Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К КУРСОВОЙ РАБОТЕ ПО ОБЩЕЙ ФИЗИКЕ
«Рентгеноструктурный анализ»

Учебно-методическое пособие
для студентов инженерных специальностей СФУ

Электронное издание

Дисциплина Б1.Б.8 ФИЗИКА
индекс и наименование дисциплины в соответствии с ФГОС ВПО и учебным планом

Направление подготовки/специальности
« ИНЖЕНЕРНЫЕ»

Красноярск
СФУ
2017

УДК
ББК
О-280

Составители: Герасимова Юлия Валентиновна
Бурученко Александр Егорович
Москалев Александр Константинович

О-280 Методические указания к курсовой работе по общей физике «Рентгеноструктурный анализ». Учебно-методическое пособие для студентов инженерных специальностей СФУ [Электронный ресурс] / Сост.: Ю.В.Герасимов, А.Е. Бурученко, А.К. Москалев. – Электрон. дан. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2017. – Систем. требования: PC не ниже класса PentiumI; 128 Mb RAM; Windows 98/XP/7; Adobe Reader V8.0 и выше. – Загл. с экрана.

В методическом указании определены цели и задачи, решаемые в процессе выполнения и анализа результатов курсовой работы по рентгеноструктурному анализу кристаллической ячейки, минералов и твердых тел, указаны требования к уровню выполнения, порядок написания и оформления работы.

Предназначено для студентов очной и заочной формы обучения инженерных специальностей СФУ в соответствии с унифицированной программой по физике и федеральными государственными образовательными стандартами высшего образования.

Печатается в соответствии с решением кафедры «Экспериментальной физики и инновационных технологий» и методического совета института ИФиРЭ.

УДК (повтор)
ББК (повтор)
© Сибирский федеральный университет, 2016

ISBN 978-5-7638-????-?(повт.)

Электронное учебное издание

Редактор И.О. Фамилия
Корректор И.О.Фамилия
Дизайнер: И.О.Фамилия
Подписано в свет (дата) 2016 г. Заказ ????. (Дает РИО)
Уч.-изд. л. ??., ?? Мб.
Тиражируется на машиночитаемых носителях.

Библиотечно-издательский комплекс Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; http://bik.sfu-kras.ru. E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

институт инженерной физики_и радиоэлектроники

Кафедра _Экспериментальной физики и инновационных технологий

Курсовая работа по общей физике

Направление (специальность): Б1.Б8 «Физика»

Тема. Определение параметров кристаллической ячейки, анализ качественного и полуколичественного содержания минералов в твердом теле рентгеноструктурным методом.

Студент _____ _____

КУРС ___ СПЕЦ. _____ подпись, дата инициалы, фамилия

УЧ.ШИФР _____

Преподаватель _____ _____

подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2017

Оглавление

Введение..... 5

Элементы кристаллографии..... 5

Индексы Миллера 8

Дифракция на кристалле. 9

Рентгеновские лучи..... 10

Закон Вульфа-Брегга..... 11

Метод порошка в рентгеноструктурном анализе. 12

Индицирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии 14

Пример индицирования рентгенограммы кубической фазы Rb2KInF6 17

Определение качественного и полуколичественного содержания минералов в твердом теле порошковым методом 21

Литература 26

Приложение 1 26

Приложение 2 ……28

Приложение 3..... 30

Приложение 4.....33

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Введение

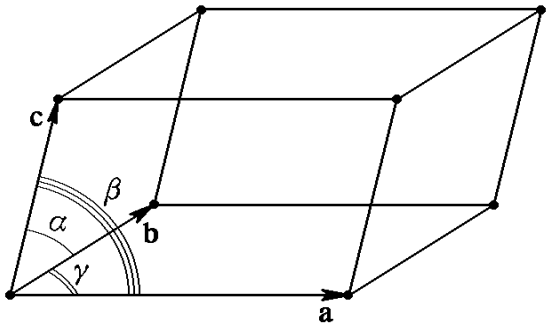
Открытые в 1895 году В.К. Рентгеном Х-лучи занимают особое место в истории науки. Волновые свойства, обусловливающие дифракцию на периодических структурах, высокая проникающая способность, многообразие механизмов взаимодействия с веществом, а также простота регистрации привели к широкому применению рентгеновских лучей в физике, химии, медицине и технике.

Каждое кристаллическое вещество — минерал или его синтетический аналог, каждое химическое соединение имеет свою индивидуальную кристаллическую структуру, определяющую индивидуальность физико-химических свойств вещества. Главной задачей рентгеноструктурного анализа является определение кристаллической структуры, а именно: определении симметрии, параметров элементарных ячеек, координат атомов, тепловых параметров атомов, длин связей и углов между атомами, структурного мотива. Предлагаемое пособие посвящено определению параметров элементарной ячейки кристаллов кубический сингонии и порошковому методу освоение приемов индицирования порошковых рентгенограмм. Конечно, порошковый метод не столь фундаментален, как монокристальный. Тем не менее к этому методу обращаются в первую очередь при постановке новой проблемы, для того что бы сразу решить вопрос о кристалличности объекта и анализу качественного и полуколичественного содержания минералов в твердом теле.

