Записки Ленинградского Горного Института. Том XI, вып. 2, 1938

Annales de l'Institut des Mines à Léningrad. Vol. XI, liv. 2, 1938

Р 1025
II

Рентгенометрический определитель минералов

Часть I

Проф. А. К. Болдырев, асс. В. И. Михеев, инж. В. Н. Дубинина
Федоровский институт (при Ленинградском Горном институте)

Научн. сотр. Г. А. Ковалев
Центральный научно-исследовательский Геолого-разведочный институт

При участии:

Проф. Е. Е. Флинта, доц. А. Н. Ляминой, инж. А. И. Любимцева
Всесоюзный институт минерального сырья

21617

Отдел первый

Описание принципов и деталей определителя

I. Введение

1. В начале этого столетия Е. С. Федоровым был создан метод определения вещества по формам его кристаллов, названный им „Кристаллохимическим анализом“ (*29*). Этот метод, основанный на измерении углов между наружными гранями кристаллов, явился важным принципиальным и практическим достижением кристаллографии.

В течение ряда последующих лет этот метод, который по своей сущности лучше всего называть гониометрическим диагнозом, был школой Федорова значительно упрощен. В настоящее время в Федоровском институте и в Центральном геолого-разведочном институте (ЦНИГРИ) ведется составление „Определителя кристаллов“ (*2*), который даст возможность гониометрическому диагнозу в его новом варианте войти наравне с оптическим диагнозом в повседневную практику кристаллографа, химика, минералога.

Главными достоинствами гониометрического диагноза являются полное отсутствие расхода вещества, сравнительная быстрота определения и одинаковая степень простоты хода диагноза как в случае простых, так и в случае чрезвычайно сложных по составу веществ.

Главными недостатками гониометрического метода являются необходимость иметь вещество в виде кристаллов и изменчивость наружной формы кристаллов одного и того же вещества. Второй недостаток может в некоторых случаях делать невозможным определение вещества гониометрическим способом. В особенности сказывается этот недостаток при Баркеровском варианте (*16*) гониометрического диагноза (*20*, 328, 329), в несколько меньшей степени — при

Федоровском „Кристаллохимическом анализе“ и в еще меньшей степени — при варианте, воплощенном в „Определителе кристаллов“, упомянутом выше.

Но даже и в последнем случае мыслимы a priori и вероятно будут встречаться на практике такие случаи, когда некоторое кристаллическое вещество будет встречено в виде кристаллов с такими наружными гранями, которые до того для этого вещества не были известны вовсе. В подобных случаях вещество это не может быть определено гониометрическим способом.

2. Изменчивость наружной формы кристаллов заставляла уже Федорова пытаться основать свой метод определения на ином, вполне постоянном свойстве кристаллического вещества, на его структуре, которая обусловливает все его геометрические свойства, включая и углы между наружными гранями. Им было сделано в этом направлении все, что можно было сделать без развившейся позднее рентгенометрии кристаллов.

С появлением последней стало неизбежным создание нового — рентгенометрического — метода определения кристаллических веществ.

В настоящее время вещество исследуется рентгеновыми лучами с помощью трех главных групп методов: 1) методами просвечивания, 2) методами спектроскопическими и 3) методами интерференционными.

Первая из этих групп методов могла бы служить целям диагноза вещества путем определения коэфициента поглощения μ, подобно тому как определение коэфициентов преломления служит одной из основ оптического диагноза. Пока систематической работы в этом направлении, насколько нам известно, не ведется.

Вторая группа методов — рентгеноспектроскопия — служит основой рентгеноспектрального анализа. Он применяется для качественного и количественного определений некоторых элементов, из которых состоит данное вещество, но для диагноза или идентификации этого вещества в целом не употребляется.

Для последней цели без сомнения наиболее пригодна группа интерференционных методов.

3. Мыслимы два принципиально различных пути применения интерференционных методов рентгенометрии к определению кристаллических веществ:

а) с предварительным определением структуры неизвестного вещества;

б) без такового, непосредственно по снимкам.

С первого взгляда путь а) представляется более основательным и более обещающим. Однако очень большие трудности, нередко пока даже непреодолимые, стоящие на пути к определению структуры огромного большинства веществ, делают этот первый путь диагноза совершенно неосуществимым в широком масштабе.

Упомянем здесь, что недавно Доннэ, Тёнель и Барт (27) наметили план возможного построения рентгенометрического определителя на основе предварительного определения структуры.

Совершенно иначе дело обстоит на пути б).

4. Чтобы решить вопрос о том, какой из интерференционных способов следует при этом применить, вспомним прежде всего, что в настоящее время мы имеем в своем распоряжении следующие основные интерференционные методы: 1) метод порошка, 2) метод Лауэ, 3) метод Браггов, 4) метод вращения, 5) метод рентгенгониометра.

Первый из этих методов отличается от всех остальных тем, что для последних необходим монокристалл хотя и небольших, но все же макроскопических размеров (1—0,1 *мм*). К тонкозернистым, криптокристаллическим и почти коллоидальным веществам применим лишь метод порошка (метод Дебая-Шеррера-Гёлла). В этом — первое его преимущество. Второе заключается в том, что он проще всех других в смысле аппаратуры, условий опыта и надлежащей обработки результатов; например, ориентировка образца не имеет значения для получаемого этим методом снимка.

Таким образом не представляет сомнений, что для целей диагноза кристаллического вещества наиболее применимым, наиболее практичным является метод порошка.

5. Формулированное выше положение было давно осознано рядом рентге-

нологов-минералогов. С момента возникновения рентгенометрии кристаллов появился ряд работ, шедших по указанному пути.

Прежде всего следует сказать, что в практику работы всех кристаллографических, минералогических, химических, металлографических и других лабораторий уже давно вошел рентгенометрический метод как один из методов идентификации кристаллических веществ. Чаще всего он применяется в совокупности с другими методами, но иногда также и отдельно от них. В огромном большинстве случаев при этом применяется метод порошка.

В качестве примеров таких работ можно упомянуть работы Гёлла (*36*) о халцедоне, Бёма (*21*) о гидратах окиси железа, Юнга (*39*) о „полугидрате", Болдырева и Алексеевой (*1*) об искусственном флогопите и множество других. Еще большее их количество не публикуется, так как является рядовыми определительскими (диагностическими) работами. Но кроме таких идентификаций отдельных минералов, некоторые авторы поставили и разрешили более общую задачу, а именно задачу о создании эталонов и особых таблиц для идентификации (т. е. определения) минералов в пределах определенных групп. К таким работам относятся работы Керра (*40*) об определении непрозрачных рудных минералов, Нагельшмидта (*48*) с эталонными порошкограммами минералов глин, Смитсерингэль (*60*) с тем же для марганцевых минералов, Гаррингтона (*34*) для кристаллических компонентов портландцемента, Гаральдсена (*32, 33*) о минералах, генетически связанных с серпентином, Вальдо (*61*) для меднорудных минералов и др.

6. Уже примерно в 1930 г. в Федоровском институте, в связи с упомянутой выше большой работой по „Определителю кристаллов", возникла мысль о создании рентгенометрического определителя кристаллических веществ. Для нас было ясно, однако, что для выполнения поставленной нами задачи необходимо поставить ряд работ по систематическому получению эталонных порошкограмм кристаллических веществ. Огромный объем этой задачи заставил нас на первое время значительно ее сузить. А именно мы поставили себе цель создать сначала систематический определитель минералов, и потому занялись систематическим получением эталонных порошкограмм минералов. В этом направлении в трех минералогических лабораториях (Федоровский институт, Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт и Всесоюзный институт минерального сырья) были выполнены к настоящему времени следующие работы: в 1932 г. Г. М. Поповым (*12*) — получение порошкограмм для важнейших рудных минералов железа и марганца, в 1935 и 1936 гг. Г. А. Ковалевым (*6,7*) — для ряда минералов из классов элементов, сульфидов, окислов и частью из других, в 1935—1936 гг. В. И. Михеевым (*9*) и в 1936 г. В. Н. Дубининой (*5*) — для минералов каменного литья, в 1936 г. ими же (*10*) — для некоторых минералов класса окислов и наконец в 1936 г. А. Н. Лядиной и А. И. Любимцевым (*8*) — для минералов класса окислов и гидрокислов.

7. В работе В. И. Михеева (*9*) была сделана первая попытка дать систематический определитель (ключ для определения) тех 11 минералов, для которых он получил эталонные порошкограммы. Такая же попытка, и при том в значительно большем объеме, сделана Вальдо (*61*), составившим определитель для 48 меднорудных минералов. Обе эти работы были выполнены независимо друг от друга.

Мы рассматривали эту часть работы В. И. Михеева как первый пробный эскиз рентгенометрического определителя минералов. Она должна была выяснить конкретно те пути, по которым должна была пойти дальше эта работа, и эту цель наряду с другими своими целями она достигла. Работу Вальдо мы рассматриваем как второй эскиз будущего рентгеноопределителя минералов, хотя сам автор о таком обобщении своей работы в ней не говорит.

Теперь после этих подготовительных работ, по нашему мнению, настало время изложить те общие принципы и конкретные детали, на которых мы строим сейчас наш рентгеноопределитель, и дать первый, хотя бы еще неполный, выпуск его. В этом и заключается цель настоящей статьи.

II. Фактический материал, лежащий в основе рентгеноопределителя

1. Прежде чем говорить о самом определителе, необходимо подробно сказать об его фактическом основании.

Таким основанием, как было указано выше, являются эталонные порошкограммы минералов или, при дальнейшем обобщении этой идеи, кристаллических веществ вообще.

2. При построении определителя мы черпаем этот фактический материал из двух источников: из литературы и из специально для этой цели поставленных работ наших лабораторий.

3. О литературных данных следует заметить, что далеко не всякая статья по рентгенометрическому исследованию данного минерала или кристаллического вещества вообще может дать подходящий для нашей цели комплекс данных. Напротив того многие весьма обстоятельные и точные работы, даже содержащие полное определение структуры данного кристалла, иногда не содержат вовсе достаточно точных результатов снимков по методу порошка. Использовать как либо такие статьи для поставленной нами цели не представлялось возможным.

