

**Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова**  
**Геологический факультет**  
**Кафедра кристаллографии и кристаллохимии**  
**Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа**

**Качественный и количественный анализ  
волластонитовых руд Тырнаузкого  
месторождения методом Ритвельда**

**Курсовая работа**  
**студентки 3 курса**  
**Даниловой Вероники Андреевны**

**Научный руководитель:**  
**Н. с. Гобечия Елена Рудольфовна**

**Оппонент:**  
**Доцент Олег Васильевич Кононов**

**Москва, 2007**

## Оглавление

Введение .....	
Глава 1. Минералогическая характеристика минералов Тырнаузского месторождения .....	
Глава 2. Метод Ритвельда и количественный анализ .....	
Глава 3. Экспериментальная часть .....	
3.1. Описание образцов .....	
3.2. Описание рентгенографического эксперимента .....	
3.3. Рентгенофазовый и количественный анализ образцов волластонитовых руд .....	
Глава 4. Обсуждение полученных результатов .....	
Выводы .....	
Список использованной литературы .....	
Приложения .....	

## Введение

Тырныаузкое месторождение волластонита находится на территории Кабардино-Балкарии в районе г. Тырныауз в пределах горного отвода Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината. Минеральный состав волластонитовых руд определяется присутствием в них биотита, кали-натрового полевого шпата, кварца, плагиоклаза, диопсида, гроссуляра, волластонита, кальцита, везувиана, андрадита, геденбергита, шеелита, молибденита, халькопирита, блеклой руды, глинистых минералов, сепиолита и гидроокислов железа. Многие из этих видов сырья представляют значительную промышленную ценность. *(Родзянко Н. Г., 1973)*

Данная курсовая работа посвящена рентгенографическому изучению качественного состава и количественного содержания минералов в образцах волластонитовых руд из Тырныаузского месторождения методом Ритвельда.

Целью курсовой работы является овладение методикой проведения качественного и количественного анализа методом Ритвельда.

Образцы для исследований предоставлены сотрудником кафедры минералогии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова доцентом О.В. Кононовым.

Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автор благодарит за руководство работой своего научного руководителя нс Е.Р. Гобечия. Также автор благодарен за неоценимую помощь и консультации нс Ю.К. Кабалова и за предоставление материалов и образцов О.В. Кононова.

## **Глава 1. Минералогическая характеристика минералов Тырнаузского месторождения**

Минеральный состав волластонитовых руд Тырнаузского месторождения и их сортность определяется соотношением в них:

- биотитовых роговиков – тонкозернистых агрегатов биотита, кали-натрового полевого шпата, кварца;
- пироксен-плагиоклазовых роговиков – тонкозернистых агрегатов основного плагиоклаза и диопсида;
- скарноидов - мелкозернистых агрегатов диопсида и гроссуляра с лучисто-волокнуистым волластонитом;
- мраморов – среднезернистых агрегатов кальцита;
- послескарновых метасоматитов и гидротермалитов - зернисто-кристаллических агрегатов везувиана, андрадита, геденбергита, кварца и кальцита с вкрапленностью шеелита, молибденита, халькопирита, блеклой руды;
- гипергенных минералов - глинистых минералов, сепиолита и гидроокислов железа.

Опытно-технологические испытания, начатые в ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», показали возможность получения концентратов минералов в качестве промпродуктов кроме волластонита и кальцита в качестве сырья для извести, цемента, медицины и др., гранат-везувианового концентрата для абразивов; диопсида как сырья для диопсидовой керамики; хвостов обогащения, состоящих преимущественно из тонкодисперсного кальцита, кварца и волластонита для изготовления искусственного волластонита. Все эти виды сырья представляют значительную промышленную ценность, и их попутное извлечение, не усложняя технологию обогащения волластонита, позволит резко поднять экономическую ценность объекта и повысить его инвестиционную привлекательность. (Родзянко Н. Г., 1973)

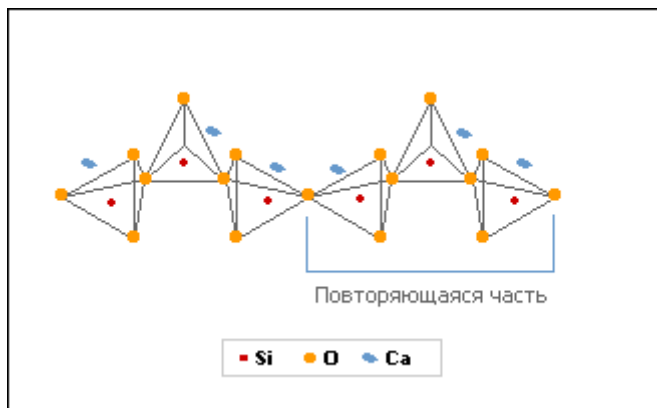
Рассмотрим основные минералогические характеристики основных минералов из ассоциации, характерной для волластонитовых руд.

### **Волластонит**

Волластонит относится к семейству пироксеноидов подкласса цепочечных силикатов. В его кристаллической структуре бесконечные кремнекислородные цепочки с периодом повторяемости в три тетраэдра соединяются колонками из атомов кальция,

которые находятся в двух неэквивалентных структурных позициях с искаженной октаэдрической координацией (Рис.1)

**Рис.1.** Волластонитовая цепочка вдоль оси *b*. ([www.geokom.com](http://www.geokom.com))



Состав волластонита соответствует кристаллохимической формуле  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , однако в его составе нередко обнаруживается изоморфная примесь атомов железа и марганца, замещающих позиции кальция, обычно не более сотых - десятых долей процента. В манган- и ферроволластоните содержание примеси двухвалентных марганца и железа достигает почти 10%. Обладает моноклинной либо триклинной сингонией. (Евглевская Л. Д., 1971) Встречающиеся в природе разновидности волластонита представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Минеральные виды и полиморфные разновидности волластонита. (ICSD Database, Version: 2005-2; [database.iem.ac.ru/mincryst/rus/](http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/))