Элементы кристаллографии

Кристаллы – это тела, в которых составляющие их частицы (атомы, молекулы) образуют упорядоченную периодическую структуру.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного повторения в пространстве его структурной единицы, называемой элементарной ячейкой. Элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (рис.1) и характеризуется 6 параметрами: длинами ребер a, b, c и углами между ними α, β, γ. Вершины такой геометрической фигуры принято называть узлами. Обычно их связывают с положениями центров атомов кристалла. При этом не все атомы попадают в вершины ячейки некоторые могут находиться на ее гранях, другие же размещаются внутри объема. Отметим, что вершинные атомы принадлежат каждой ячейке лишь на 1/8 часть, находящиеся в центре грани – наполовину и только расположенные внутри ячейки относятся к ней целиком. Элементарная ячейка содержит исчерпывающую информацию о характере объемного расположении атомов



(сколько их и как они размещаются относительно друг друга в пространстве). Поэтому для описания пространственной решетки вполне достаточно ограничиться рассмотрением элементарной ячейки.

Рис.1. Элементарная ячейка: a, b, c – базисные векторы, α, β, γ – углы между базисными векторами

Принято различать простые (примитивные) и сложные элементарные ячейки. Простой называется такая ячейка, внутри которой нет атомов и они размещаются только в вершинах параллелепипеда, на саму ячейку приходится всего один атом. Сложной же считается ячейка, в которой атомы расположены не только в вершинах, но и внутри самой ячейки или на ее

гранях. При этом число атомов, приходящихся на ячейку, больше одного.

При описании симметрии любого кристалла используется фундаментальное понятие решетки Бравэ, которое характеризует периодическую структуру, образуемую повторяющимися элементами кристалла. Математически доказано, что всего существует 14 типов таких различных по симметрии решеток (Рис 2).

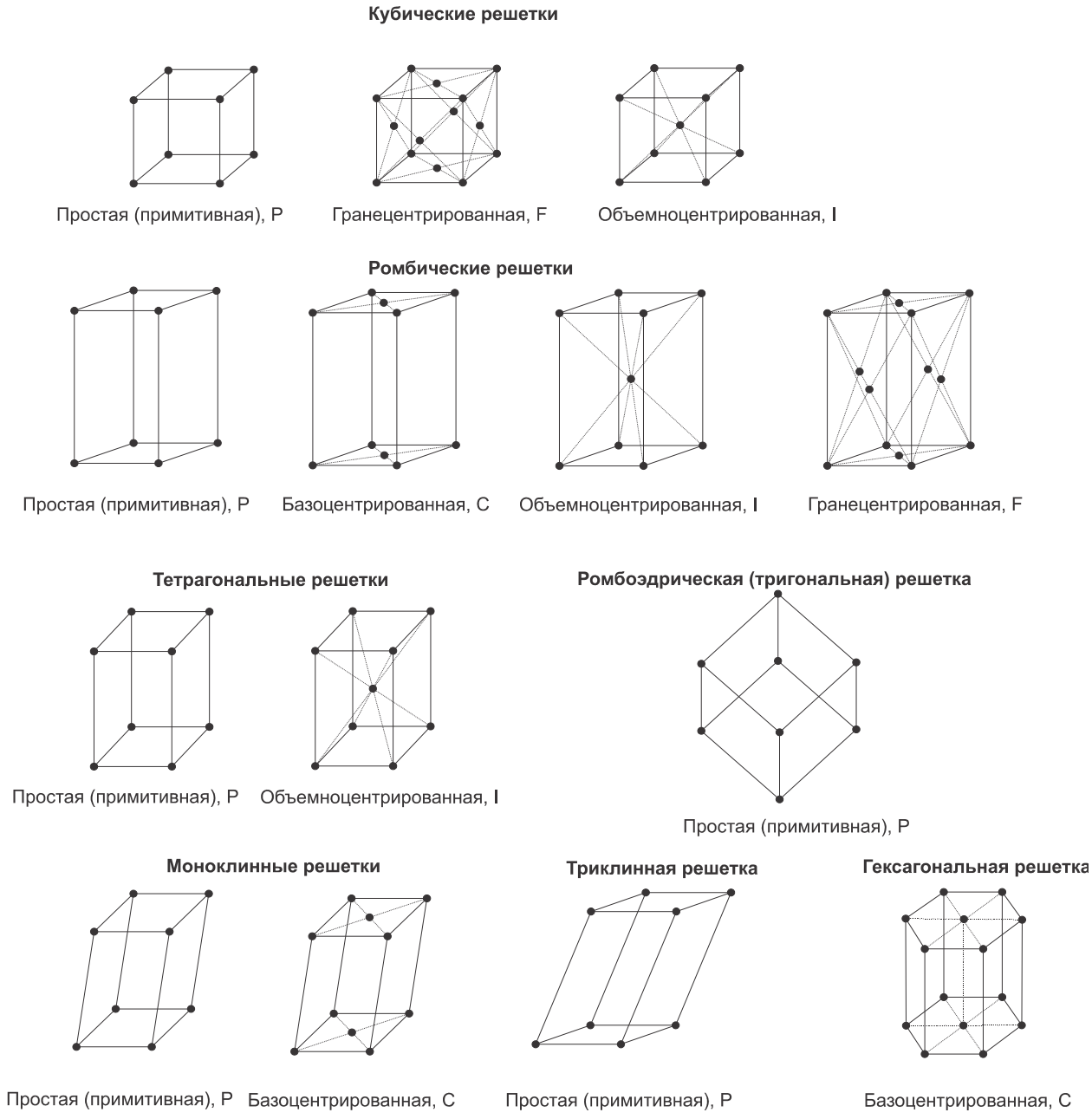


Рис.2 Решетки Бравэ

Решетки Бравэ отличаются друг от друга по форме элементарных ячеек и по симметрии и подразделяются на **7 сингоний** (Таблица 1). Решая задачу о симметрическом расположении сферических частиц (материальных точек) в пространстве, О.Бравэ пришел к указанному разделению на сингонии.