Далее, многие работы, в которых приводятся результаты измерения порошкограмм, но в которых поправки этих результатов не введены вовсе или не введены надлежащим образом, также не должны быть включены в наш фактический материал или могут приниматься во внимание лишь условно, с надлежащими оговорками, лишь за отсутствием более точных данных.

4. Каковы же те требования, которым должны удовлетворять порошкограмма и ее вычислительная обработка для того, чтобы они были пригодны для использования в определителе?

а) Порошкограмма должна быть снята с достаточно чистого вещества. Строго говоря, необходимо, чтобы имелся химический анализ снятого вещества; но первое время придется пользоваться и такими порошкограммами, для которых нет соответственных химических анализов.

б) Обработка порошкограмм должна в конечном итоге давать межплоскостные расстояния d/n, вычисленные из формулы Браггов-Вульфа

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

для каждой линии порошкограммы. Это требование вытекает из необходимости исключить из характеристики порошкограмм влияние изменчивых условий опыта: длины волны λ и диаметра камеры D. Окончательно принимаемая нами характеристика (d/n) зависит исключительно от структуры и состава данного вещества.

в) Вычисленные значения d/n должны быть достаточно точны, для чего погрешности опыта должны быть исключены посредством поправок, проведенных надлежащим образом. Об этом мы будем говорить ниже.

г) Затрата времени на изготовление снимков и на их обработку должна быть доведена до возможного минимума. Никакое усложнение опыта или вычислений, без которого можно обойтись, не должно быть допущено.

Требования а) и б) не нуждаются в дальнейших пояснениях. О двух же последних требованиях необходимо сказать следующее.

5. Указанное выше под литерой в) требование о поправке непосредственно измеренных на порошкограмме величин мы считаем наиболее рациональным выполнять посредством сравнения со стандартным веществом. В качестве такового мы применяли в большинстве случаев NaCl.

В качестве способов введения поправок мы применяли: 1) способ Вайкоффа-Отта (*63*), (*53*) — снимок смеси данного и стандартного вещества и 2) способ Дэви (*26*) — снимок в цилиндрической камере, разделенной посредине плоской пластинкой, параллельной основанию; при этом снимаемый столбик — составной; в верхней части камеры находится исследуемое, а в нижней — стандартное вещество (см. далее, рис. 3), проще всего — медная проволочка.

Выгода первого способа состоит в большей его надежности и в более простой аппаратуре. Выгоды второго — в меньшей затрате времени, так как при нем надо снять и рассчитать один снимок вместо двух, и в том, что при

помощи его можно приближенно определить не относительную, а абсолютную фотографическую интенсивность линий порошкограммы.

Оба эти способа известны уже давно (*63*), (*26*). Наилучшие, по нашему мнению, приемы их применения описаны в ряде наших работ (*1*), (*6*), (*9*), (*5*).

Ход введения поправок выражен в формулярах таблиц, приводимых далее и сопровождаемых надлежащими пояснениями.

Укажем здесь, что принцип приближенного определения абсолютной фотографической интенсивности линий состоит в том, что прежде всего мы оцениваем визуально фотографическую интенсивность десяти самых сильных линий меди. Получаем такую таблицу:

№№ линий	1		3	4		6				10
Индексы	111$\bar{3}$	111	200$\bar{3}$	200	220$\bar{3}$	220	311$\bar{3}$	222$\bar{3}$	311	222
Визуальная интенсивность	4		3	8	4	10	4			

Заметим что фотометрически измеренная интенсивность тех же линий будет по нашим наблюдениям иная, а именно (если ее перевести на 10-балльную скалу):

Интенсивность, измеренная фотометром Моля		10	4		2		1	1	3	

Видим, что фотометрические измерения дают для линий с большими углами θ интенсивности меньше, чем визуальные оценки.

Так как при диагнозе визуальные оценки представляют, несмотря на меньшую точность, преимущество быстроты, то целесообразно опереться на первую из этих двух таблиц. На разделенном снимке (рис. 3) интенсивность линий минерала тогда легко оценить визуально же путем сравнения их с линиями Cu.

Пока детали этого метода нами прорабатываются, и в этой нашей работе мы им еще не пользуемся. Но в будущем он будет иметь для определителя большое значение.

Существенно, что в камере с разделителем условия снимка для одной и другой половины столбика, т. е. для исследуемого и для стандартного веществ, — одни и те же. Если даже интенсивности линий при этом определяются по 10-балльной скале на-глаз, а не фотометрически, т. е. довольно грубо,—то и тогда мы получаем при этом совершенно новую важную серию констант для порошкограммы. Легко понять, что для целей диагноза весьма существенно, дает ли данное вещество при определенных условиях съемки порошкограмму с сильными линиями или со слабыми.

6. Условие, формулированное выше в пункте г), а именно возможная простота и быстрота экспериментальных и графических операций, привело нас во-первых, к пользованию экспозицией без фильтров, требующей меньшего времени и более простой аппаратуры, и, во-вторых, к составлению вспомогательных таблиц для вычислений, более подробных, чем соответственные части известных Интернациональных таблиц (*37*, II, стр. 588—608). Эти таблицы вскоре будут опубликованы.

7. Еще на одно обстоятельство нам следует здесь обратить внимание. Для большей разрешающей способности порошкограмм и для возможного понижения напряжения полезно вести снимки с более мягкими лучами, проще всего Fe-антикатодом. Лишь тогда, когда Fe-излучение оказывается непригодным (при снимках соединений элементов, предшествующих железу: Mn, Cr, V, Ti, вследствие сильного поглощения лучей FeK и возбуждения вторичных рентгенолучей,

а также при снимках кристаллов, у которых $\frac{2}{n} < \lambda_{Fe}$, следует прибегать к другим антикатодам: Cu, Mo и пр.

С другой стороны, мягкие лучи увеличивают экспозицию; в этом их невыгода. Однако мы считали целесообразным все же вести главную массу своих экспозиций с Fe-антикатодом.

8. Другие условия наших снимков таковы. Диаметр камеры приблизительно был $D = 46$ *мм*; диаметр столбика $d = 0{,}5—1{,}0$ *мм*; $E = 30—40$ kV; $I = 8—20$ mA. Мы пользовались во всех наших снимках трубкой Хаддинга.

9. Конструктивный недостаток наших камер не позволял нам получать линии с $\angle\theta < 12°$ (приблиз.). Конечно в дальнейшем этот недостаток подлежит устранению.

10. Вообще следует сказать, что фактический материал нашего определителя мы получаем и обрабатываем с таким расчетом, чтобы независимо от способа получения аналогичных данных другим исследователем, если только он достаточно приблизится к истинному значению $\frac{d}{n}$ для данного кристалла, этот последний будет им определен.

11. Как уже было указано, многие весьма ценные рентгенометрические исследования кристаллов не содержат в себе порошкограмм данного вещества и их расчета, а потому и не могут служить материалом для нашего определителя, основанного на точных порошкограммах. Этим объясняется то, что имеющийся сейчас в литературе экспериментальный материал совершенно недостаточен для составления более или менее полного определителя не только кристаллических веществ вообще, но и минералов в частности.

Кроме того необходимо вообще подчеркнуть, что правильно рассчитанная порошкограмма данного кристаллического вещества есть одна из важнейших его характеристик. Кристаллическое вещество, для которого порошкограмма неизвестна, является столь же неполно изученным, как то, для которого неизвестен например удельный вес.

Отсюда вытекает необходимость постановки специальных работ для накопления материалов, на которых должен строиться рентгеноопределитель. Было бы чрезвычайно важно, чтобы в эту работу включилось возможно большее число рентгенолабораторий, занявшись накоплением и опубликованием точных порошкограмм, полученных как специально, так и попутно при других рентгенометрических работах.

Выше были указаны условия, которым такие порошкограммы и их обработка должны удовлетворять. Мы считаем полезным в дополнение к этим указаниям привести образчики тех формуляров таблиц, которыми мы пользуемся в своих работах этого рода.

III. Формуляры таблиц для детальных описаний порошкограмм

Мы дадим здесь формуляры для двух серий таблиц: а) для пары снимков — с чистого минерала и со смеси его с NaCl, и б) для одного снимка в раз-

Таблица 1

Чистый минерал. Расстояния $2e'$ между парами линий и вычисленные из них „наблюденные“ углы отблеска θ'. Шпинель

№№ линий	Интенсивность (относит.) I	Расстояние между линиями $2e'$ *мм*				Максимальное отклонение $\Delta 2e'$ *мм*	$\theta' = 90° \frac{2e'_0}{\pi D}$
		1		3	Среднее $2e'_0$		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3	20,35	20,35	20,40	20,33	0,05	12°40′
2	2	29,70	29,75	29,75	29,73	0,05	18 31
3	6	32,90	32,85	32,85	32,87	0,05	20 28

Таблица 2

Смесь минерала с NaCl. Расстояния $2e''$ между парами линий и вычисленные из них „наблюденные" углы отблеска θ''. Шпинель + NaCl.

№№ линий	Интенсивность (относит.) I	Расстояние между линиями $2e''$, *мм*				Максимальное отклонение $\Delta 2e''$	$\theta'' = 90° \frac{2e''_0}{\pi D}$
		1		3	Среднее $2e''_0$		
9	10	11	12	13	14	15	16
1	2	20,45	20,45	20,50	20,47	0,05	12°45′
I	1	28,95	28,90	28,90	28,92	0,05	18 01
2,II	3	30,25	30,25	30,25	30,25	0,00	18 50
3	3	32,95	32,90	32,85	32,90	0,10	20 29

деленной камере составного столбика: вверху — минерал, внизу — стандартное вещество (медная проволочка).

Первая серия состоит у нас здесь из 4 формуляров, вторая — из 2.

Эти формуляры являются начальными строками таблиц, содержащихся в работе В. И. Михеева (*9*). К ним сделаем следующие пояснения.