Минерал Формула	Сингония Политип	Пр. Гр.	Z	a $\alpha$	b $\beta$	c $\gamma$
Волластонит-1А $\alpha$ -Ca[SiO <sub>3</sub> ]	Триклин.	P-1	6	7,9258 90,055	7,3202 95,217	7,0653 103,426
Волластонит-2М (параволластонит) $\alpha'$ -Ca <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	Моноклин.	P2 <sub>1</sub> /a	12	15,424	7,324 95,371	7,0692
Волластонит-2Т (псевдоволластонит) $\alpha$ -Ca[SiO <sub>3</sub> ]	Триклин.	C-1	24	6,853 90,12	11,895 90,55	19,674 90,00
Бустамит Ca <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ] <sub>2</sub>	Триклин.	C-1	4	10,121 99,51	11,07 100,51	7,312 83,43
Ферробустамит Ca <sub>3</sub> Fe[Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	Триклин.	C-1	4	10,104 99,53	11,054 100,56	7,305 83,44

Кристаллы плоские, таблицеобразные, но встречаются редко. Обычно волластонит представлен плотными агрегатами шестоватого, лучистого, тонковолокнистого, удлиненно-пластинчатого, груболистоватого, скорлуповатого или скрытокристаллического строения. Большой частью он образует мономинеральные агрегаты, нередко находится в сростаниях с пироксеном, гранатом, везувианом, плагиоклазом, кюспедином, кальцитом, кварцем или флюоритом, а также с рудными минералами – молибденитом, шеелитом, халькопиритом, борнитом, блеклой рудой.

Цвет белый, сероватый, желтоватый, реже серый, мясокрасный. Блеск стеклянный до перламутрового на плоскостях спайности. Спайность совершенная по (100) и средняя по (001). Излом ступенчато-неровный до занозистого в агрегатах радиально-лучистой и волокнистой структуры. Твердость 4,5-5. Удельный вес 2,8-2,9. Хрупкий. (*Годовиков А. А., 1983*)

Оптические константы волластонита :  $n_g = 1,631-1,635$  ,  $n_m = 1,623-1,633$   $n_p = 1,616-1,621$ ;  $n_g - n_p = 0,014-0,015$ ,  $2V = 40^\circ$  находятся в зависимости от содержания марганца и железа. (*Евглевская Л. Д., 1971*)

Волластонит – высокотемпературный минерал, образование которого моделируется реакцией  $SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$ , при температуре выше  $450^\circ C$  зависящей от давления углекислоты. Образование волластонита связывается с региональным метаморфизмом и под влиянием термофлюидов на контактах с гранитными, щелочными, основными или ультраосновными интрузиями. Он входит в состав контактово- метаморфизованных переслаивающихся терригенно-карбонатных пород и скарноидов, развивается на контактах мраморов со скарнами, ороговикованными терригенно-вулканогенными или интрузивными породами. Образуется также в результате переработки ксенолитов известняков в лавах различного состава. Обычно спутниками являются кальцит, диопсид, гранат, эпидот, везувиан, титанит. Искусственный волластонит получают при сплавлении кварца и флюорита или кварца и кальцита.

Волластонит является довольно распространенным минералом, который не имел практического значения вплоть до середины прошлого столетия. Только с этого времени начинается его использование сначала в производстве цемента и керамики, в качестве сырья для выплавки в электропечах «горной шерсти» белого цвета с длинными волокнами высокой прочности, а затем и в качестве эффективного наполнителя.

Волластонит используют главным образом в керамической промышленности для изготовления высококачественной радиокерамики, фаянса, фарфора, изоляторов, санитарных изделий, стеновых плит, облицовочного кирпича, изразцов, специального

цемента, керамики и абразивов. Добавка волластонита в керамические массы повышает механическую прочность и качество прессованных изделий, их акустические свойства, увеличивает скорость сушки, уменьшает усадку за счет низкого теплового расширения минерала, препятствует развитию микротрещин, создает минимальное выделение газов при обжиге благодаря низким потерям в процессе прокаливании (менее 1%), уменьшает пористость изделий, обеспечивает белизну черепка, определяет хорошие электроизоляционные свойства керамических изделий. Помимо этого, облицовочные материалы на основе волластонита обладают высокими конструкционными свойствами. Волластонит успешно заменяет традиционные компоненты керамических масс – мел, доломит, тальк, полевой шпат. Волластонит применяют в качестве наполнителя в глазурях, красках, лаках, резине, стекле, бумаге, технических смолах и пластмассах. Из него изготавливают специальные фильтры, теплоизолирующую минеральную вату, поглотители, специальную флюсовую обмазку электродов для сварки. В сельском хозяйстве волластонит используется при кальцинировании почв, производстве пестицидов. (Евглевская Л. Д., 1971)

### **Везувиан**

Химическая формула  $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4 [\text{OH}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ . Выделяют так же титанвезувиан (до 4,7%  $\text{TiO}_2$ ), хромвезувиан (до 2,3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), бериллистый везувиан (до 4%  $\text{BeO}$ ), редкоземельный везувиан (до 4,3-16,7% TR), марганцевезувиан (до 4,5%  $\text{MnO}$ ). В виде изоморфных примесей встречаются В, Na, К. Кристаллы тетрагональной сингонии, пространственная группа  $P4/nnc$  (встречаются так же разновидности с пространственными группами  $P4/n$ ,  $P4nc$ ,  $P4/n$ ), хорошо образованный, столбчато-призматического габитуса, квадратного сечения, часто с сложной скульптурой на гранях. Часто встречаются в виде сплошных мелкозернистых масс, радиально-лучистых, параллельно-шестоватых агрегатов.

Цвет желто-зеленый, бутылочно-зеленый до зеленовато-коричневого, бурый (титанвезувиан) до черного (редкоземельный везувиан), изумрудно-зеленый (хромвезувиан). Встречаются другие окраски в зависимости от примесей. Иногда окраска зональная, пятнистая. Блеск стеклянный до смолистого. Спайности практически нет, излом неровный раковистый. Твердость 5-6,5. Удельный вес 3,35-,45. Хрупкий.

Везувиан – типичный минерал известковых скарнов. Для него характерны ассоциации с кальцитом, хлоритом, диопсидом, волластонитом, эпидотом, титанитом, гранатами, серпентином.

Редкие прозрачные разновидности везувиана используются в ювелирных изделиях.  
(Годовиков А. А., 1983)

### **Диопсид**

Минерал семейства клинопироксенов. Химическая формула  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , иногда повышенное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 2,3% в хромдиопсиде),  $\text{TiO}_2$  (до 1%),  $\text{Al}$  (изоморфно замещает  $\text{Si}$  или  $\text{Ca}$  с  $\text{Mg}$ ), почти всегда присутствует небольшое количество  $\text{FeO}$ .