Сингония кристалла определяет соотношения между параметрами ячейки, а именно:

Таблица 1.

Категория	Сингония	a, b, c	α, β, γ
Высшая	Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Средняя	Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
	Тригональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
	Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 60°$
Низшая	Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
	Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$
	Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Если одновременно указать сингонию и возможный способ центровки ячейки, то можно получить все типы кристаллических решеток.

Индексы Миллера

В кристаллографии принято характеризовать плоскости (или нормали к ним) не параметрами, а так называемыми индексами Миллера. Числа h, k, l называются индексами плоскости; индексы, написанные подряд и заключенные в круглые скобки ($h\ k\ l$) называют символом плоскости. Этим символом характеризуется вся совокупность параллельных плоскостей. Он означает, что система параллельных плоскостей делит отрезок a на h частей, b на k и c на l частей, т.е. отсекает на осях координат отрезки a/h, b/k, l/c . Значит, что бы построить плоскость ($h\ k\ l$), надо нанести на осях координат

эти отрезки и провести через них плоскость. В общем виде уравнение плоскости (*h k l*) и всего семейства параллельных ей плоскостей будет

$$hx+ky+lz= N$$

где N – всегда целое число, *h k* плоскости, проходящей через начало координат, *N*=0; для плоскости ближайшей к началу координат, *N*=1.

Символы некоторых плоскостей приведены на Рис.4.

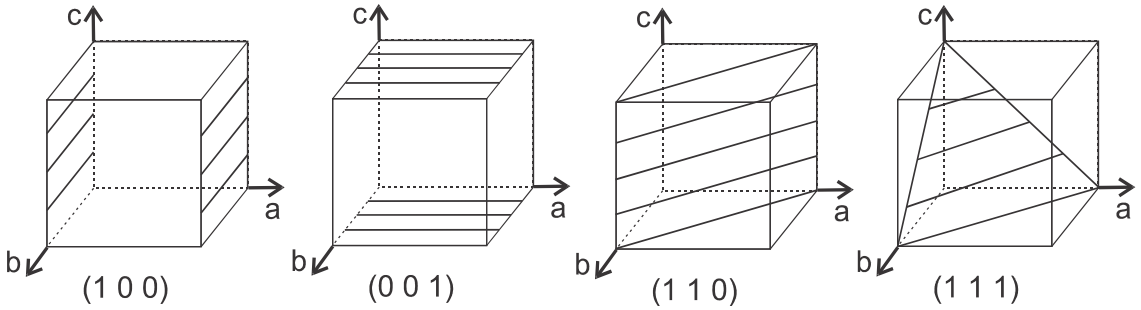


Рис.4. Символы некоторых плоскостей в кубической ячейке. Соответсвующие плоскости выделены штриховкой.

Дифракция на кристалле.

В настоящее время наиболее эффективны и развиты методы исследования кристаллической структуры, в которых используют дифракцию волн, взаимодействующих с атомными плоскостями. Длины этих волн $\lambda_{иссл.}$ должны быть сравнимы с межатомными расстояниями d_{hkl} в кристалле: $\lambda_{иссл.} \sim d_{hkl}$.

Исследуют структуру, используя дифракцию рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Для этих лучей решетка кристалла является трехмерной дифракционной решеткой. С помощью этих методов можно определить размер элементарной ячейки, положения ядер и распределение электронной плотности в ячейке кристалла. Угол, на который отклоняется дифрагированная волна, зависит от параметров ячеек и от длины волны падающего излучения.

Рентгеновские лучи.

Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить согласно соотношению: $E_{рент} = h\nu_{рент} = hc/\lambda_{рент}$,

где $h = 6{,}62\cdot10^{-34}$ Дж·сек – постоянная Планка, ν и λ - частота и длина волны излучения, соответственно, с – скорость света в вакууме. Для практических целей расчета длины волны удобно записать эту формулу в виде: $\lambda\left(\overset{0}{A}\right) = \frac{12{,}4}{E(кэВ)}$, где длина волны λ получается в ангстремах, если взять энергию Е в килоэлектрон-вольтах (1 эВ = $1{,}60\cdot10^{-19}$ Дж). Отсюда следует, что длине волны в 1 $\overset{0}{A}$ соответствует энергия Е~12 кэВ. Поэтому для исследований кристаллов необходимо рентгеновское излучение с энергией квантов 10÷50 кэВ. Такое излучение можно получить за счет двух механизмов:

- торможением быстрых электронов в металлических мишенях (**тормозное излучение**). При замедлении, согласно законам электродинамики, заряженная частица должна излучать электромагнитную энергию. Такое излучение имеет широкий непрерывный спектр;
- при неупругом столкновении быстрых электронов с электронами внутренних оболочек атомов мишени (**характеристическое излучение**). Это излучение имеет линейчатый спектр, связанный с возбуждением атомных электронов на высоко лежащие энергетические уровни. В результате спектр имеет узкие линии излучения. Например, при бомбардировке медной мишени в вакууме быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения $K_{\alpha1}$, $\lambda = 1{,}5405$ $\overset{0}{A}$; для Mo линия $K_{\alpha1}$ имеет $\lambda = 0{,}7093$ $\overset{0}{A}$. Благодаря применению различных металлических мишеней, удается использовать различные длины волн монохроматического рентгеновского излучения. При падении на атом рентгеновской электромагнитной волны она может частично или полностью быть переизлучена колеблющимися в этом поле электронами

атома - без изменения частоты излучения. И, если длина волны удовлетворяет условию $\lambda_{иссл.} \sim d_{hkl}$, то наблюдаются рефлексы (линии интенсивности), возникающие в результате дифракции рентгеновских лучей на трехмерной дифракционной решетке кристалла

Закон Вульфа-Брегга

Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. Ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями кристалла, при прохождении рентгеновских лучей через вещество возникает дифракционная картина (Рис.3).