1) Расстояние $2e'$ или $2e''$ между каждой парой линий порошкограммы промерялось нами обычно 3 раза и затем бралось среднее арифметическое $2e_0$. Результаты отдельных измерений содержатся в колоннах 3, 4, 5 и 11, 12, 13 вышеприведенных формуляров.

2) Измерения $2e$ производилось при наших работах одним из трех способов: а) непосредственным прикладыванием к фильме выверенной линейки с острым краем, разделенной на 1/2 *мм*; б) измерением расстояния $2e$ между серединами линий циркулем с последующим прикладыванием циркуля к такой же линейке; в) посредством компаратора (микроскоп-микрометра) с точностью до 0,001 *мм*.

Первые два способа дают достаточную точность для наших целей. Третий способ конечно точнее, но требует наличия компаратора и большего времени.

3) В таблице 2 присутствует обычно меньше линий минерала, чем в таблице 1. Желательно в таблице 2 обозначать линии минерала теми же №, что и в таблице 1, хотя при этом появляются пропуски. Линии же NaCl в таблице 2 обозначаются римскими цифрами I, II, III и т. д.

4) Для того чтобы отделить сразу линии NaCl, полезно иметь под руками таблицу наиболее интенсивных линий NaCl, которую мы здесь и приводим.

Таблица 2а

Порошкограмма NaCl

Углы отблеска θ вычислены из параметра $a = 5{,}6285$ Å (*37*, (II, 609), $\lambda_{FeK\alpha} = \frac{\lambda_{FeK\alpha_1} + \lambda_{FeK\alpha_2}}{2} = 1{,}934$ Å $\lambda_{FeK\beta} = 1{,}753$ Å (*37*, II, 586) и символов $(nh\ nk\ nl)$ граней по формуле $\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}$. Интенсивности определены В. И. Михеевым (*9*) на-глаз из специально снятой порошкограммы.

№№ линий	Интенсивность (относительная) I	Углы отблеска $\theta_{теор}$	Символы плоских сеток hkl	№№ линий	Интенсивность (относительная) I	Углы отблеска $\theta_{теор}$	Символы плоских сеток hkl
	18	19	17		18	19	17
I	2	17°19′	111α	XI	2	44°08′	420β
II	4	18 09	200β	XII	1	48 30	331α
III	9	20 06	200α	XIII	2	49 43	422β
IV	3	26 08	220β	XIV	10	50 12	420α
V	10	29 05	220α	XV	10	57 12	422α
VI	2	32 39	222β	XVI	1	61 45	440β
VII	1	34 44	311α	XVII	2	63 13	333α 511α
VIII	6	36 31	222α				
IX	1	38 32	400β	XVIII	4	69 07	600β 442β
X	4	43 25	400α				

Подобную же таблицу можно вычислить для $\lambda_{CuK\alpha} = 1{,}5393$ и $\lambda_{CuK\beta} = 1{,}38935$ для NaCl (*37*, II, 586), а также и для всякого иного стандартного вещества. Переходим к таблице 3 первой серии.

Таблица

Исправление угла θ′ таблицы 1

№№ линий	Шпинель		Шпинель + NaCl		NaCl			$\Delta\theta_{NaCl} = \theta'' - \theta_{NaCl}$	$\Delta\theta''$ по кривой для NaCl	$\theta_0 = \theta'' - \Delta\theta''$	$\Delta\theta' = \theta' - \theta_0$	$\Delta\theta'$ по кривой без NaCl	$\theta = \theta' - \Delta\theta'$
	I	θ′	*I*	θ″	*hkl*	*I*	θ_{NaCl}						
17	2	8	10	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1	3	12°40′	2	12°45′	—	—	—	—	54′	11°51′	49′	52′	11°48′
I	—	—	1	18 01	111α	2	17°19′	42′	47	—	—	—	—
2,II	2	18 31	3	18 50	200β	4	18 09	41	46	18 04	27	46	17 45
3	6	20 28	3	20 29	—	—	—	—	45	19 44	44	44	19 44

Первые пять колонн (17, 2, 8, 10, 16) таблицы 3 взяты из таблиц 1 и 2. Следующие три (17, 18, 19) взяты из таблицы для порошкограммы NaCl. Колонна 20, содержащая величины $\Delta\theta_{NaCl}$, дает отклонения величин θ″ для линий NaCl на снимке смеси от теоретических углов θ_{NaCl}. Благодаря наличию в эмпирических величинах θ″ случайных ошибок эти поправки могут также иметь слу-

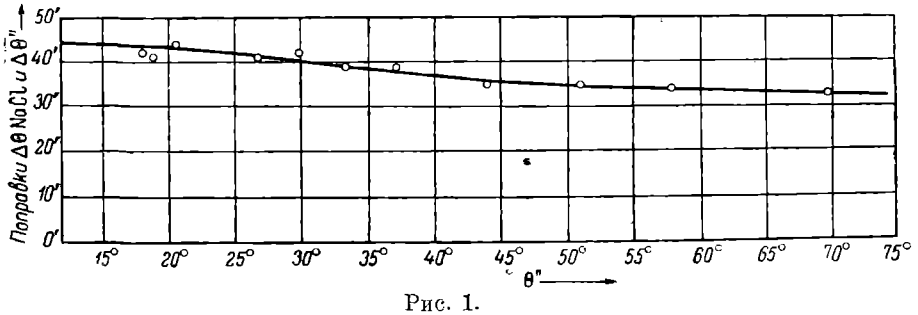


Рис. 1.

чайную величину. Для того чтобы избежать таких случайных уклонений, мы производим графическое выравнивание поправок. Для этого данные колонны 20, т. е. величины $\Delta\theta_{NaCl}$, мы принимаем на графике (рис. 1) как ординаты, беря соответственные углы θ″ за абсциссы. Получаем на графике ряд точек (две левые из них отвечают линиям I и II таблицы 3). По этим точкам строим кривую, экстраполируя влево в область малых углов.

По этой кривой можно далее без труда найти поправки Δθ″ для всех углов θ″ таблицы 3. Они содержатся в колонне 21. Вычитая эти поправки из θ″, получим исправленные значения θ_0 углов отблеска для линий минерала по фильме смеси его с NaCl (колонна 22). Эти углы отблеска и можно было бы считать наиболее вероятными истинными углами отблеска, если бы на фильме смеси не было наложения некоторых линий NaCl на линии минерала, наложений, искажающих истинное положение линий минерала. Поэтому окончательные значения углов θ надо получать из порошкограммы чистого минерала, т. е. из углов θ′ таблицы 3.

Считая углы θ_0 за вероятные истинные углы, лишь искаженные возможными наложениями (и случайными погрешностями), мы находим поправки Δθ′ углов θ′ по отношению к θ_0 (колонна 23). Чтобы и здесь исключить возможные случайные резкие уклонения, мы производим графическое выправление этих поправок, так же как мы делали для поправок Δθ″ углов θ″, т. е. по углам θ′ как абсциссам и поправкам Δθ′ как ординатам наносим точки рис. 2, по ним строим кривую поправок для фильмы чистого минерала.

По этой кривой затем находим окончательные поправки $\delta\theta'$ углов θ', а затем по формуле $\theta = \theta' - \delta\theta'$ — окончательные углы θ.

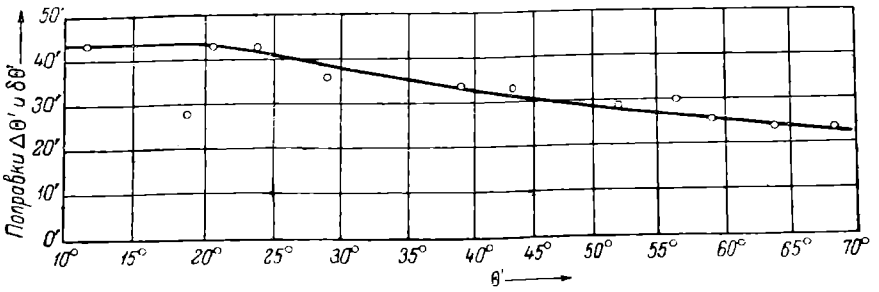


Рис.

Заметим, что на графике рис. 2 видно резкое уклонение одной из точек, а именно отвечающей слившимся линиям 2, II порошкограммы смеси (таблицы 2 и 3). Это уклонение зависит повидимому от наложения линии NaCl на линию минерала.

Таблица 4

Вычисление $\frac{d}{n}$. Шпинель

№№ линий	Интенсивность I	θ	$\frac{d_\alpha}{n} = \frac{\lambda_\alpha}{2\sin\theta}$	$\frac{d_\beta}{n} = \frac{\lambda_\beta}{2\sin\theta}$	$h\ k\ l$	a
1	2	25	26	27	28	29
1	3	11°48′	4,72	(4,28)	111α	8,17
2	2	17 45	(3,17)	2,88	220β	8,13
3	6	19 44	2,864	(2,596)	220α	8,10

Первые три колонны этой таблицы взяты из предыдущих таблиц. Следующие две — 26 и 27 колонны являются конечной целью излагаемой обработки порошкограмм. Именно, величины $\frac{d_\alpha}{n}$ и $\frac{d_\beta}{n}$ используются нашим определителем.

Последние две колонны не являются обязательными. Они содержат индексы плоских сеток и параметры решетки, вычисляемые из соответственных $\frac{d}{n}$. В наших работах частью мы брали индексы из литературы, частью же (в простейших случаях) индицировали сами свои порошкограммы. Для целей диагноза по применяемому нами способу индицирование не нужно. Оно помогает разбивке линий на вызванные α-лучами и β-лучами, что впрочем в значительной мере может быть сделано и непосредственным сравнением между собою цифр колонн 26 и 27 $\left(\frac{d_\alpha}{n}\text{ и }\frac{d_\beta}{n}\right)$ при непременном принятии во внимание интенсивностей соответственных линий.