Моноклинная сингония, пространственная группа  $C2/c$ . Кристаллы чаще всего столбчатого, реже таблитчатого облика. Нередко встречаются двойники по (100) и (102). Минерал образует зернистые, шестоватые и радиально-лучистые агрегаты.

Диопсид редко бесцветный или белый, чаще зеленый разных оттенков (серо-зеленый, бутылочно-зеленый от  $\text{Fe}$ ), иногда от яблочно-зеленого до травяно-зеленого (хромдиопсид), синий (от примесей  $\text{Cr}$ ), розовый (от примесей  $\text{Mn}$ ). Блеск стеклянный. Спайность средняя по призме (110), часто наблюдается отдельность по (001). Излом ступенчатый до неровного. Твердость 5,5-6. Удельный вес 3,2-3,38.

Пироксены типичные гипогенные минералы. В качестве породообразующих они характерны для многих магматических и метаморфических ассоциаций. Часто образуются в скарнах. Диопсид – обычный минерал многих метаморфических пород от эпидот-амфиболитовых до гранат-пироксеновых эклогитов с кварцем, кианитом и двупироксеновых пород типа чарнокитов. (Годовиков А. А., 1983)

В контактово-метаморфических условиях спутниками диопсида обычно являются кальцит, волластонит, тремолит, шпинель, флогопит, хлорит, гранаты, сфен, апатит. (Смольянинов Н. А., 1972)

Прозрачные бесцветные и окрашенные диопсиды используются как ограночное сырье, полосчатые пироксен-волластонитовые скарны – красивый поделочный материал. (Годовиков А. А., 1983)

### **Гроссуляр**

К гранатам относятся минералы с общей формулой  $\text{A}_3\text{B}_2[\text{TO}_4]_3$ . Гроссуляр –  $\text{Ca-Al}$ -гранат, минерал группы  $\text{Ca-(Al, Fe, Cr)}$ -гранатов – уграндитов. Его примерная формула  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ .

Гранаты обладают кубической сингонией, пространственной группой  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ . Встречаются в породах в виде изометричных зерен, зернистых агрегатов, иногда радиально-лучистого строения. Обычная форма кристаллов – ромбододекаэдры или тетрагонтриоктаэдры. Простые формы (110), (211), (321) – формы роста, (221), (100) и



(111) – растворения; некоторые кристаллы, претерпевшие сильное растворение, превращаются в кубоиды. На гранях иногда штриховка, часто ступени роста, формы травления. Известны закономерные сростания граната с алмазом, мусковитом, рутилом, корундом, топазом, кварцем, отроклазом, битовнитом, псевдоморфозы по плагиоклазу.

Гроссуляр изредка бесцветный, обычно зеленый различных оттенков – от светло-зеленого до изумрудно зеленого (содержащие Cr). (Годовиков А. А., 1983) Существуют разновидности гроссуляра: гессонит – красно-бурый или коричневый от примеси железа, румянцовит – плотный гессонит, бурого цвета. (Смольянинов Н. А., 1972) Окраска иногда пятнистая, зональная. Блеск стеклянный, жирный, смоляной до алмазного. Спайности нет, иногда отдельность по (110). Излом неровный, иногда скорлуповатый (у зональных кристаллов). Твердость до 8. Удельный вес у гроссуляра около 3,6.

Главная масса уграндитов связана со скарнами, возникающими при контактово-метасоматических изменениях известняков. Типичными спутниками граната в этом случае являются пироксены, магнетит, эпидот, везувиан, актинолит, гематит, волластонит, кальцит. Гранаты изменяются под действием гидротермальных растворов. Содержащие Al дают слюду и хлорит.

Гранаты используются в качестве абразивов, прозрачные и полупрозрачные разновидности применяются в ювелирном деле. (Годовиков А. А., 1983)

### **Кальцит**

Состав близок к  $\text{CaCO}_3$ . Изоморфных примесей немного, обычно это Mg, Fe, Mn.

Кальцит относится к тригональной сингонии, пространственной группе R-3c. Часто встречается в очень хороших кристаллах, число форм которых доходит до 700. Морфология зависит от условия образования. (Годовиков А. А., 1983) Наиболее часто встречаются ромбоэдры и скаленоэдры. Обычны натечные формы (сталактиты, сталагмиты), сплошные зернистые массы, тонкопластинчатые до чешуйчатых агрегаты, шестоватые и тонковолокнистые массы. (Смольянинов Н. А., 1972)

В чистом виде кальцит белый или бесцветный, прозрачный (исландский шпат) или просвечивающий, - в зависимости от степени совершенства кристаллической структуры. Примеси окрашивают его в разные цвета. Ni окрашивает в зеленый; кобальтовые, магранцевые кальциты — розовые. Тонкодисперсный пирит окрашивает в синеватый и зеленоватый цвет. Кальцит с примесью железа — желтоватый, буроватый, красно-коричневый; с примесью хлорита — зеленый. Угlistое вещество часто придает кальциту неравномерную чёрную окраску. Известны кристаллы с многочисленными включениями битуминозного вещества, они имеют желтый или бурый цвет. Блеск стеклянный до

перламутрового и жирного на неровных изломах. Спайность совершенная по основному ромбоэдру (10-11). Излом ступенчатый. Твердость 3. Плотность 2,6-2,8. (Годовиков А. А., 1983)

Происхождение разнообразное: гипергенный – в жилах, карстовых пещерах и жеодах среди осадочных пород, осадочный – известняки, туфы. Гидротермальный – в жилах, в миндалинах излившихся пород с цеолитами, халцедоном, кварцем, баритом. Метаморфический – мраморы. (Смольянинов Н. А., 1972)

Кальцит широко используется в производстве цемента и извести (известняки, мергели). Исландский шпат служит для изготовления николей для поляризационных микроскопов. (Годовиков А. А., 1983)

## **Кварц**

Кристаллический кремнезем образует несколько полиморфных модификаций. Наиболее распространенной является низкотемпературный кварц (или  $\alpha$ -кварц), встречаются более высокотемпературные разновидности -  $\beta$ -кварц, тридимит, кристобалит. Существуют так же высокобарные модификации – коэсит и стишовит. Другие разновидности: кварцевое стекло – лешательерит, коллоидальный кремнезем – опал, и скрытокристаллическая разновидность – халцедон. (Годовиков А. А., 1983)

Рассмотрим основные минералогические свойства низкотемпературного  $\alpha$ -кварца.