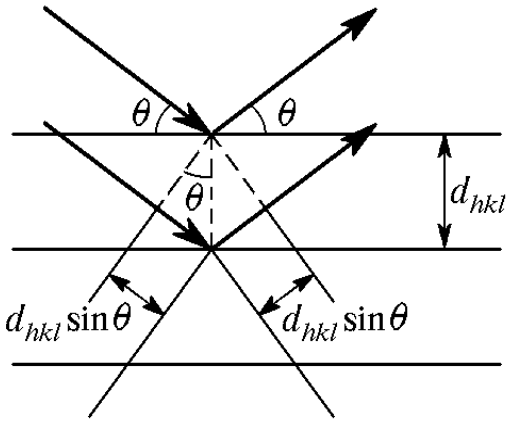


Рис.3. Дифракция на кристалле.

Предположим, что падающие волны зеркально отражаются от семейства параллельных атомных плоскостей *(hkl)*, расстояние между которыми составляет величину d_{hkl}. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки интерферируют с взаимным усилением. Пусть пучок лежит в плоскости чертежа (рис.3). Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна $2d_{hkl}\sin\theta$, где угол θ отсчитывается от атомной плоскости. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет при интерференции усиливаться в том случае, если разность хода между лучами

равна целому числу длин волн λ. Тогда условие интерференционного максимума интенсивности при отражении будет иметь вид:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$, где n= 0, 1, 2, 3 и т.д. (1)

Приведенное соотношение представляет собой **закон Вульфа-Брегга** Отметим, что, по предположению, отражение от каждой плоскости происходит зеркально, однако синфазное сложение волн от всех параллельных плоскостей может осуществляться только при определенных значениях углов θ или длин волн.

Закон Вульфа-Брегга есть следствие периодичности пространственной решетки. Он не связан с расположением атомов в ячейке или с базисом в каждом узле решетки. Расположение атомов в базисе определяет лишь относительную интенсивность дифрагированных пучков в различных порядках n для данного семейства параллельных плоскостей.

Метод порошка в рентгеноструктурном анализе.

В настоящее время регистрация дифракционной картины от порошковых образцов и поликристаллов производится с помощью автоматических дифрактометров.

В дифрактометре, предназначенном для порошковых исследований, отражения фиксируются детектором (счётчиком), который либо непрерывно поворачивается вокруг образца либо останавливается после каждого поворота на малый фиксированный угол и количество импульсов, зарегистрированное в течение заданного времени, запоминается и выводится на самописец или экран дисплея. На рис. 5 представлен вид гониометрической части современного автоматического порошкового дифрактометра Bruker D8-Advance. Типичная порошковая рентгенограмма кристалла приведена на рис. 6. По горизонтали отложены значения угла поворота счётчика, 2θ, а по вертикали – интенсивность (число импульсов в секунду). Положение каждого максимума на рентгенограмме отвечает наличию отражения от соответствующей системы плоскостей с d_{hkl} . Из этой

рентгенограммы можно определить координаты максимумов, т.е. углы 2θ, а по ним с помощью уравнения Вульфа-Брегга вычислить межплоскостные расстояния d_{hkl}.

Расположение и интенсивность линий на рентгенограмме строго индивидуальны для той или иной кристаллической фазы данного вещества. Любое изменение кристаллической структуры, например, в результате фазового перехода, меняет рентгенограмму.

Рис.5. Гониометр порошкового автоматического дифрактометра Bruker D8-Advance с линейным счетчиком импульсов рентгеновских квантов VANTEC