Фиктивные значения $\frac{d}{n}$ (см. таблицу 4) мы заключаем в своих работах в скобки. В случае сомнений применяем скобки с одной стороны. Вычисленные из квадратичных форм величины a (для полигирных кристаллов) или a и c (для кристаллов средних сингоний) дают понятие о величине колебаний значений a, полученных из $\frac{d}{n}$ разных линий. Эти колебания являются мерилом степени надежности приводимого $\frac{d}{n}$ для каждой линии порошкограммы. В этом цель индицирования и вычисления a и c, т. е. цель двух последних колонн таблицы 4.



Cu. Рис. 3.

Как было указано, вторая серия таблиц, для случая снимка в разделенной камере состоит всего лишь из двух таблиц. Нумерацию их продолжаем.

Таблица 5

Половина снимка с линиями стандарта (Cu) в камере с разделителем)

№№ линий	Интенсивность (абсол.) I_0	$2e'_{Cu}$				Максимальное отклонение $\Delta 2e'_{Cu}$	$\theta'_{Cu}=90\frac{2e_{Cu}}{\pi D}$ (наблюд.)	Индексы $h\ k\ l$	θ_{Cu} (вычисл.)	$\Delta\theta'_{Cu}=\theta'_{Cu}-\theta_{Cu}$
		1		3	Среднее $2e_{Cu}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Таблица 6

Половина снимка с линиями минерала (в камере с разделителем)

№№ линий	Интенсивность (абсол.) I_0	$2e'$				Максимальное отклонение $\Delta 2e'$	$\theta'=90\frac{2e'_0}{\pi D}$ (наблюд.)	$\delta\theta'$ по кривой	$\theta=\theta'-\delta\theta'$	$\frac{d_\alpha}{n}=\frac{\lambda_\alpha}{2\sin\theta}$	$\frac{d_\beta}{n}=\frac{\lambda_\beta}{2\sin\theta}$	$h\ k$	$a,\ b,\ c$
		1	2	3	Среднее $2e'_0$								
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25

Эти таблицы построены аналогично таблицам 1, 2, 3, 4. Поэтому после пояснений, сделанных к тем таблицам, здесь требуются лишь небольшие дополнительные замечания.

1) В колоннах 2 и 13 здесь ставится абсолютная фотографическая интенсивность линий, определенная визуально, как это пояснено выше в п. 5 главы II. В таблицах, приложенных к этой работе, мы пока не применяем этого метода, но предполагаем, после разработки его деталей, описать его в особой статье и применить в дальнейшей нашей работе по составлению рентгеноопределителя.

2) Таблица 5 составляется по той половине снимка, на которой зафиксированы линии стандартного вещества. В наших камерах таким стандартным веществом служит Cu (рис. 3, нижняя половина). Конечным результатом этой таблицы является колонна 11, где даются отклонения углов θ'_{Cu}, найденных для Cu по снимку, от теоретических углов θ_{Cu}, вычисленных для тех же плоских сеток из их индексов и параметра a_{Cu} решетки.

3) По этим отклонениям мы строим кривую, аналогичную кривым рис. 1 и 2, по которой затем находим поправки $\delta\theta'$ (колонна 20 таблицы 6) для углов θ' исследуемого кристалла.

IV. Принципы и детали построения определителя

1. До сих пор мы излагали лишь предварительные общие сведения. Теперь переходим к самой сущности рентгеноопределителя. Во второй части статьи мы даем первый опыт нашего определителя для минералов. Пока он не преследует

цели возможной полноты, а предназначен главным образом для конкретизации нашего проекта и лишь отчасти для цели практического определения минералов. В дальнейшем мы предполагаем составить и издать подобный же „Определитель", но полный, включающий как новые данные наших лабораторий, так и все доступные нам литературные данные.

2. Подобно тому, как и выпускаемый нами гониометрический „Определитель кристаллов" (*2*), наш рентгенометрический „Определитель" состоит из ключа и описаний порошкограмм.

Остановимся сначала на описаниях, а затем перейдем к ключу.

3. Описание порошкограммы построено по такому плану.

а) Порядковый № минерала.

б) Название минерала.

в) Его химическая формула.

г) Указание на кристаллохимическую группу, если минерал к таковой принадлежит. Это указание дано в форме „К. Г. 71—77". Буквы К. Г. означают „кристаллохимическая группа". За ними следуют №№ всех минералов, составляющих группу. Цель этого указания состоит в том, чтобы обратить внимание исследователя на необходимость сравнить то вещество, к которому он пришел, пользуясь определителем, с веществами, с ним изоморфными и вообще близкими по составу и структуре, для того, чтобы не сделать возможной при этом иногда ошибки в определении.

д) Месторождение, из которого происходит исследованный образец.

е) Химический анализ.

ж) Физические свойства.

з) Физико-химические и химические свойства.

и) Условия рентгеносъемки, а именно: 1) вещество антикатода, 2) наличие фильтра, 3) диаметр камеры D, 4) диаметр образца d, 5) вольтаж, 6) сила тока, 7) экспозиция, 8) способ поправки.

Напомним здесь еще раз, что нами применялись три способа введения поправки: 1) по двум снимкам: одному — со смеси с NaCl и другому — с чистого минерала; 2) по одному единственному снимку смеси с NaCl; 3) по одному единственному снимку в разделенной камере (рис. 3) составного столбика: вверху — *минерал, внизу — медная проволочка.*

к) Сингония и пространственная группа симметрии.

л) Размеры элементарной ячейки решетки.

Если при этом не указан автор этих констант, то они взяты у первого автора, упомянутого под таблицей в литературных ссылках.

м) Таблица линий; колонны ее см. в последней части статьи; эта таблица является извлечением из подробной работы, упомянутой первой в нижеприведенной литературной ссылке.

н) Литературная ссылка. Работа, стоящая здесь на первом месте, без скобок, дала главный материал для всех вышеприведенных данных. Работы, поставленные в скобки, обычно служили нам для заимствования второстепенных данных или лишь для сравнения. Некоторые упомянуты даже только как библиографический материал по рентгенографии данного минерала, и нами не использовались вовсе. При составлении окончательной редакции определителя в этом месте было бы желательно дать полную библиографию по рентгенометрическим исследованиям соответственного минерала. Здесь мы не стремились к такой полноте.

4. Так же точно в этой работе мы не имели целью собрать данные о порошкограммах всех минералов, для которых они уже к настоящему моменту получены.

5. Необходимо заметить, что все описания расположены нами по минералогической системе. Мы придерживались при этом системы „Курса описательной минералогии" А. К. Болдырева (*3*) и „Курса минералогии" под редакцией Болдырева, Разумовского и др., изд. 1936 г.

6. Теперь переходим к ключу. Его цель — сделать возможным систематическое нахождение того минерала, который отвечает снятой порошкограмме.

Ключ должен быть приспособлен как к определению чистого минерала, так и к идентификации его в смеси с другими минералами.

7. Первый вариант ключа был дан в работе В. И. Михеева (*9*). Однако до появления этой работы в печати была опубликована работа А. В. Вальдо (*61*), в которой дан другой вариант ключа, более целесообразный. В настоящей работе мы в основном пользуемся принципами, положенными Вальдо в основу построения своего ключа, дополняя их рядом существенных деталей. Их мы отметим ниже, когда опишем наш ключ подробно.

8. Уже выше мы указывали, что числовая характеристика порошкограммы, состоящая из ряда значений $\frac{d}{n}$ и I ее линий, является одним из важнейших диагностических признаков кристаллического вещества.

Однако следует заметить, что даже такие результаты обработки порошкограммы, освобожденные от влияния длины волны λ, диаметров камеры D и образца d, все еще зависят от условий опыта. А именно с увеличением экспозиции, с уменьшением вуали на фильме и с переходом к антикатодам с меньшей λ, во-первых, увеличивается число появляющихся на снимке линий и, во-вторых, меняется их интенсивность.

Строго постоянными для одного и того же вещества остаются лишь $\frac{d}{n}$ соответствующих друг другу линий.

На баллы относительной интенсивности линий можно полагаться лишь при съемке одного и того же образца одной и той же аппаратурой и при вполне аналогичных других условиях опыта, и то лишь с той оговоркой, что визуальное определение интенсивностей может давать ошибку, доходящую иногда до 2 баллов при десятибалльной скале.

При снимках же различных образцов в различных условиях опыта колебания баллов могут быть гораздо значительнее. Особенно сильное влияние оказывают при этом например применение фильтра, сильная разница в экспозициях и колебания в составе минерала. Независимым от этих случайных факторов является общий ход или характер изменения интенсивностей от линии к линии, поскольку он не нарушается ошибками визуальной оценки. На этот ход изменения интенсивностей, а не на баллы сами по себе, и следует в конечном счете полагаться при идентификации порошкограмм, снятых при сильно отличающихся условиях.

9. При малых экспозициях или при малых содержаниях данного кристаллического вещества в смесях на порошкограмме появляются лишь наиболее интенсивные его линии.

Кроме того ясно, что при снимках с антикатодами с большей длиной волны λ (например с Fe-антикатодом) линии с малыми $\frac{d}{n}$ не могут появиться на порошкограмме, хотя бы они обладали достаточной интенсивностью при других антикатодах (Cu, Mo, W). Непоявление их при Fe-антикатоде зависит от условия $\frac{d}{n} \geqslant \frac{\lambda}{2}$, вытекающего из формулы Браггов-Вульфа.

10. Из сказанного выше вытекает основной прием идентификации кристаллических веществ при помощи порошкограмм. Он состоит в том, что, сняв порошкограмму с неизвестного вещества, мы должны по величине $\frac{d}{n}$ ее наиболее интенсивной линии подыскать такие порошкограммы эталонов, на которых имеется линия с таким же (в пределах точности) $\frac{d}{n}$ и тоже с максимальной интенсивностью.

Так как таких эталонных порошкограмм может найтись несколько, то затем надо по очереди каждую из них сравнить с порошкограммой определяемого вещества и найти среди них идентичную с этой последней.

Об определении кристаллических веществ по порошкограммам в смесях их мы скажем ниже.