Химическая формула  $\text{SiO}_2$ . Примесей обычно содержит немного, важнейшими являются Al, Fe, Na, K, Mg, Ti, а так же  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , углеводороды, газы, нередко присутствуют включения других минералов, захваченных при кристаллизации (рутил, актинолит, гематит).

Сингония тригональная, пространственная группа  $R\bar{3}_221$  или  $R3_121$ . Формы выделения различные – от сплошных масс разной степени плотности и зернистости (скрытокристаллические, тонковолокнистые, натечные, землистые) до кристаллов разнообразной формы. Блеск стеклянный. Спайность весьма несовершенная. Излом раковистый или неровный. Твердость 7. Плотность 2,5 – 2,8 г/см<sup>3</sup>.

Цвет различный, наиболее распространенный – бесцветный, молочно-белый. Прозрачные или полупрозрачные, красиво окрашенные кристаллы имеют собственные названия: горный хрусталь – бесцветный, водяно-прозрачный, аметист – фиолетовый, дымчатый кварц (раухтопаз) – дымчатый, прозрачный, сероватый до густо коричневого, морион – черный, полу- или непрозрачный, цитрин – золотистый или лимонно-желтый. Наблюдаются аллохроматические окраски, связанные с включением других минералов.

Наиболее важное применение кварца – его использование в технике, особенно в качестве пьезоэлектрика. Так же различные разновидности кварца используют в ювелирном деле. (Самсонов Я. П., Туринге А. П., 1985)

### **Андезин**

Плагиоклазы – изоморфный ряд альбита  $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$  – анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , смесимость этих компонентов неограниченная. Содержание  $\text{SiO}_2$  в плагиоклазах убывает от альбита к анортиту; в связи с этим различают кислые плагиоклазы, с преобладанием альбитовой частицы, и основные, бедные кремнеземом и богатые кальцием. Плагиоклазы обозначаются номерами, указывающими процентное содержание в них анортитовой частицы.

Плагиоклазы №0 (чистый альбит) - №10 – альбиты;

№10 - №30 – олигоклазы;

№30 - №50 – андезины;

№50 - №70 – лабрадоры;

№70 - №90 – битовниты;

№90 - №100 (чистый анортит) – анортиты. (Смолянинов Н. А., 1972)

В образцах, исследуемых в данной работе, присутствует минерал андезин.

Для плагиоклазов характерны хорошо образованные кристаллы таблитчатого или таблитчато-призматического облика. Часто образуются полисинтетические двойники по альбитовому закону, вследствие чего наблюдается тонкая штриховка на плоскостях спайности (001). Реже двойники встречаются по периклиновому и другим комбинированным законам.

Сингония триклинная, пространственная группа, характерная для андезина – С-1.

Свежие плагиоклазы бесцветны, в случае начавшихся процессов изменения – белесые. Иногда окрашены включениями. Блеск стеклянный. Спайность совершенная по (001) и (010) под углом около  $86^\circ$ , иногда слабая по (110). Излом ступенчато-неровный. Твердость 6-6,5. Плотность 2,6-2,75 (от альбита к анортиту).

Плагиоклазы – главные составные части магматических пород. Это важнейшая составная часть большинства пегматитов и таких метаморфических пород, как гнейсы и сланцы. Они образуются так же и в областях развития контактового и термометаморфизма. (Годовиков А. А., 1983)

## Глава 2. Метод Ритвельда и количественный анализ

Метод полнопрофильного анализа был предложен Г. Ритвельдом в 1967-1969 годах для нейтронографического эксперимента, а в 1977 году был применен в рентгенографии для уточнения структур порошковых материалов.

В основе метода – уточнение, расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели уточняются путем постоянного сближения рассчитанного профиля (теоретической дифрактограммы) с экспериментальным во всех  $i$ -тых точках  $2\Theta$  пространства, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов. (*McCusker L. B., Von Preele R. B., 1999*)

В основе определения структур методом Ритвельда лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. (*Пуцаровский Д. Ю., 2000*)

Преимущество данного метода заключается в том, что такие несовершенства кристаллов, как дефекты, двойникование не играют роли при уточнении структуры.

Необходимыми условиями использования метода являются первоначальные данные об исследуемом веществе, такие как химический состав, кристаллическая структура (параметры элементарной ячейки, пространственная группа, распределение атомов по позициям в структуре и данные о их заселенности).

В 1988 году D.L. Bish и S.A. Howard предложили проведение количественного анализа методом Ритвельда. (*Bish D.L., Howard S.A., 1988*)

Использование этого метода имеет ряд преимуществ по сравнению с классическим методом количественного анализа, которые заключаются в следующем:

- 1) не требуется многократное приготовление образцов, их съемок и построение калибровочных кривых;
- 2) эффекты текстурирования и внутренних абсорбций сводятся к минимуму;
- 3) исчезает проблема наложения рефлексов, точнее определяется фон;
- 4) возможность исследования многофазных образцов, содержащих 7 и более фаз.

Особенность метода Ритвельда заключается в том, что интенсивности в каждой точке профиля определяются как сумма вкладов от соседних береговских рефлексов в данную точку и величины интенсивности фона.

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik} I_k$$

$Y_{ic}$  – интенсивность в каждой точке профиля,

$Y_{ib}$  – интенсивность фона,

$G_{ik}$  – нормализованная профильная функция пика,

$I_k$  – береговская интенсивность,

$k_1, k_2$  – рефлексы, дающие вклад в интенсивность в  $i$ -точку. (Пуцаровский Д. Ю., 2000)

Построение теоретической дифрактограммы осуществляется, исходя из заданной модели структуры с определенными параметрами. Теоретический профиль задается двумя типами параметров:

- 1) Профильными
- 2) Структурными

Профильные параметры определяют степень уширения и форму пиков. К ним относятся симметрия пика, функция полуширины пика, текстура, а так же параметры фона.

Одной из основных проблем метода Ритвельда является построение функции формы пика, которые на порошковой дифрактограмме являются результатом совместного действия нескольких эффектов от образца и инструментальных эффектов и поэтому могут значительно меняться в зависимости от геометрии сбора данных и типа образца.

Ритвельд использовал функцию Гаусса, где уточняемым параметром является полная ширина на половине высоты пика –  $H$ .

$$Hk^2 = utg^2\Theta + vtg\Theta + w,$$

где  $u, v, w$  – уточняемые параметры.