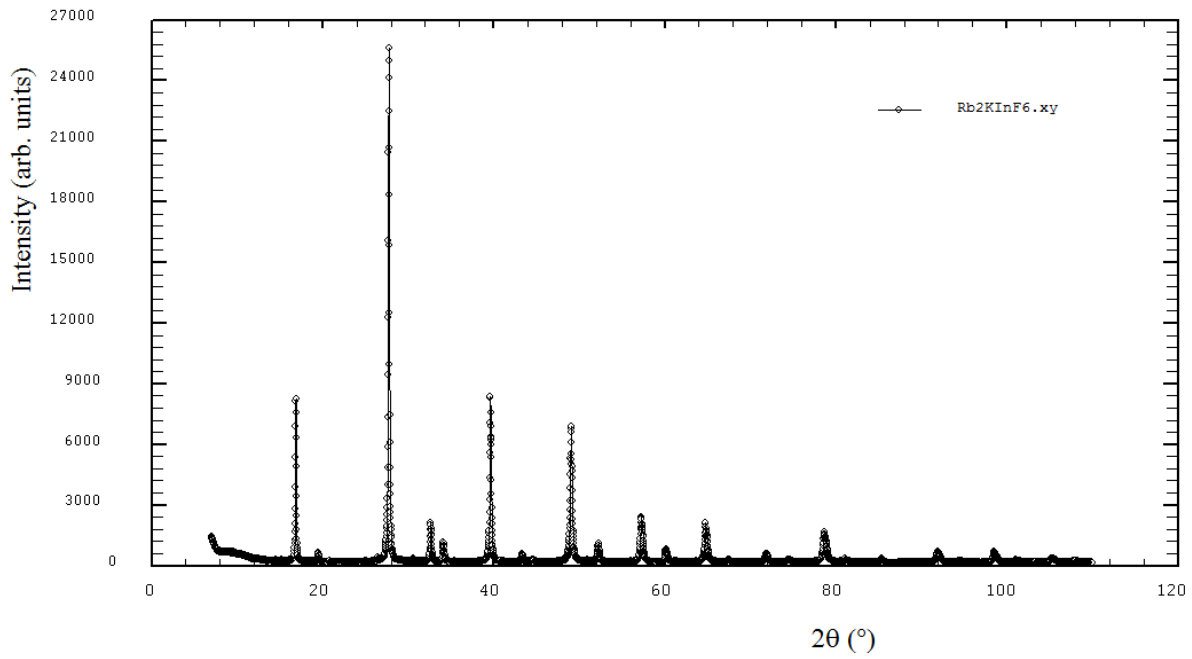


Рис.6. Рентгенограмма кубической фазы Rb_2KInF_6 при T=296 К, отснятая на порошковом дифрактометре Bruker D8-ADVANCE (Cu-Kα излучение) с линейным детектором VANTEC. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016º, экспозиция 0.6 секунды в каждой точке

Раздел 1. Индицирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии

Проиндицировать рентгенограмму – *это значит приписать каждому рефлексу на рентгенограмме индексы тех плоскостей, при отражении от которых образовался этот рефлекс и установить параметры ячейки a, b, c,.* α, β, γ.

В общем случае элементарная ячейка характеризуется a, b, c –длины ребер ячейки, α, β, γ – углы между ними (рис.1). Квадрат обратного межплоскостного расстояния связан с параметрами ячейки формулой

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + 1^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2lkb^*c^*\cos\alpha^* \qquad (2)$$

$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ -параметры обратной ячейки; *h, k, l* -целые числа, индексы отражений.

Связь параметров обратной и прямой ячеек хорошо описано автором [1]. В случае кубических кристаллов формула (1) существенно упрощается, т.к. a=b=c и α=β=γ=90º, то $\frac{1}{d_{hkl}^2} = a^{*2}(h^2 + k^2 + l^2)$ (3),

поскольку $a^* = \frac{1}{a}$, то $d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$

Для нахождения ячейки кубического кристалла необходимо найти одну величину a^* или a. Для этого необходимо приписать межплоскостным расстояниям индексы *h, k, l* и рассчитать параметр по формуле (2). Следовательно, <u>на первом этапе</u> нужно получить набор межплоскостных расстояний d_n , которые затем можно пересчитать в $\frac{1}{d_n^2}$. Рентгенограмма представляет собой диаграмму, где по горизонтали отложен двойной угол дифракции 2θ, а по вертикали интенсивность дифракции (рис.6). Определив положение дифракционных пиков по формуле Вульфа-Брегга можно рассчитать межплоскостные расстояния: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, где n= 0, 1, 2, 3 и т.д.,

θ_n-угол дифракции (отражения), а ***λ***-длина волны используемого излучения.

Эти величины обозначают порядковыми номерами и располагают в порядке возрастания. Но на этом этапе нельзя приписать им верные индексы *h, k, l,* и имеется ряд уравнений типа $\frac{1}{d_i^2} = a^{*2}N_i$, где $N_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$, h_i, k_i, l_i,неизвестные.

После составления таких уравнений для всех значений $\frac{1}{d_i^2}$ можно их разделить почленно на уравнение для $\frac{1}{d_1^2}$, т.е.

$$\frac{d_1^2}{d_i^2} = \frac{a^{*2}N_i}{a^{*2}N_1} = \frac{N_i}{N_1} \quad (4)$$

Если $\mathbf{N_1=1}$ (это значит, что у первого отражения h=1, k=0, l=0), то вычисленные значения отношений $\frac{d_1^2}{d_i^2}$, равны целым числам из ряда допустимых значений N_i (т.е. суммы квадратов трех чисел), при этом ячейка является примитивной (P).

Если $\mathbf{N_1=2}$ (индексы первого отражения (110), а отражение (100) по какой-то причине отсутствует), то возможны два случая :

а) N_i четное число и отношение равно целому числу;

б) N_i нечетное число и отношение -число, оканчивающееся на 5, т.е. 1,5; 2,5 и т.д.

Таким образом если у нас в ряду N_i/N_1 встречаются числа типа 1,5; 2,5 и т.д., то N_1 =2 при этом ячейка является объемноцентрированной (I).

Если $\mathbf{N_1=3}$ (первое отражение (111) и отсутствует (100) и (110)), то отношение может иметь после запятой 0,333... или 0,666... , при этом ячейка является гранецентрированной (F).

Следует помнить, что экспериментально значения $\frac{1}{d^2}$ определяются с ошибками, поэтому указанные соотношения выполняются только приблизительно, поэтому после умножения на N_1 все полученные числа нужно округлить до целых.

После индицирования рентгенограммы определяется параметр ячейки усреднением по нескольким отражениям, имеющим большие θ, т.к. относительная погрешность определения межплоскостных расстояний дается формулой:

$$\left|\frac{\Delta d}{d}\right| = \left|ctg\Theta\Delta\Theta\right| \qquad (5)$$

которая получается дифференцированием формулы Брегга-Вульфа (1).

Видно, что Δd стремится к нулю, если θ —›90º, т.е. по отражениям, расположенных на больших углах, d определяется более точно.