11. Из предыдущего пункта ясно, что наиболее просто построить ключ можно было бы следующим образом. Надо было бы взять по одной самой интенсивной линии из порошкограммы каждого эталона и $\frac{d}{n}$ этих линий расположить в порядке их возрастания, снабдив их названием и нумером, по которому легко найти подробное описание всей порошкограммы соответственного вещества.

По такому списку (или ключу) весьма просто можно произвести тот первый отбор веществ, о котором было сказано в п. 10.

Однако ряд обстоятельств заставил нас усложнить очерченную выше форму ключа.

Прежде всего на данной порошкограмме может быть несколько линий (например 3) с интенсивностью 10. Очевидно ни одной из них нельзя отдавать преимущества перед другими при составлении ключа. Поэтому соответствующее вещество должно быть вставлено в ключ 3 раза по $\frac{d}{n}$ каждой из своих линий с интенсивностью 10.

12. Затем в виду того, что визуальная оценка интенсивности не особенно точна, возможно, что интенсивность некоторой линии, принятая нами на порошкограмме за 10, принята на эталонной порошкограмме того же вещества при составлении определителя за 9.

Мы считаем, что смешать на одной и той же порошкограмме интенсивности, оцененные 10 и 8 или вообще отличающиеся на 2 балла, при достаточном опыте почти невозможно. (Дальнейшая практика с прилагаемым здесь опытным опре-

ОПЕЧАТКА

Errata

Стр. Page	Строка Line	Напечатано For	Следует читать read	По вине
13	4 сверху	возрастания	убывания	автор

Зак. 2490. Записки Горного института т. XI, вып. 2.

с двумя наиболее высокими баллами.

Примером таких веществ может служить в нашем здесь публикуемом определителе минерал торит. Описание его порошкограммы можно найти ниже под № 48. Наиболее интенсивные его линии имеют следующие I и $\frac{d}{n}$: 1) 4 и 2,583; 2) 3 и 2,855; 3) 3 и 1,664. По этим значениям $\frac{d}{n}$ он три раза вставлен в ключ (см. ниже ключ).

14. Вторым усложнением ключа является то, что мы приводим в ключе $\frac{d}{n}$ не одной линии, а пяти наиболее интенсивных. Если у данной порошкограммы число линий с интенсивностью 10 и 9 более пяти, то приводятся они все, так что для некоторых (немногих) веществ в ключе приведены $\frac{d}{n}$ для шести-семи линий. Это увеличение числа линий в ключе сверх одной, абсолютно необходимой, заимствовано нами у Вальдо (*61*) и сделано для того, чтобы облегчить и ускорить идентификацию. Эти пять-семь линий представляют то, что В. И. Михеев в своей работе (*9*) называет „характерным комплексом" линий данной порошкограммы. Здесь мы уменьшаем лишь число линий „характерного комплекса" с десяти, принимавшихся В. И. Михеевым, до пяти-семи.

Заметим, что так как линии β значительно менее интенсивны, чем линии α, то в характерный комплекс, а вместе с тем и в ключ, попадают почти без исключений только α-линии. Это подтверждает допустимость снимков без фильтра для диагноза по нашему методу.

15. Цель помещения всего характерного комплекса линий в ключ состоит в следующем. По наиболее интенсивной линии порошкограммы неизвестного вещества, как сказано в п. 9, мы отбираем несколько, например 5-10, веществ с близким $\frac{d}{n}$. Вместо того, чтобы сразу после этого обращаться к детальным описаниям порошкограммы, можно путем сравнения характерного комплекса данной порошкограммы с приведенными в ключе характерными комплексами всех подходящих веществ сразу отбросить все неподходящие из них. При этом останется одно или очень немного подходящих веществ. Таким образом значительно сокращается число детальных описаний, подлежащих просмотру, а вместе с тем и время на их перелистывание и сравнение.

16. Наконец последнее усложнение состоит в добавлении в ключе к названию вещества его химической формулы. Это также облегчает и ускоряет определение, особенно в тех случаях, когда мы имеем уже предварительные соображения о возможном составе определяемого вещества, что особенно часто бывает при идентификации минералов.

Этим заканчивается описание ключа.

17. Скажем несколько слов об отличиях нашего ключа от ключа А. В. Вальдо.

В о-п е р в ы х, мы приводим относительные интенсивности линий по 10-балльной скале. Вальдо в явном виде употребляет лишь 5-балльную скалу, хотя при выборе линий для ключа делает еще отличия между линиями, оцененными одним и тем же баллом интенсивности.

В ключе он интенсивностей не приводит, указывая лишь их порядок.

В о-в т о р ы х, мы вносим в ключ не меньше 5 линий или в случаях, объясненных выше, несколько больше. Вальдо вводит в ключ от 2 до 6 линий, причем иногда линии одной и той же интенсивности частью вводятся в ключ, частью не вводятся]см. (*61*) например линарит, болеит и др.].

В-т р е т ь и х, по всем линиям с интенсивностью 10 и 9 минерал вставлен у нас в ключ.

В-ч е т в е р т ы х, наконец, мы даем в ключе, в отличие от Вальдо, химический состав минерала.

18. При выделении в ключе веществ, имеющих $\frac{d}{n}$ самой интенсивной своей линии близкое к $\frac{d}{n}$ порошкограммы неизвестного вещества, весьма важно установить возможные пределы ошибки в определении значений $\frac{d}{n}$. В описаниях порошкограмм у нас почти всюду эти значения приведены с точностью до 0,001Å, за исключением области малых углов, где в большинстве случаев они даны с точностью до 0,01 Å. Сделанные нами в этой работе и в прежних наших работах сравнения данных различных авторов для одних и тех же минералов показывают, что для кристаллов постоянного состава, например, CO_3Ca, Fe_2O_3, Fe_3O_4, SiO_2 и т. д., при достаточном опыте и внимательной (но не особо прецизионной) работе разницы значений $\frac{d}{n}$, приводимых различными авторами, для одних и тех же линий, колеблются в пределах от 0 для более отчетливых линий до 0,02 Å для менее отчетливых, и что в общем они больше для линий с малыми углами θ и меньше для линий с большими углами θ.

Приблизительно можно принять, что приведенные в этом нашем определителе значения $\frac{d}{n}$ (за исключением немногих, данных с двумя десятичными знаками) для более отчетливых линий у кристаллов постоянного состава опре-

делены с ошибкой не выше $^1/_2$ % Для линий с $\frac{d}{n} = 1$ Å это составляет 0,005 Å, для линий с $\frac{d}{n} = 10$ Å это дает 0,05 Å.

Для большей уверенности, однако, при отборе веществ в ключе мы будем принимать допускаемую ошибку в $\frac{d}{n}$ равной 1 %. Поэтому если наиболее интенсивная линия определяемого вещества имеет межплоскостное расстояние, например $\frac{d}{n} = 2{,}051$ Å, то при поисках в ключе веществ с подходящими значениями $\frac{d}{n}$ в первой колонне следует брать в этих случаях вещества в интервале $\pm 0{,}02051$ Å, следовательно, от $\frac{d}{n} = 2{,}072$ Å до $\frac{d}{n} = 2{,}030$ Å,

19. Для плохих снимков, или при менее тщательной работе, или для минералов переменного состава этот интервал должен быть расширен до $\pm 1^1/_2$—2 и более процентов. Если исследователь знает, примерно, степень точности своей работы, он может всегда примерно установить те интервалы, в каких ему следует выделять вещества в ключе при идентификации.

20. Сказанное в п. 19 показывает, что наш определитель может быть применен даже при менее точных способах введения поправок в $\frac{d}{n}$, как-то: при предварительной калибровке камеры посредством отдельного снимка NaCl и при поправке, вычисленной по различным формулам.

21. Изложенное выше вполне достаточно для понимания хода определения вещества с помощью этого определителя.

Теперь мы переходим к конкретным примерам, иллюстрирующим ход определения.

V. Примеры определений

Разберем здесь два примера, один простой (определение отдельного минерала) и один более сложный (расчленение смеси на минералы). Мы будем предполагать, при этом, что нам ничего неизвестно об определяемом минеральном веществе, кроме таблицы $\frac{d}{n}$ и I. На практике, конечно, мы о веществе всегда кое-что знаем, по крайней мере его внешний вид.

Прежде всего формулируем некоторые общие правила, которыми надо руководиться в ходе определения:

а) Если данное вещество присутствует в смеси в количестве, достаточном для появления его линий на порошкограмме при данных условиях опыта, то его линии появляются в порядке их интенсивности.

При недостаточной экспозиции или при завуалированной фильме более слабые линии могут на фильме не появиться.

Если какой-либо линии данного вещества нет на порошкограмме, то на ней не могут присутствовать и все те его линии, которые имеют меньшую интенсивность. При этом, однако, надо не забывать, что визуальная оценка интенсивностей может давать погрешности в 1-2 и в отдельных случаях в 3-4 балла.

б) На порошкограмме смеси в случае малого содержания минерала его линии могут иметь значительно пониженную интенсивность.

в) В смесях вследствие наложения линий одних минералов на линии других, интенсивности линий данного минерала могут сильно меняться не только по абсолютному, но и по относительному своему значению.

Пример 1. Пусть достаточно точно изготовленная и вычислительно обработанная порошкограмма дала результаты, приведенные в первых четырех колоннах таблицы 7.

