. Рентгенометрическое исследование восьми образцов тонких фракций глин. VIII, 23 стр.

1951

27. Автореферат работ по гомологии кристаллов, представленных на соискание премии им. Е. С. Федорова, 9 стр.
28. Рентгенометрическое исследование двух образцов глин. IX, 6 стр.
29. Минералогическое исследование глауконита из девонских отложений Воронежской области (совместно с М. Ф. Викуловой, Б. Б. Звягиным, И. В. Иогансен), 15 стр.
30. Рентгенометрическое исследование графитов из Карелии, 16 стр.
31. Рентгенометрическое исследование образца кембрийской глины. Фракция менее 0,001 *мм*. X (совместно с И. В. Иогансен), 3 стр.
32. Рентгенометрическое исследование минералогического состава глинистых пород (совместно с Ю. В. Казицыным), 12 стр.
33. Рентгенометрическое исследование материала металлокерамического диска (совместно с Г. Аджиевым), 8 стр.
34. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин и других образцов минералов. XII (совместно с Ю. В. Казицыным, Н. А. Бобковым, В. П. Черепановым и А. И. Калининым), 67 стр.
35. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. XIII (совместно с И. В. Иогансен и А. И. Калининым), 11 стр.
36. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. XIV (образцы А. М. Болдыревой), 22 стр.

1952

37. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. XV, ч. II, 27 стр.
38. Рентгенометрическое исследование 10 образцов тонких фракций глин. XVI, 17 стр.
39. О рентгенометрическом исследовании образцов ультрамарина. II, 82 стр.

40. Рентгенометрическое исследование 23 образцов минералов с Украины (совместно с И. В. Иогансен и А. И. Калининым), 28 стр.

41. Рентгенометрическое исследование образцов ультрамарина. III, 98 стр.

42. Рентгенометрическое исследование глинистого минерала из Дагестана (совместно с А. И. Калининым), 7 стр.

1953

43. Хлоритовые минералы (пер. с англ. G. W. Brindley. X-ray identification and cristal structures of clay minerals. London, 1951, 14 стр.

44. Флюоресцирующие сульфиды цинка и кадмия (совместно с А. И. Калининым), стр.

45. Рентгенометрическое исследование углей, 36 стр.

46. Рентгенометрическое исследование тонких фракций глин. XVII (совместно И. В. Иогансен), 32 стр.

47. Рентгенометрическое исследование ультрамаринов и промежуточных продуктов производства. IV (совместно с А. И. Калининым), 33 стр.

48. Рентгенометрическое определение вещественного состава продуктов химической коррозии посеребренных латунных изделий (совместно с А. И. Калининым), 27 стр.

49. Классификация 2:1 глинистых минералов (пер. с англ. Ch. E. Weaver Amer. Mineralogist, 1953, № 38, № 7/8), 11 стр.

1954

50. Рентгенометрическое исследование продуктов коррозии чугунных изделий (совместно с И. В. Иогансен и А. И. Калининым), 14 стр.

51. Рентгенометрическое исследование ультрамаринов (совместно с И. В. Иогансен, А. И. Калининым и Ю. В. Александровым), 10 стр.

52. Рентгенометрическое исследование образцов, полученных при производстве ультрамарина, VI, 5 стр.

53. Рентгенометрическое исследование кристаллических фаз, возникающих вследствие явления диффузии в цинковых покрытиях стальных проволок. I (совместно с А. И. Калининым), 25 стр.

54. Рентгенометрическое исследование образцов сфалерита, 15 стр.

55. О рентгенометрическом исследовании 21 образца продуктов производства ультрамарина (совместно с А. И. Калининым), 62 стр.

56. Отчет о рентгенометрическом исследовании вещественного состава вольфрамовых руд, подвергнутых флотации (совместно с А. И. Калининым), 24 стр.

57. Рентгенометрическое исследование образцов сфалерита и пирротина (совместно с А. И. Калининым), 15 стр.

58. Рентгенометрическое исследование оцинкованных железных проволок (совместно с А. И. Калининым), 10 стр.

59. Рентгенометрическое исследование гранатов (совместно с А. И. Калининым), 82 стр.

60. Рентгенометрическое исследование 15 образцов гранатов и одного образца хлорита (совместно с А. И. Калининым), 47 стр.

1956

61. Рентгенометрическое исследование вещественного состава продуктов агломерации никелевых силикатных руд. I (совместно с А. И. Калининым), 74 стр.

62. Рентгенометрическое исследование включений в исландском шпате (совместно с А. И. Калининым), 10 стр.

63. Определение вещественного состава паразитических кристаллов и причин образования брака луженых изделий (совместно с А. И. Калининым), 42 стр.

64. Рентгенометрическое исследование продуктов агломерации силикатных руд и сурьмяных окислов. II (совместно с А. И. Калининым), 47 стр.

65. Рентгенометрическое определение минерального состава тонких фракций глин. XVIII (совместно с А. И. Калининым), 19 стр.