Далее анализируя ряд отношений чисел $\left(\frac{d_1^2}{d_i^2}\right)N_1$, можно установить тип ячейки: примитивная, объемноцентрированная или гранецентрированная. В примитивной ячейке (решетке) разрешены любые индексы отражений, поэтому указанный ряд должен содержать любые целые числа, которые можно представить суммой квадратов трех целых чисел. Среди положительных чисел от 1 до 70 числа 7, 15, 23, 28, 31, 39, 47, 55, 60 и 63 не удовлетворяют последнему условию. В объемноцентрированной (I) и гранецентрированной (F) существуют определенные запреты на индексы дифракции. В I-решетке сумма индексов *h, k, l* для одного отражения всегда четная, в F-решетке присутствуют отражения, индексы которых либо все четные либо все нечетные (например:111, 200, 220, 311 и т.д.). Соответственно ряды отношений для этих решеток такие:

I – 2:4:6:8:10:12:14:16:18:20:.....

F – 3:4:8:11:12:16:19:20:24:27:....

Окончательный результат индицирования должен быть таким:

а) определены индексы всех отражений;

б) определен параметр ячейки с указанием ошибки;

в) определен тип решетки.

Пример индицирования рентгенограммы кубической фазы Rb2KInF6 *(рис.6).*

Запускаем программу Winplotr. О работе программы Winplotr в приложении 1. Открываем при помощи Winplotr файл с рентгеновскими данными “Rb_2KInF_6”. В Winplotr строим рентгенограмму Rb_2KInF_6. Перемещая курсор вдоль оси *x*, находим значения углов $2\theta_i$ для каждого *i*-го максимума рефлексов (линий интенсивности) на рентгенограмме. Заносим

полученные результаты в таблицу 2. Определяем $2\sin\theta_i$ (обратите внимание, что у нас угол $2\theta_i$), полученное значение заносим в таблицу 2. Далее определяем d_i согласно уравнению $d_n = \frac{\lambda}{2\sin\theta_n}$, λ=1,5405 Å, затем полученные d_i возводим в квадрат и все это заносим в таблицу 2. Последнее значение, которое мы должны внести в таблицу, это отношение $\frac{d_1^2}{d_i^2}$

1) (d_1^2)27.9957: (d_1^2)27.9957=1

2) (d_1^2)27.9957: (d_2^2)20.8569=1.342 и т.д.

Таблица 2. Расчет рентгенограммы кубической фазы Rb_2KInF_6 (излучение Cu $K_{\alpha 1}$, λ = 1,5405 Å)

№	***2θ$_i$, ^{o}***	***2sinθ$_i$***	**d$_i$**	**d$_i^2$**	$\frac{d_1^2}{d_i^2}$.
1	16.7411	0.2911	5.2911	27.9957	1
2	19.4196	0.3373	4.5669	20.8569	1.342
3	27.5893	0.4768	3.2303	10.4350	2.683
4	32.5446	0.5604	2.7489	7.5564	3.7048
5	34.0179	0.5850	2.6331	6.9334	4.0378
6	39.3750	0.6737	2.2863	5.2274	5.3555
7	43.1250	0.7350	2.0958	4.3924	6.3736
8	44.4643	0.7567	2.0357	4.1443	6.7552
9	49.0179	0.8296	1.8567	3.4475	8.1205
10	52.0982	0.8782	1.7539	3.0764	9.1001

11	57.0536	0.9551	1.6128	2.6012	10.7626
12	60.000	1	1.5405	2.3731	11.7951
13	64.6875	1.0699	1.4397	2.0728	13.5062
14	67.3661	1.1091	1.3888	1.9288	14.5145
15	71.7857	1.1725	1.3138	1.7261	16.2190
16	74.4643	1.2100	1.2730	1.6206	17.2748
17	78.4822	1.2651	1.2176	1.4826	18.8828
18	81.0268	1.2992	1.1856	1.4058	19.9144
19	85.1786	1.3534	1.1381	1.2954	21.6116
20	91.7411	1.4355	1.0731	1.1515	24.3123
21	94.4196	1.4676	1.0496	1.1016	25.4136
22	98.4375	1.5144	1.0172	1.0347	27.0568

Анализируем ряд отношений чисел $\frac{d_1^2}{d_i^2}$, чтобы установить тип ячейки. В таблице мы видим дробные числа: 1.342, 2.683, 3.7048, которые фактически равны N_i/N_1. Умножим их на N_1 из ряда возможных (1, 2, 3, ..) чтобы получить возможные значения N_i. Проделываем: 1.342*1=1.342, 1.342*2=2,684, 1.342*3=4,026 и т.д. видим, что при N_1 = 1 и N_2 =2 получаются дробные числа, не округляющиеся до целого, а при N_1 = 3, получается число 4,026, очень близкое к целому числу 4. Так как N_i обязаны быть целочисленными, то варианты N_1 = 1 и N_2 = 2 отпадают и остается вариант N_1=3, соответствующий гранецентрированной (F) ячейке. Составляем таблицу всех N_i.

Для того что бы вычислить параметры ячейки по всем рефлексам нужно знать все их индексы. Для этого нам потребуется проанализировать числа

$N_i = \left(\frac{d_1^2}{d_i^2}\right) N_1$, которые мы будем округлять до целого числа, поскольку с другой стороны $N_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$

Теперь любое число во втором столбце таблицы 3 можно представить как сумму квадратов трех целых чисел, которые и будут искомыми индексами плоскостей. Например:

$1 = 0^2 + 0^2 + 1^2 \rightarrow (001)$; $2 = 0^2 + 1^2 + 1^2 \rightarrow (011)$; $3 = 1^2 + 1^2 + 1^2 \rightarrow (111)$;

$4 = 0^2 + 0^2 + 2^2 \rightarrow (002)$.