Таблица

Определение отдельного минерала

Неизвестный минерал				Гидрогётит		
№	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$ б	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	Δ
1	1	4,935	(4,476)	—	—	—
2	1	(4,607)	4,178	2	(4,613)	+ 0,006
3	10	4,168	(3,780)	10	4,178	+ 10
4	1	3,359	(3,042)	3	3,385	+ 26
5	1	(2,960)	2,685	1	(2,975)	+ 15
6	10	2,686	2,435	8	2,690	+ 4
7	3	2,572	(2,333)	3	2,580	+ 8
8	1	(2,472)	2,241	—	—	—
9	10	2,435	(2,208)	10	2,450	+ 15
10	5	2,245	(2,036)	4	2,253	+ 8
11	6	2,180	(1,977)	6	2,189	+ 9
12	1	2,004	(1,818)	1	(2,020	+ 16
распл. 13	2	1,916	(1,778)	1	1,923	+ 7
распл. 14	2	1,896	(1,755)	1	(1,895)	— 1
15	3	1,797	(1,668)	2	1,832	+ 35
16	9	1,716	1,556	8	1,719	+ 3
17	4	1,686	(1,529)	2	1,692	+ 6
18	2	(1,654)	1,500	1	(1,659	+ 5
19	4	(1,599	1,450	2	1,603	+ 4
20	8	1,559	1,414	6	1,564	+ 5
21	6	1,505	(1,365	4	1,510	+ 5
22	7	1,450	1,315	4	1,454	+ 4
23	3	1,419	(1,290)	2	1,423	+ 4
24	2	1,392	(1,262	2	1,395	+ 3
распл. 25	4	1,353	(1,229	1	1,362	+ 9
26	5	1,315	(1,193	2	1,319	+ 4
—	—	—	—	1	(1,292	—
27	2	1,264	(1,147	1	1,266	+ 2
28	2	1,239	1,124	1	(1,246	+ 7
29	3	1,197	(1,086)	—	—	—
30	2	1,144	(1,038)	—	—	—
31	5	1,124	(1,020	1	(1,127	+ 3
32	1	(1,093	(0,991	—	—	—
33	1	(1,065	(0,961	—		
34	2	(1,050	(0,955			—
35	3	(1,022	(0,927	—	—	—

Берем первую из самых интенсивных линий неизвестного вещества. Это линия № 3. Для нее имеем: $\frac{d}{n} = 4{,}168$; $I = 10$. Прибавляем к $\frac{d}{n}$ + 1 %. Получаем интервал от 4,210 до 4,126. Открывая теперь ключ, ищем в нем этот интервал среди чисел первой (левой) колонны. Находим, что в указанных пределах содержатся в ключе три вещества. Просматриваем их по очереди.

1) $\frac{d}{n} = 4{,}194$, $I = 10$. Каолинит. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 4{,}464$, $I = 10$. Такой линии нет у определяемого минерала. Каолинит не годится.

2) $\frac{d}{n} = 4{,}178$, $I = 10$. Гидрогётит. Вторая его линия $\frac{d}{n} = 2{,}450$, $I = 10$. Ей отвечает в пределах ошибки ($\pm 1\%$) линия № 9 неизвестного вещества с интенсивностью $I = 10$. Третья линия гидрогётита имеет $\frac{d}{n} = 2{,}690$, $I = 8$. Ей отвечает линия № 6 неизвестного с $I = 10$. Четвертой и пятой линиям гидрогётита с $\frac{d}{n} = 1{,}719$ и 2,189 и с $I = 8$ и 6 отвечают линии № 16 и № 11 с $I = 9$ и 6. Итак, все линии характерного комплекса гидрогётита подходят. Чтобы окончательно проверить это наметившееся определение, мы по нумеру

(№ 66) гидрогётита, написанному в правой колонне ключа после названия минерала, находим детальное описание его порошкограммы и из него в таблицу 7 выписываем $\frac{d_\alpha}{n}$ и I для всех без пропусков его линий, следя за тем, отвечают ли они тем же величинам линий неизвестного минерала. Из таблицы видим несомненное соответствие всех порошкограмм, и по $\frac{d}{n}$ и по I. Исключение составляют восемь лишних слабых линий у неизвестного минерала с интенсивностями 2, 3, из коих шесть лежат в области малых $\frac{d}{n}$ (т. е. больших углов отблеска 0). Наличие этих линий у определяемого минерала и их отсутствие у эталона легко объясняется тем, что очевидно порошкограмма эталона вообще слабее или вуаль у ее конца больше, по сравнению с порошкограммой определяемого минерала. Наличие одной избыточной линии у эталона при этом (между № 26 и № 27) с интенсивностью, равной 1, не представляет ничего удивительного, так как линии с $I = 1$ находятся на границе видимости и потому могут быть случайно пропущены исследователем.

Итак, гидрогётит вполне подходит.

Однако определение еще нельзя считать законченным, так как в намеченном интервале ключа (от 4,210 до 4,216) имеется еще одно вещество — пирофиллит.

3) $\frac{d}{n} = 4{,}15$, $I = 9$. Пирофиллит (см. стр. 50). Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}56$, $I = 10$. Ей по расстоянию отвечает линия № 7 определяемого минерала $\left(\frac{d}{n} = 2{,}572,\ I = 3\right)$, однако интенсивность здесь слишком низка, так что пирофиллит следует отбросить. Для большей уверенности просматриваем следующие его линии. Третья его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}43$, $I = 10$ имеет соответственную линию № 9 на порошкограмме определяемого минерала $\left(\frac{d}{n} = 2{,}435,\ I = 10\right)$. Но четвертая линия пирофиллита: $\frac{d}{n} = 4{,}45$, $I = 9$ совершенно отсутствует на порошкограмме определяемого минерала. Пирофиллит не годится. Определение закончено.

Процесс определения (не считая экспериментальной части) требует здесь 15—20 минут.

Экспериментальная часть требует при налаженной аппаратуре от 2 до 25 часов в зависимости от условий опыта и от вещества. При одновременной съемке пяти порошкограмм экспериментальная часть определения на каждую из них требует примерно от $^1/_2$ до 5 часов. К этому следует добавить вычислительную обработку порошкограммы, что продолжается примерно от 5 до 20 часов.

Пример II. Даны результаты надлежащей обработки порошкограммы неизвестного минерального вещества, представленные в первых четырех колоннах таблицы 8. Снимок без фильтра (при железном антикатоде), поэтому на нем присутствуют и α и β-линии. Сравнивая между собою значения $\frac{d_\alpha}{n}$ и $\frac{d_\beta}{n}$, а также значения I разных линий, разделяем их на α и У линий, вызванных только лучами значения $\frac{d_\alpha}{n}$ поставлены в сплошные скобки, а у вызванных теми и другими лучами у значений $\frac{d_\alpha}{n}$ поставлена одна скобка с левой стороны. То же для $\frac{d_\beta}{n}$.

I. Берем первую самую интенсивную линию. Это будет № 7. Для нее $\frac{d}{n} = 2{,}52$, $I = 10$. Прибавляем к $\frac{d}{n} \pm 1\%$ Получаем интервал от 2,545 до 2,495. В ключе в этом интервале заключаются 12 веществ. Рассмотрим их по порядку.

1) $\frac{d}{n} = 2{,}545$, $I = 10$. Акмит. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 3{,}012$, $I = 10$. Ей отвечает линия № 1 порошкограммы смеси $\left(\frac{d}{n} = 3{,}09,\ I = 1\right)$. Вследствие малой интенсивности последней акмит, если и присутствует, то лишь в малых количествах и линии № 7 полностью не объясняет.

Определение минералогического состава смеси

Неизвестный минерал				Присутствуют:						Отсутствует или присутствует в весьма малом количестве	
				Тенорит		Куприт		Медь		Деревянистое олово	
№	I	d_α/n	d_β/n	I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n
1	1	3,09	2,80								
2	1	3,02	2,74			4	3,02				
3	2	2,89	2,62							1	2,89
4	3	(2,79)	2,53								
	3	(2,72	2,46	4	2,74						
										(5	2,63)
6	2	(2,56)	2,32								
7	10	2,52	2,29	10	2,53						
8	9	2,46	2,23			10	2,46				
										(4	2,36)
9	10	(2.31	2,10	10	2,32						
10	1/2	2,18	1,98								
11	7	2,13	1,93			8	2,13				
12	1	2,08	1,89					9	2,085		
13	1	(2,05)	1,86								
14	1	1,950	1,768	1	1,951					3	1,94
15	1 1/2	1,926	1,745								
16	1 1/2	(1,901)	1,716								
17	7	1,858	1,685	8	1,865					1	1,85
18	1/2	1,811	1,642					8	1,806		
19	1/2	1,773	1,608							10	1,761
20	2	(1,732)	1,570			2	1,740				
21	5	1,703	1,544	6	1,710						1,672
22	4	(1,654)	1,501								
23	1	1,618	1,460							2	1,587
24	6	1,570	1,426	4	1,578					2	1,554
25	2 1/2	(1,548)	1,404							(1	1,526)
										8	1,497
26	10	(1,496	1,356	8	1,501	8	1,506			7	1,435
27	1	1,421	1,319							7	1,410
28[1]	6	(1,414	1,282	8	1,410						
29[1]	6	(1,405	1,274							1	1,338
30	8	1,371	1,244	8	1,370						
31	2	1,348	1,222			4	1,345			(4	1,320)
32	3	1,290	1,170	2	1,302						
33	7	1,283	1,164			8	1,282	10	1,276		
34	6	1,260	1,143	6	1,260						
35	4	1,229	1,115			6	1,230				
										(8	1,214)
36	3	1,193	1,082	3	1,193					3	1,183
37	3	1,166	1,058							7	1,153
38	2	1,157	1,049	2	1,155			2	1,041β		
39	1	1,123	1,018	1	1,112					6	1,116
40[1]	4	1,095	0,993					9	1,089	7	1,090
41[1]	2	1,089	0,970		1,082					8	1,079

2) $\frac{d}{n} = 2{,}541$, $I = 10$. Магнетит. Вторая его линия $\frac{d}{n} = 1{,}612$, $I = 9$. Ей отвечает линия № 19 смеси, имеющая $I = 1/2$. То же заключение, что и для акмита.

3) $\frac{d}{n} = 2{,}54$, $I = 10$. Азурит. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 5{,}20$. Ее нет у смеси. Азурит отсутствует.

[1] Линии 28 и 29 практически сливаются; линии 40 и 41 представляют тесный дублет на самом краю фильмы.

4) $\frac{d}{n}2{,}53 = 4$, $I = 10$. Монтмориллонит. Вторая линия $\frac{d}{n} = 4{,}45$, ее нет у смеси. Не годится.

5) $\frac{d}{n} = 2{,}534$, $I = 7$. Арсенолит. Вторая линия: $\frac{d}{n} = 3{,}189$. Такой нет у смеси, не подходит.