В настоящее время в рентгеновской кристаллографии при расчетах по методу Ритвельда в основном используются две формулы, характеризующие функцию формы пика – Псевдо-Войта и Пирсона VII. (McCusker L. B., Von Preele R. B., 1999)

Функция Пирсона VII (P-VII):

$$I_{i,k} = \frac{2\sqrt{m\Gamma(2^{1/b}-1)}}{\pi\Gamma(m-0,5)Hk} \left[ 1 + \frac{4(2^{1/m}+1)}{Hk^2} (2\Theta_i - 2\Theta_k)^2 \right]^{-m}$$

$I_{i,k}$  – интенсивность в  $i$ -точке для  $k$ -линии,

$2\Theta_k$  – брегговский угол,

$Hk$  – ширина пика на полувысоте,

$$m = NA + NB / 2\Theta + NC / (2\Theta)^2,$$

$NA, NB, NC$  – смешанные параметры.

P-VII = L, если  $m=1$

P-VII = G, если  $m \rightarrow \infty$

Функция Псевдо-Войта:

$$I_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1-\eta) G_{i,k}$$

G – функция Гаусса,

L – функция Лоренца,

$$\eta = NA + NB2\Theta$$

Фоновое рассеяние вносит относительно большой вклад в общую интенсивность дифракционного профиля. В связи с этим одной из главных задач метода Ритвельда является снижение ошибок в определении фона. Фон вычисляется предварительно и вычитается из экспериментальных интенсивностей, либо включается в полную процедуру уточнения. В последнем случае интенсивность фона ( $Y_{ib}$ ) в точке  $i$  вычисляется полиномом 5-й степени:

$$Y_{ib} = B_0 + B_1 TT_i + B_2 TT_i^2 + B_3 TT_i^3 + B_4 TT_i^4 + B_5 TT_i^5,$$

где  $TT_i = 2\Theta_i - 90^\circ$ ,

$B$  – уточняемые параметры.

Для рентгеновской дифракции асимметрия пиков связана в основном с вертикальной расходимостью рентгеновского пучка и наиболее выражена в области малых ( $2\Theta < 20^\circ$ ) и дальних ( $2\Theta > 110^\circ$ ) углов. Для расчета асимметрии рефлексов вводится специальная поправка, которая также уточняется:

$$(1 - P \sin(2\Theta i - 2\Theta k)(2\Theta i - 2\Theta k)^2) / \operatorname{tg}\Theta$$

В образце довольно часто наблюдается текстура (предпочтительная ориентация частиц). Из-за этого происходит перераспределение интенсивностей отражений, которые следует учитывать при уточнении структуры. Текстура уточняется по формуле:

$$Y_c = Y_o \left[ G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_k^2) \right]$$

$G_1$  и  $G_2$  – уточняемые параметры предпочтительной ориентации,  $\alpha_k$  – острый угол между направлением текстуры и вектором обратного пространства для данного отражения.

Сдвиг нулевой отметки счетчика, смещение образца, толщина образца вводятся в качестве уточняемых параметров в общую процедуру уточнения.

К числу структурных параметров относятся параметры элементарной ячейки, координаты атомов, тепловые факторы и кратность атомов (заселенность позиций).

Для каждого структурного параметра существует стандартное отклонение.

$$e.s.d. = \left\{ M_{ji}^{-1} \sum \frac{(Y_{oi} - Y_{ic})^2}{N - P + C} \right\}^{1/2}$$

$M_{ji}$  – диагональный элемент обратной матрицы

$N$  – число наблюдаемых параметров

$P$  – число уточняемых параметров

$C$  – число связей между параметрами

#### *Критерии качества.*

Количественными критериями качества уточнений являются следующие факторы достоверности:

Весовой профильный фактор

$$R_{wp} = 100 \left\{ \sum w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / \sum w_i (Y_{oi})^2 \right\}^{1/2},$$

где  $w_i = 1 / \sigma_i$ ,  $\sigma$  – стандартное отклонение при измерении  $I$  в точке.

Профильный фактор

$$R_p = 100 \sum |Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum |Y_{oi}|$$

Ожидаемый фактор

$$R_{exp} = 100 \left\{ (N - P + C) / \sum w_i Y_{oi}^2 \right\}^{1/2}$$

Брегговский фактор

$$R_b = 100 \left\{ |I_{ko} - I_{kc}| / \sum |I_{ko}| \right\}$$

Структурный фактор

$$R_F = 100 \frac{\sum (|F_o| - |F_e|)}{\sum |F_o|}$$

Показатель качества модели

$$S = R_{wp} / R_{exp}$$

Брегговский и структурный факторы дают хорошую оценку модели кристаллической структуры и являются слабочувствительными к ошибкам измерения фона, а также к профильным функциям отражений, так как они рассчитываются по интегральным интенсивностям рефлексов.

Профильные факторы учитывают суммарную неточность по всей рентгенограмме, так как рассчитываются в каждой точке рентгенограммы. (*McCusker L. B., Von Preele R. B., 1999*)



## Глава 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Описание образцов

Образцы волластонитовых руд из Тырнаузского месторождения для исследования были предоставлены сотрудником кафедры минералогии доцентом О.В. Кононовым.

- 1) Образец волластонита представляет собой зерна размером до 1 мм, белого цвета (попадают отдельные сероватые зерна), непрозрачные, блеск матовый.
- 2) Кальцит – зерна размером до 0,5 мм, белого цвета. Наиболее крупные зерна прозрачные, имеют стеклянный блеск.
- 3) Везувиан представлен зернами до 0,3-0,5 мм разнообразного оттенка – от практически белых, сероватых, до болотно-зеленых и светло-коричневых. Непрозрачные, имеют матовый блеск.
- 4) Гранат (гроссуляр) представлен матовыми непрозрачными зернами размером до 0,5 мм, от бледно-розового до рыжевато-бурого цвета.
- 5) Образец P-9/2 – порошок бледно-зеленовато-бурого цвета.
- 6) Образец P-5/11 – порошок серовато-белого цвета.

### 3.2. Описание рентгенографического эксперимента

Рентгендифракционные спектры для проведения фазового и количественного анализов исследуемых образцов получены на дифрактометре STOE STADI MP с позиционно-чувствительным линейным детектором (PSD) ( $\lambda$  –  $\text{CuK}\alpha_1$ , изогнутый Ge (111) монохроматор) при сканировании с шагом детектора  $2.50^\circ$  по  $2\theta$ , разрешением  $0.02^\circ$  по  $2\theta$  и экспозицией, подбираемой индивидуально для каждого образца. Образец помещали в плоскую, вертикально расположенную, вращающуюся кювету. Геометрия съемки – на просвет. Для уточнения использовалась программа WYRIET, версия 3.3. (*Schneider J.*, 1989). Аппроксимирование профилей пиков осуществлялось согласно функции Псевдо-Войта при  $6F_{\text{WHM}}$ . Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений  $R$ -факторов. На первом этапе уточнялись шкальные факторы присутствующих в образце фаз, затем добавлялись ноль детектора, параметры элементарных ячеек и профильные параметры  $W$ ,  $U$ ,  $V$ . В качестве исходных данных для уточнения использованы модели кристаллических структур, взятые из базы данных ICSD/RETRIEVE Printout.