Таблица 3.

i	$N_i = \left(\frac{d_1^2}{d_i^2}\right) N_1$	(h_i, k_i, l_i)	a, Å
1	3	(1,1,1)	9.1645
2	4	(2,0,0)	9.1338
3	8	(2,2,0)	9.1367
4	11	(3,1,1)	9.1171
5	12	(2,2,2)	9.1213
6	16	(4,0,0)	9.1452
7	19	(3,3,1)	9.1354
8	20	(4,2,0)	9.1039
9	24	(4,2,2)	9.0959
10	27	(3,3,3)	9.1135
11	32	(4,4,0)	9.1233
12	35	(5,3,1)	9.1137
13	41	(6,2,1)	9.2186
14	44	(6,2,2)	9.2123
15	49	(7,0,0)	9.1966
16	52	(6,4,0)	9.1798

17	57	(5,4,4)	9.1927
18	59	(5,5,3)	9.1068
19	65	(6,5,2)	9.1756
20	73	(6,6,1)	9.1685
21	76	(6,6,2)	9.1502
22	81	(9,0,0)	9.1548

Итак мы определили, что N_1=3, т.е. индексы h, k, l = (1,1,1). А следовательно согласно формуле $d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$ мы уже можем определить параметр ячейки $a = d_{hkl}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ где h, k, l = (1,1,1). Подставляем числа $a = 5.2911\sqrt{1^2+1^2+1^2} = 9.1645$, но поскольку низкоугловые рефлексы измеряются с невысокой точностью, то для более точно определения параметра ячейки по высокоугловому рефлексу лучше усреднить все полученные значения по всем рефлексам. Среднее значение a=9.1517A. Таким образом мы получили, что кристалл Rb_2KInF_6 имеет гранецентрированную (F) ячейку с параметром a=9.1517 Å.

Раздел 2. Определение качественного и полуколичественного содержания минералов в твердом теле порошковым методом

В основе качественного и полуколичественного содержания минералов в твердом теле порошковым рентгеноструктурным методом лежит явление дифракции от пространственной кристаллической решетки минералов. В начно-исследовательных лабораториях с помощью этого метода определяют минеральный состав в горных и глинистых породах, в руде для производства черных и цветных металлов, в отходах промышленных предприятий, в цементах и т.д. Это позволяет дать оценку пригодности данного сырья для производства той или иной продукции, оценить качество выпускаемых изделий и их свойства.

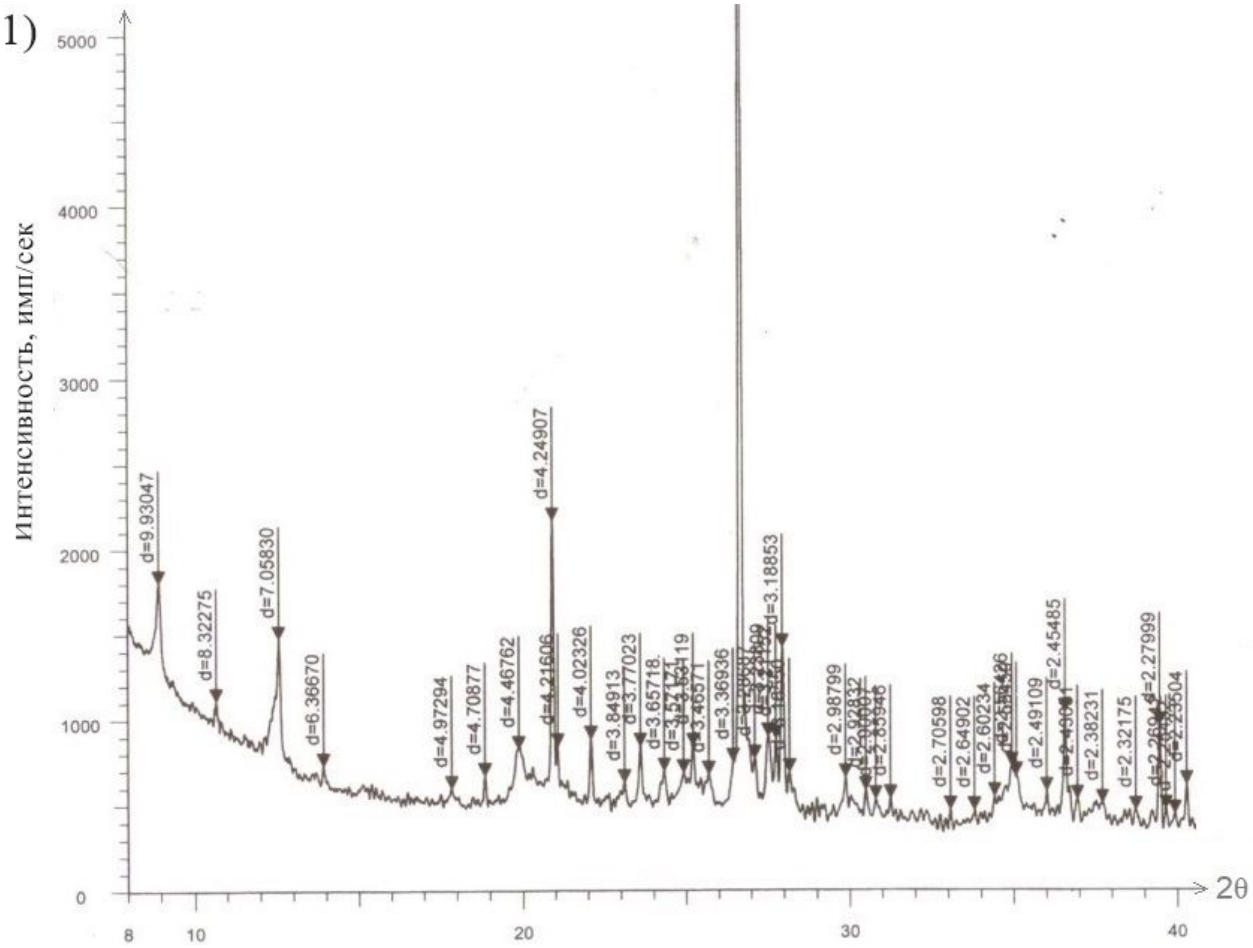
Например, в строительной отрасли данный метод широко используется для определения возможности использования природного и вторичного сырья в производстве керамики, теплоизоляционных и стеклокристаллических материалов, в машиностроительной отрасли –для оценки качества изготавливаемой продукции и т.д.