6) $\frac{d}{n} = 2{,}53$, $I = 10$. Тенорит. Вторая линия: $\frac{d}{n} = 2{,}32$, $I = 10$. Она отвечает линии № 9 таблицы 8. Третья линия тенорита, имеющая $d/n = 1{,}865$, $I = 8$, отвечает линии № 17 таблицы 18. Четвертая и пятая линии тенорита, имеющие $\frac{d}{n} = 1{,}501$ и $1{,}410$ и $I = 8$, отвечают линиям №№ 26 и 28—29. Таким образом весь характерный комплекс линий тенорита присутствует на порошкограмме определяемой смеси. Чтобы окончательно удостовериться в присутствии в ней тенорита, по его нумеру (№ 40), поставленному в ключе после его названия, находим детальное описание его порошкограммы и выписываем оттуда без пропусков все его линии (см. колонны 5 и 6 таблицы 8). Оказывается, что все они без исключения присутствуют на порошкограмме смеси. При этом сходятся не только $\frac{d}{n}$, но и интенсивности, за исключением двух случаев: а) у линии № 24 смеси интенсивность равна 6, а у соответственной линии тенорита она лишь 4; это объясняется тем, что линия № 24 есть не только α-линия, но и β-линия от № 28; б) линия 41 у тенорита имеет $I = 7$, у нашей смеси $I = 2$. Но следует заметить, что, во-первых, у Ниггли (из работы которого взята эта линия у эталона), благодаря применению медного антикатода, она вероятно слилась с № 40, и во-вторых, что у нас обе они также почти сливаются и притом лежат на самом краю фильмы, где верную оценку интенсивности сделать трудно.

Итак, тенорит в смеси несомненно присутствует.

7) $\frac{d}{n} = 2{,}523$, $I = 10$. Диопсид. Вторая его линия $\frac{d}{n} = 3{,}00$, $I = 10$. Ей отвечает линия № 2 смеси с интенсивностью = 1. То же замечание, что об акмите.

8) $\frac{d}{n} = 2{,}523$, $I = 10$. Иньоит. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 2{,}792$, $I = 10$, ей отвечает линия № 4 смеси с интенсивностью 3. Третья линия: $\frac{d}{n} = 2{,}052$, $I = 9$. Ей отвечает линия № 13 смеси с $I = 1$. Поэтому об иньоите то же замечание, что об акмите; или его нет или его мало.

9) $\frac{d}{n} = 2{,}51$, $I = 10$. Антлерит. Вторая линия: $\frac{d}{n} = 3{,}85$, $I = 10$. Такой нет на порошкограмме смеси. Не годится.

10) $\frac{d}{n} = 2{,}499$, $I = 10$. Хромпикотит. Вторая линия: $\frac{d}{n} = 1{,}592$, $I = 9$. Ей нет соответственной у смеси. Не годится.

11) $\frac{d}{n} = 2{,}497$, $I = 10$. Жадеит. Вторая линия: $\frac{d}{n} = 2{,}938$. Такой линии нет у смеси. Не годится.

12) $\frac{d}{n} = 2{,}495$, $I = 10$. Кобальтин. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 2{,}278$, $I = 10$. Такой линии нет у смеси. Не годится.

Итак отбор по линии № 7 дает следующий результат.

Несомненно присутствует тенорит.

Порошкограмма смеси не противоречит присутствию в небольших количествах: акмита, магнетита, диопсида, иньоита.

II. Из оставшихся незанятыми линий смеси берем первую из самых интенсивных. Это будет (см. таблицу 8) линия № 8. Для нее $\frac{d}{n} = 2{,}46$, $I = 9$.

Прибавляем к $\frac{d}{n} \pm 1\%$. Получаем такой интервал: от 2,485 до 2,435. Открывая соответственное место ключа, видим, что там в этом интервале заключается 11 веществ. Рассмотрим их.

1) $\frac{d}{n} = 2{,}48$. Коннеллит. Вторая линия имеет $\frac{d}{n} = 2{,}72$, $I = 10$. Ей отвечает линия № 5 смеси с $I = 3$. Третья линия: $\frac{d}{n} = 2{,}27$, $I = 10$. Этой линии нет у смеси. Коннеллита нет.

2) $\frac{d}{n} = 2{,}477$, $I = 9$. Серпентин. Вторая его линия $\frac{d}{n} = 3{,}656$, $I = 10$. У смеси ее нет. Серпентина нет.

3) $\frac{d}{n} = 2{,}463$, $I = 8\ ^1/_2$. Серпентин. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 3{,}695$, $I = 10$. Ее нет у смеси (таблица 8). Серпентин отбрасываем.

4) $\frac{d}{n} = 2{,}46$, $I = 10$. Куприт. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}13$, $I = 8$. Ей вполне отвечает линия № 11 смеси. Третья его линия: $\frac{d}{n} = 1{,}506$, $I = 8$. Ей полностью отвечает линия № 26 смеси. Четвертая линия куприта: $\frac{d}{n} = 1{,}282$, $I = 8$. Ей полностью отвечает линия № 33 смеси. Пятая линия куприта: $\frac{d}{n} = 1{,}230$, $I = 6$. Ей отвечает линия № 35 смеси с несколько меньшей интенсивностью, равной 4.

Итак, судя по характерному комплексу линий, куприт в смеси имеется, и притом как существенный компонент. Для окончательной уверенности (так же как для тенорита) по нумеру куприта в ключе находим его детальное описание и выписываем в таблицу 8 все его линии без исключения по порядку. Наличие всех их у смеси подтверждает окончательно, что куприт в смеси есть.

5) $\frac{d}{n} = 2{,}451$, $I = 9$. Ашарит. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}690$, $I = 10$. Ее нет у смеси. Не годится.

6) $\frac{d}{n} = 2{,}450$, $I = 10$. Гидрогётит. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 4{,}178$, $I = 10$. Ее нет у смеси. Не годится.

7) $\frac{d}{n} = 2{,}45$, $I = 10$. Гаусманнит. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}73$, $I = 10$. Ей отвечает линия № смеси с $I = 3$. Третья его линия: $\frac{d}{n} = 1{,}53$, $I = 9$. Ее нет у смеси. Не годится.

8) $\frac{d}{n} = 2{,}45$. Вад. Интенсивность этой линии у вада эталона равна 4. Вторая линия вада имеет $\frac{d}{n} = 1{,}401$, $I = 4$. Ей отвечает 29-ая линия смеси с $I = 4$ Других линий у вада не показано. Поэтому наличие вада в смеси возможно, но ввиду малого количества линий вовсе не может считаться доказанным.

9) $\frac{d}{n} = 2{,}441$. Шпинель. Вторая ее линия: $\frac{d}{n} = 1{,}427$, $I = 10$. Ей по $\frac{d}{n}$ отвечает линия № 27 смеси, но интенсивность последней равна лишь 1. Это может быть лишь в том случае, если шпинели в смеси весьма мало, или можно принять, что второй линии отвечает № 28 смеси с разницей в $\frac{d}{n}$, равной 0,013 Å и с $I = 6$. Третья линия: $\frac{d}{n} = 1{,}053$, $I = 10$. Эта линия находится за пределами порошкограммы смеси. Четвертая линия: $\frac{d}{n} = 2{,}020$, $I = 9$. Ей отвечает линия № 13 смеси с интенсивностью 1, уже занятая β-линией (от № 17) тенорита. Пятая линия: $\frac{d}{n} = 1{,}552$, $I = 9$. Ей отвечает линия № 25 смеси с интенсивностью $2^1/_2$, также уже занятая β-линией (от № 29) тенорита.

Видим, что характерный комплекс линий шпинели весь присутствует на порошкограмме смеси, совпадая частью с ее слабыми линиями. По этим данным намечается возможность присутствия шпинели в малом коли-

честве. Поэтому, если даже шпинель имеется, то ее присутствие не объясняет наличие сильной линии № 8 с $I = 9$ у определяемой смеси.

10) $\frac{d}{n} = 2{,}44$, $I = 10$. Пенрозеит. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}67$, $I = 10$. Такой линии у смеси нет. Не годится.

11) $\frac{d}{n} = 2{,}438$, $I = 10$. Гидроборацит. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 1{,}908$, $I = 8$. Ей отвечает линия № 16 смеси с $I = 1^1/_2$. Третья линия: $\frac{d}{n} = 2{,}210$, $I = 6$. Такой линии у смеси нет. Не исключена возможность присутствия гидроборацита в небольшом количестве, потому что отсутствующие линии (начиная с третьей) обладают существенно более низкой интенсивностью, чем присутствующие.

Итак, поиски в определителе эталона, объясняющего линию № 8 смеси, привели нас к следующим заключениям.

Несомненно присутствует куприт.

Возможно присутствуют в небольших количествах: вад, шпинель, гидроборацит.

III. Просматривая далее незанятые теноритом и купритом линии, мы выбираем опять самую интенсивную из них. Это будет № 40. Для нее $\frac{d}{n} = 1{,}095$, $I = 4$. Придаем к $\frac{d}{n} \pm 1\%$. Получаем интервал от 1,106 до 1,084. В ключе в этом интервале находим два вещества. Рассмотрим их.

1) $\frac{d}{n} = 1{,}101$. Гроссуляр. Вторая его линия: $\frac{d}{n} = 2{,}662$, $I = 10$. Такой нет у смеси. Не годится.

2) $\frac{d}{n} = 1{,}089$. Медь. Вторая ее линия: $\frac{d}{n} = 1{,}276$, $I = 10$. Ей отвечает линия № 33 смеси. Третья линия: $\frac{d}{n} = 2{,}085$, $I = 9$. Ей отвечает линия № 12 смеси с интенсивностью 1. Четвертая линия меди: $\frac{d}{n} = 1{,}806$, $I = 8$. Ей отвечает линия № 18 смеси с $I = 1/_2$. Пятая линия меди: $\frac{d}{n} = 1{,}042$, $I = 5$. Она находится за пределами порошкограммы смеси. Итак весь характерный комплекс меди присутствует.