### 3.3. Рентгенофазовый и количественный анализ образцов волластонитовых руд

На начальном этапе мы провели съемку предоставленных образцов предположительно чистых фаз: моноклинный волластонит (Рис.2, Приложение 1), везувиан (Рис.3, Приложение 2), гроссуляр (Рис.4, Приложение 3), кальцит (Рис.5, Приложение 4), проиндицировали их, сопоставили с данными PDF (*ICDD, 1998*) (см. Приложения) и рассчитали параметры элементарных ячеек.

После обработки рентгенограммы везувиана были обнаружены лишние рефлексы, принадлежащие волластониту и гроссуляру. После чего было принято решение провести количественный анализ для этого образца. Была взята модель везувиана, для которой уточнялись шкальный фактор, 0-счетчика, параметры элементарной ячейки, профильный параметр  $w$ . После этого было обнаружено ожидаемое несоответствие теоретической и экспериментальной рентгенограмм, которое можно объяснить присутствием дополнительных фаз. Т.о. модели структур волластонита и везувиана были добавлены и для них также были уточнены шкальные факторы, параметры элементарных ячеек,  $w$ . Результаты уточнения приведены в таблице 2, и на рисунке 3 и рисунке 6.  $R_{wp} = 9,09\%$ .

**Таблица 2.** Процентное содержание фаз в образце везувиана.

Фаза	Процентное содержание
Везувиан	88,26%
Волластонит	5,69%
Гроссуляр	6,05%
$\Sigma$	100%

Также было обнаружено, что образец кальцита содержит незначительное количество кварца (Приложение 5) о чем свидетельствует присутствие лишнего рефлекса на его рентгенограмме (Рис. 5)

Перед тем, как начать уточнение образцов № Р-9/2 и Р-5/11, мы проводили отработку методики количественного анализа, чтобы лучше в ней разобраться и в последствии избежать возможных ошибок.

Была приготовлена смесь из двух фаз – кальцит (3,00г) и волластонит (3,81г).

После уточнения для этих фаз шкальных факторов, нуля счетчика, параметров элементарной ячейки и профильных параметров  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , мы увидели небольшое

расхождение теоретической и экспериментальной рентгенограмм, что свидетельствует о присутствии дополнительной фазы. В качестве этой фазы мы добавили кварц и заново уточнили все параметры. Результаты представлены в таблице 3. Понижение весового профильного фактора  $R_{wp}$  с 21,56% (в начале уточнения) до 14,55% (в конце уточнения) говорит о том, что мы верно выбрали фазы. Рентгенограмма представлена на рисунке 7.

**Таблица 3.** Процентное содержание фаз в образце «кальцит + волластонит».

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Волластонит	52,68%
Кальцит	45,09%
Кварц	2,24%
$\Sigma$	100,01%

Затем были смешаны поровну (по 0.10 г) четыре фазы – везувиан, волластонит, кальцит и гроссуляр. На первом этапе для этих фаз уточнялись шкальные факторы, ноль счетчика, параметры элементарной ячейки и профильный параметр  $w$ . После уточнения везувиана получилось значительно меньше (Табл. 4). Это объясняется тем, что образец везувиана содержит небольшое количество волластонита и гроссуляра. На рисунке 8 показана рентгенограмма для смеси, на которой кроме рефлексов четырех основных минералов так же обнаружилось несколько рефлексов кварца. После этого мы провели уточнение параметров для всех фаз, включая кварц.  $R_{wp} = 5,30\%$ .

Так же заметно больше получилось кальцита, но т.к. в исследованных чистых образцах ни кварц, ни кальцит не обнаружались, можно предположить, что эти фазы присутствуют в качестве примесей в каждой из чистых фаз, но в таком незначительном количестве, что при исследовании рентгенограмм и уточнении чистых фаз их обнаружить не удастся.

**Таблица 4.** Процентное содержание фаз в образце «везувиан + волластонит + кальцит + гроссуляр».

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Кальцит	29,08%
Волластонит	26,70%
Гроссуляр	26,68%
Везувиан	16,68%
Кварц	0,87%
$\Sigma$	100,01%

Далее мы приступили к уточнению образцов P-5/11 и P-9/2.

*Уточнение образца P-5/11.*

По межплоскостным расстояниям самых интенсивных пиков мы определили две фазы, точно содержащиеся в этом образце – волластонит и везувиан. Ссылки на модели структур были взяты из базы данных ICSD Database (Version: 2005-2). Для уточнения данного образца лучше подошла модель триклинного волластонита с пространственной группой P-1. (Приложение 6)

Таким образом, на начальном этапе уточнение проводилось только для этих двух фаз.

После уточнения на первом этапе двух шкальных факторов для каждой фазы, получили значение  $R_{wp} = 14,98\%$ . Затем поэтапно добавив ноль счетчика и параметры ячейки, значение  $R_{wp}$  снизилось до  $14,67\%$ . После этого стало видно несоответствие экспериментальной и теоретической дифрактограмм (Рис.9). Анализ наиболее сильных несоответствующих рефлексов указал на возможное наличие других фаз. Добавили фазу диопсида (Приложение 7).  $R_{wp} = 13,40\%$ . Весовой профильный фактор уменьшился, что означает, что мы верно выбрали фазу. Затем добавили фазу кальцита. Уточнили в начале шкальные факторы, потом ноль счетчика, параметры ячейки и  $w$  (всего 23 параметра).  $R_{wp} = 11,00\%$ . Из рисунка 10 видно, что несоответствие теоретической и экспериментальной рентгенограмм стало значительно меньше, но оно еще наблюдается.

По межплоскостным расстояниям самых сильных рефлексов предположили, что в образец так же могут входить фазы гроссуляра и кварца. В данном случае после

уточнения всех необходимых параметров  $R_{wp}$  заметно снизился, до 7,84% и совпали некоторые рефлексы на дифрактограммах (Рис.11).

Осталось три значимых не совпавших рефлекса на углах  $2\Theta$  27.79°, 45.04° и 60.72°. Из ассоциации, характерной для волластонитовых руд, этим рефлексам соответствует фаза андезина (Приложение 8). После добавления этой фазы и уточнения параметров снова понизился весовой профильный фактор до 5,62%, следовательно, фазу мы выбрали верно. Конечный результат уточнения показан на рисунке 12 (почти нет расхождений теоретической и экспериментальной рентгенограмм). Процентное содержание фаз в таблице 5.

**Таблица 5.** Процентное содержание фаз в образце P-5/11.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Волластонит	42,40%
Везувиан	21,19%
Диопсид	13,76%
Кальцит	11,76%
Гроссуляр	4,89%
Кварц	3,50%
Андезин	2,50%
$\Sigma$	100%

*Уточнение образца P-9/2.*

По межплоскостным расстояниям самых интенсивных пиков мы определили 5 фаз, содержащихся в данном образце: волластонит, везувиан, кальцит, диопсид, гроссуляр.

На первом этапе уточнялось 6 параметров – шкальные факторы для каждой фазы и ноль счетчика. Весовой профильный фактор  $R_{wp} = 12,49\%$ . Процентное содержание минералов после первого этапа уточнения приведено в таблице 6.

**Таблица 6.** Процентное содержание фаз в образце Р-9/2 после уточнения 6 параметров.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Гроссуляр	39,45%
Диопсид	25,71%
Волластонит	15,78%
Везувиан	15,77%
Кальцит	3,28%
$\Sigma$	99,99%

Далее добавили параметры ячейки (19 параметров).

$R_{wp} = 11,72\%$

**Таблица 7.** Процентное содержание фаз в образце Р-9/2 после уточнения 19 параметров.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Гроссуляр	42,03%
Диопсид	25,03%
Везувиан	15,47%
Волластонит	14,62%
Кальцит	2,85%
$\Sigma$	100%

Добавили w (24 параметра).

$R_{wp} = 9,60\%$

**Таблица 8.** Процентное содержание фаз в образце Р-9/2 после уточнения 24 параметров.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Гроссуляр	46,80%
Диопсид	24,90%
Везувиан	15,20%
Волластонит	11,12%
Кальцит	2,27%
$\Sigma$	100,29%

Уточняли со всеми профильными параметрами - w, u, v (34 параметра).

$R_{wp} = 6,35\%$

**Таблица 9.** Процентное содержание фаз в образце Р-9/2 после уточнения 34 параметров.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Гроссуляр	46,33%
Диопсид	24,57%
Везувиан	15,14%
Волластонит	11,32%
Кальцит	2,65%
$\Sigma$	100,01%

После окончательного уточнения 5 фаз в образце была обнаружена плохая сходимость теоретической и экспериментальной рентгенограмм на углах  $2\Theta$  около  $20,8^\circ$  и  $26,6^\circ$ , что соответствует наиболее сильным первым рефлексам в кварце. Поэтому была добавлена шестая фаза – кварц.

После этого сперва уточнился только шкальный фактора для кварца.  $R_{wp} = 6,29\%$

Потом шкальные факторы для всех фаз вместе (6 параметров).  $R_{wp} = 6,08\%$

Результирующее значение  $R_{wp} = 5,91\%$ . Весовой профильный фактор заметно снизился, что говорит о том, что не было ошибки в добавлении шестой фазы, сперва не определенной в образце.

Процентное содержание минералов в конечном итоге приведено в таблице 10. На рисунке 13 показано соответствие теоретической и экспериментальной рентгенограмм.

**Таблица 10.** Итоговое процентное содержание фаз в образце P-9/2.

<b>Фаза</b>	<b>Процентное содержание</b>
Гроссуляр	43,67%
Диопсид	22,73%
Везувиан	13,74%
Волластонит	10,73%
Кварц	6,42%
Кальцит	2,72%
$\Sigma$	100,01%



## Глава 4. Обсуждение полученных результатов

В данной работе была проведена съемка и получены рентгенодифракционные спектры шести образцов, предоставленных сотрудником кафедры минералогии доцентом О.В. Кононовым из волластонитовых руд Тырнаузкого месторождения. Образцы представляли собой чистые фазы волластонита, везувиана, кальцита и гроссуляра, и два образца волластонитовых руд, для которых требовалось провести количественный и качественный анализ. На рентгенограмме везувиана обнаружались лишние рефлексии, и для этого образца был проведен количественный анализ с целью выявить примеси, присутствующие в этом образце. Два образца из смесей различных фаз были приготовлены самостоятельно и исследованы с целью отработки методики количественного анализа.

На рентгенограмме образца предположительно чистого везувиана обнаружались нехарактерные для него рефлексии. Мы сопоставили их с данными PDF (*ICDD, 1998*) характерных для ассоциации волластонитовых руд минералов, и выяснили, что рефлексии принадлежат волластониту и гроссуляру. Данные уточнения и условия съемки для этого образца приведены в таблице 11.

**Таблица 11.** Данные уточнения и условия съемки для образца предположительно чистого везувиана.

Характеристика	Везувиан	Волластонит	Гроссуляр
Параметры эл. ячейки			
a (Å)			
b (Å)	15,5314(10)	15,676(9)	11,8813(16)
c (Å)	15,5314(10)	7,324(3)	11,8813(16)
$\alpha$ (°)	11,7878(8)	7,032(3)	11,8813(16)
$\beta$ (°)	90	90	90
$\gamma$ (°)	90	97,29(5)	90
	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2843,53(14)	801(3)	1677,2(2)
Пространственная группа	P4/nnc	P2 <sub>1</sub> /a	Ia3d
Процентное содержание	88,26	5,69	6,05
2 $\theta$ (°) – интервал	10-89,98		
шаг (°)	0,020		
экспозиция (с)	210		
Rwp	9,09		

Для отработки методики количественного анализа образцы были приготовлены из чистых фаз, смешанных в определенном соотношении.

Первый образец – смесь из двух фаз, кальцит (3,00г) и волластонит (3,81г) (кальцит ~ 44%, волластонит ~ 56%). В результате уточнения обнаружались рефлексы, принадлежащие кварцу. Но полученные результаты незначительно расходятся по сравнению с предполагаемыми. Данные уточнения и условия съемки приведены в таблице 12.