Обращаясь к детальному описанию меди (№ 1), видим, что ее порошкограмма, приведенная в определителе, имеет только эти пять линий. Записываем их в соответственные места таблицы 8. Итак, медь в сравнительно небольшом количестве присутствует.

IV. После этого остаются незанятыми следующие 9 линий смеси:

№№	1	10	15	16	19	23	27	37
I	1	$^1/_2$	$1^1/_2$	$1^1/_2$	$^1/_2$	1	1	3

Теперь переходим к линии 37. Ее $\frac{d}{n} = 1{,}166$, $I = 3$. Добавляя к $\frac{d}{n} \pm 1\%$ получаем интервал от 1,178 до 1,154. В этом интервале в ключе нет ни одной линии. Это может объясняться несколькими различными причинами: 1) или тем, что благодаря неполноте нашего определителя, представляющего лишь первый эскиз такового, минерал, дающий эту линию, пока отсутствует в определителе; 2) или тем, что эта линия не принадлежит к линиям характерного комплекса, а является более слабой линией такого минерала (пока нами не обнаруженного), характерные линии которого слились с уже занятыми линиями тенорита, куприта и меди.

В первом случае мы очевидно не можем пока вовсе определить минерала, дающего эту линию. Чтобы избегнуть этой причины, препятствующей определению, надо составить полный определитель. Во втором случае можно постараться найти этот минерал, если просмотреть все интенсивные ($I > 3$) линии порошкограммы смеси, сверх уже просмотренных № 7 и № 8.

Проведем такой просмотр ключа по линии № смеси, следующей за № и №. Для линии № 9 имеем: $\frac{d}{n} = 2{,}31$, $I = 10$. Добавляем к $\frac{d}{n} \pm 1\%$. Получаем пределы от 2,333 до 2,287. В этих пределах в ключе находятся четыре вещества; рассмотрим их.

1) $\frac{d}{n} = 2{,}33$, $I = 10$. Эмплектит и вольфсбергит. Вторая их линия имеет $\frac{d}{n} = 3{,}22$, $I = 10$. Этой линии нет определяемой смеси. (Конструкция камеры допускала появление линий с $\frac{d}{n} = 5{,}60$ Å.) Итак этих минералов в нашей смеси нет.

2) $\frac{d}{n} = 2{,}32$, $I = 10$. Болеит. Вторая его линия имеет $\frac{d}{n} = 4{,}40$, $I = 10$. Этой линии нет в таблице 8. Болеита нет.

3) Тенорит. Выше было уже выяснено, что тенорит присутствует в смеси.

4) $\frac{d}{n} = 2{,}29$. Иодистое серебро. Вторая линия его имеет $\frac{d}{n} = 3{,}75$. У смеси такой нет. Не годится.

Итак, поиски по этой линии в ключе показывают, что никакому иному минералу из там содержащихся, кроме тенорита, она не может принадлежать.

Совершенно так же мы можем убедиться, что ни одного нового возможного минерала нам не дадут линии №№ 11, 17, 21, 22, 24, 26, 28, 29, 30, 33, 34, 35 с интенсивностью больше 3, т. е. большей, чем у линии № 37.

Это показывает, что линия № 37 принадлежит какому-то минералу, пока не охваченному нашим определителем в его настоящем, так сказать эмбриональном, виде.

\. Поступая совершенно так же с восемью оставшимися линиями, как мы сейчас поступали с № 37, мы без особого труда убедимся, что поиски по этим линиям в ключе или не приведут нас ни к одному минералу с подходящей порошкограммой или приведут к таким, у которых самая интенсивная линия будет отвечать одной из слабых оставшихся линий смеси, а остальные линии этого минерала будут у смеси отсутствовать.

При подобных условиях излагаемый здесь метод может лишь дать серию минералов, присутствию которых порошкограмма смеси не противоречит. Часть таких минералов выявилась у нас, например, выше при поисках по линии № 8 (вад, шпинель, гидроборацит). Другие были подобным же образом выявлены при поисках по оставшимся слабым линиям, а именно линия № 15 $\left(\frac{d}{n} = 1{,}926,\ I = 1^1/_2\right)$ привела к возможности борнита (самая интенсивная линия: $I = 10$, $\frac{d}{n} = 1{,}925$, но уже некоторые линии с $I = 6$ не присутствуют у нашей смеси), деревянистого олова (линия его $I = 10$, $\frac{d}{n} = 1{,}761$ отвечает, хотя плохо, линии № 19 смеси, имеющей $\frac{d}{n} = 1{,}773$, $I = {}^1/_2$) и некоторых других.

Для последнего минерала мы выписали все линии в таблицу 8 для того, чтобы показать, что одного совпадения $\frac{d}{n}$ даже многих линий недостаточно для утверждения присутствия данного минерала в смеси. В таблице 8 все линии деревянистого олова, отвечающие по своему $\frac{d}{n}$ в пределах погрешности ($\pm 1\%$) каким-либо линиям смеси, поставлены без скобок, а не отвечающие — в скобках. Мы видим, что из оставшихся необъясненных девяти линий три (№№ 19, 27, 37) совпадают с линиями деревянистого олова; но так как интенсивность этих линий ниже 8, а линия этого минерала с $\frac{d}{n} = 1{,}214$, $I = 8$ не имеет соответственной на порошкограмме смеси, то совпадения всех линий с $I < 8$ не имеют для идентификации никакого значения, так как эти линии не могли проявиться на порошко-

грамме смеси. Лишь совпадение линии $I = 10$, $\frac{d}{n} = 1{,}761$ с линией № 19 смеси имеет для нас значение. Это приводит нас к заключению, что деревянистое олово или не присутствует вовсе или (что мало вероятно) присутствует в столь небольшом количестве, что относительная интенсивность линий с $I = 10$ снижается в смеси до $I = {}^1/_2$.

Таким образом с помощью даваемого здесь нами пока далеко неполного определителя мы приходим к заключению:

1) Несомненно присутствуют в данной смеси: тенорит, куприт и медь. Первые два — являются главными компонентами. Из них преобладает тенорит; меди значительно меньше.

2) Не противоречат порошкограмме (в небольшом количестве) акмит, магнетит, диопсид, иньоит, вад, шпинель, гидроборацит, борнит, деревянистое олово (все плохо подходят и повидимому мало вероятны). В практике определения такие минералы чаще всего приходится отбрасывать.

3) Имеет не менее семи линий, частью не объясняемых даже и этими последними минералами. Они принадлежат минералам, пока не охваченным нашим предварительным определителем.

Пример этот взят из практики одной из наших лабораторий (Федоровского института). Вещество, переданное проф. П. Я. Сальдау В. И. Михееву для исследования, представляло темный порошок в весьма небольшом количестве, недостаточном для химического анализа. О нем было известно, что оно соскоблено с металлического предмета, найденного при археологических раскопках. При подобных сведениях такие минералы, как акмит, магнетит, диопсид, иньоит, шпинель и гидроборацит, можно было сразу отбросить.

Несмотря на то, что этот пример не расшифровывается до конца описываемым здесь методом, мы считали необходимым его привести для того, чтобы: 1) показать, что необходимо составить полный рентгеноопределитель минералов, и 2) показать, что даже при полном определителе могут быть случаи, когда присутствующий в смеси минерал при существующей обычной технике получения порошкограмм не будет поддаваться однозначному определению. Это зависит от того, что при малых количествах минерала в смеси слишком мало его линий (одна — две) могут появляться на порошкограмме смеси. Если озаботиться повышением чувствительности снимков и добиться появления при том же содержании минерала большего количества его линий (4—5—10), то категорическое, а не условное его определение будет обеспечено.

Разумеется, что те смеси, в которых все компоненты присутствуют в значительных количествах, будут расшифровываться в ряде случаев однозначно и до конца.

VI. Заключение

Все изложенное приводит к следующим заключениям.

1. Предлагаемый здесь рентгенометрический определитель минералов даже в этом пока далеко неполном виде значительно облегчает идентификацию минералов.

2. Для надлежащего оформления описанного здесь метода определения необходимо составление полного определителя как путем сбора литературных данных, так и путем экспериментального накопления точных данных о порошкограммах всех известных минералов.

3. Можно предвидеть, что идентификация мономинералов предлагаемым здесь методом будет давать вполне удовлетворительные и однозначные результаты в большинстве случаев. Минералы переменного состава будут представлять трудности, которые по мере более тщательного рентгенометрического изучения отдельных групп будут преодолены.

4. При определении минералогического состава смесей основные по количеству компоненты смеси определяются с той же легкостью и однозначностью, как и отдельные минералы.

нералы — компоненты, присутствующие в малых количествах и потому дающие на порошкограмме смеси при современной технике получения снимков 1-2 линии, пока не могут этим методом быть определены однозначно, даже при наличии полного определителя.

6. Можно полагать, что дальнейшее улучшение техники получения порошкограмм вообще будет способствовать уточнению метода, расширять область его приложения и устранит недостаток, указанный в п. 5.

7. Как и всякий метод определения вещества, предлагаемый здесь рентгенометрический метод, конечно, не может претендовать на вытеснение всех других. В одних случаях он единственно применим; в других — он более быстро приводит к цели, чем какой-либо другой; в третьих случаях он должен применяться совместно с другими методами, их дополняя и уточняя; в четвертых — его применение менее целесообразно, чем какого-либо иного метода, в пятой группе случаев, наконец, он может оказаться вовсе бесполезным.

8. Особенно существенную помощь может оказать и оказывает рентгеновский метод идентификации при исследовании „мелких" фракций различных минеральных смесей с величиной зерен от 10^{-3} до 10^{-6} *см*, когда оптический анализ является бессильным.

9. Основная цель настоящей работы — объединить разрозненные попытки и приемы идентификации минералов, совсем отдельных, или объединенных по какому-либо признаку, в некоторую группу, и развить эти попытки в единый метод, приложимый ко всему миру минералов.

10. Эту работу мы рассматриваем как один из этапов в создании полного рентгенометрического определителя минералов и далее — полного рентгеноопределителя кристаллических веществ вообще.