**Таблица 12.** Данные уточнения и условия съемки для смеси фаз волластонита и кальцита, с примесью кварца.

Характеристика	Волластонит	Кальцит	Кварц
Параметры эл. ячейки			
a (Å)			
b (Å)	15,4116(16)	4,9822(3)	4,9073(14)
c (Å)	7,3165(7)	4,9822(3)	4,9073(14)
$\alpha$ (°)	7,0612(6)	17,0277(14)	5,412(3)
$\beta$ (°)	90	90	90
$\gamma$ (°)	95,355(7)	90	90
	90	120	120
V (Å <sup>3</sup> )	792,7(4)	366,04(2)	112,86(4)
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /a	R-3c	P3 <sub>1</sub> 21
Процентное содержание	52,68	45,09	2,24
2 $\theta$ (°) –интервал	10-89,98		
шаг (°)	0,020		
экспозиция (с)	210		
Rwp	14,55		

Вторая смесь была приготовлена из четырех фаз - везувиан, волластонит, кальцит и гроссуляр (по 1г каждой фазы, предположительно по 25%). После уточнения везувиана получилось значительно меньше. Это следствие того, что в фазу везувиана входят примеси волластонита и гроссуляра, в чем мы убедились, когда исследовали фазу везувиана отдельно. В этом образце точно так же обнаружались рефлексы кварца и несколько повышенное содержание кальцита, из чего можно сделать вывод, что в каждой фазе присутствует небольшая примесь кварца и кальцита, иногда настолько незначительная, что обнаружить ее не удастся. Результаты уточнения и условия съемки приведены в таблице 13.

**Таблица 13.** Данные уточнения и условия съемки для смеси фаз волластонита, везувиана, кальцита и гроссуляра.

Характеристика	Волластонит	Везувиан	Кальцит	Гроссуляр	Кварц
Параметры эл. ячейки					
a (Å)					
b (Å)	15,409(2)	15,5332(10)	4,9861(2)	11,9415(6)	4,898(3)
c (Å)	7,3169(6)	15,5332(10)	4,9861(2)	11,9415(6)	4,898(3)
$\alpha$ (°)	7,0599(6)	11,7881(3)	17,0454(11)	11,9415(6)	5,423(7)
$\beta$ (°)	90	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	95,354(8)	90	90	90	90
	90	90	120	90	120
V (Å <sup>3</sup> )	792,5(6)	2844,2(3)	336,99(2)	1702,84(11)	112,69(12)
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /a	P4/nnc	R-3c	Ia3d	P3 <sub>1</sub> 21
Процентное содержание	26,70	16,68	29,08	26,68	0,87
2 $\Theta$ (°) –интервал	10-89,98				
шаг (°)	0,020				
экспозиция (с)	420				
R <sub>wp</sub>	5,30				

После отработки методики количественного анализа мы приступили к исследованию образцов волластонитовых руд, в которых требовалось определить фазовый состав и процентное соотношение фаз.

Образец P-5/11 мы исследовали поэтапно, постепенно добавляя новые фазы и наблюдая за изменением различия теоретической и экспериментальной рентгенограмм, а так же за уменьшением весового профильного фактора. В результате в образце обнаружилось семь фаз. Данные уточнения и условия съемки приведены в таблице 14.

Образец P-9/2 предположительно содержал 5 фаз – волластонит, везувиан, кальцит, диопсид, гроссуляр. После уточнения обнаружилась плохая сходимость некоторых рефлексов на теоретической и экспериментальной рентгенограммах, соответствующих наиболее сильным рефлексам кварца. После добавления фазы кварца R<sub>wp</sub> фактор понизился, из чего следует, что мы верно выбрали фазу. Данные уточнения и условия съемки приведены в таблице 15.

## Выводы

1. Освоена методика проведения качественного и количественного анализа методом Ритвельда.
2. Показана эффективность использования метода Ритвельда для качественного и количественного анализа при исследовании многофазных образцов.
3. Проведен качественный и количественный анализ методом Ритвельда для образца везувиана. Обнаружено незначительное присутствие волластонита и гроссуляра в этом образце.
4. Проведен качественный и количественный анализ методом Ритвельда для образца из двух фаз (волластонита и кальцита), смешанных в определенной пропорции. В образце обнаружена незначительная примесь кварца.
5. Проведен качественный и количественный анализ методом Ритвельда для образца из четырех фаз (волластонит, везувиан, кальцит, гроссуляр), смешанных в равных пропорциях. Везувиана оказалось значительно меньше из-за присутствия волластонита и гроссуляра в образце предположительно чистого везувиана. Так же обнаружилось незначительное количество кварца.
6. Проведен качественный и количественный анализ методом Ритвельда для образца Р-5/11. В нем обнаружено семь фаз (волластонит, везувиан, гроссуляр, кальцит, кварц, андезин, диопсид) и определено их процентное соотношение.
7. Проведен качественный и количественный анализ методом Ритвельда для образца Р-9/2. В нем обнаружено шесть фаз (волластонит, везувиан, гроссуляр, кальцит, кварц, диопсид) и определено их процентное соотношение.

## Список использованной литературы

*Евглевская Л. Д.* // Дипломная работа «Волластонит и минеральные ассоциации скарновых жил молибден-вольфрамового месторождения Тырнауза». Москва, 1971

*Годовиков А. А.* // Минералогия. «Недра», Москва, 1983.

*Пуцаровский Д. Ю.* // Рентгенография минералов. «Геоинформмарк», Москва, 2000.

*Родзянко Н. Г., Нефедов Н. К., Свириденко А. К.* // Редкометальные скарны Тырнауза. «Недра», Москва, 1973.

*Самсонов Я. П., Туринге А. П.* // Самоцветы СССР. «Недра», Москва, 1985.

*Смольянинов Н. А.* // Практическое руководство по минералогии. «Недра», Москва, 1972

*Bish D.L., Howard S.A.* // J. Appl. Cryst. 1988, V.21, p.86-91

*ICSD Database. Version: 2005-2* // License Agreement for the Inorganic Crystal Structure Database is included with the CD-ROM. Release 2005.

*McCusker L. B., Von Preele R. B.* // Reprinted from Journal of Applied Crystallography, Rietveld refinement guidelines. 1999. P 32, 36-50.

*PCPDFWIN - a Windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF-2 database.* // JCPDS - International Center for Diffraction Data (1998).

*Schneider J.* // Profile refinement on IBM-PC's, Int. Workshop on the Rietveld method. Petten. 1989. P 71.