Для определения качественного и полуколичественного содержания минералов в представленной пробе она размалывается в порошок и

помещается в кюветку рентгеновского аппарата (см. рис.5) На нее направляется рентгеновский луч, направление которого автоматически изменяется от O^0C до 120^0C. Отраженный от образца луч попадает в детектор (счетчик импульсов), который на ленточной диаграмме фиксирует рефлексы (линии интенсивности).

Каждый из присутствующих в пробе минералов имеет свое определенное межплоскостное расстояние (d), от которого под разными углами расходятся лучи. Они интерферируют между собой и образуют линии разной интенсивности в различных точках на рентгенограмме .Наличие линии интенсивности (рефлекса) того или иного минерала определяет его качественное содержание в пробе, а высота линии интенсивности отражает его количественное содержание.

В современных рентгеновских аппаратах машина сама рассчитывает межплоскостное расстояние d для каждой линии интенсивности и записывает его на рентгенограмме (см. рис.7-1)



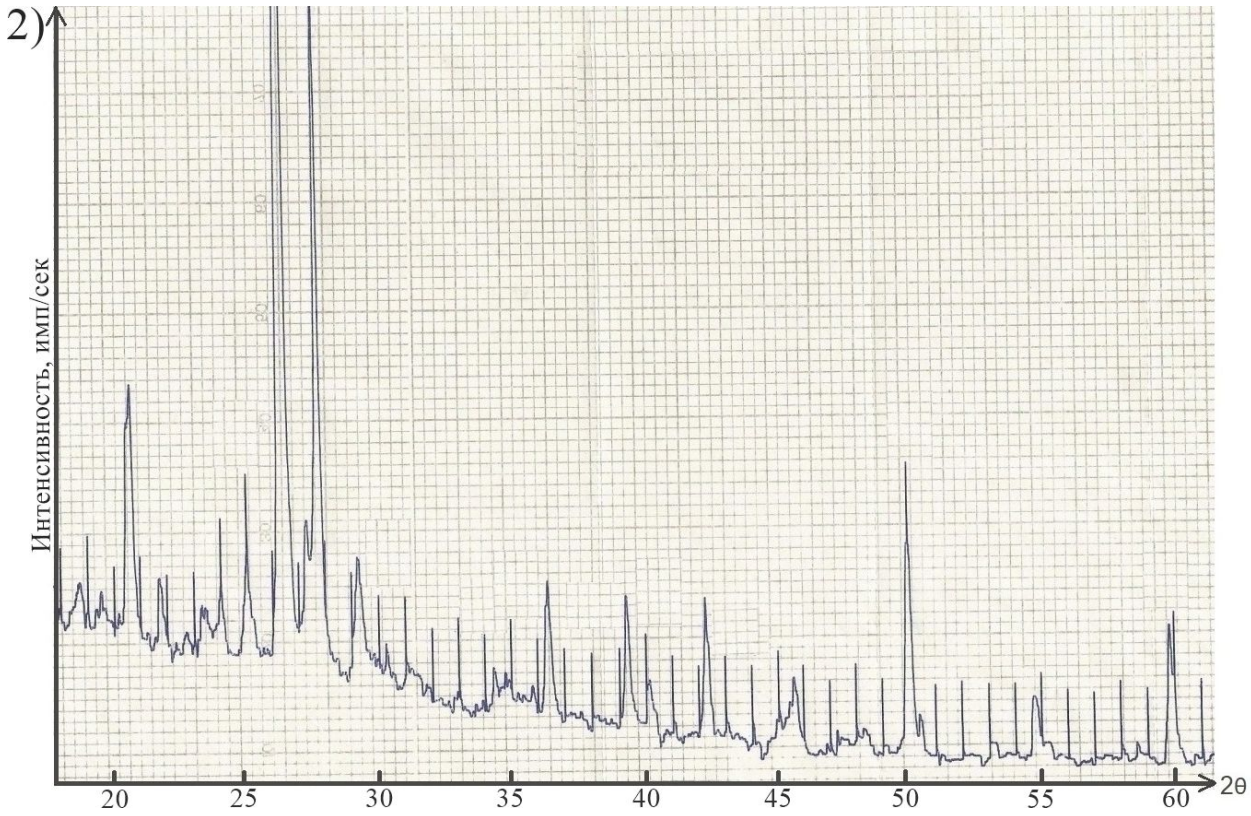


Рис.7 Рентгенограммы, отражающие содержание минералов в твердом теле.

В ранее изготавливаемых аппаратах фиксировался только угол поворота образца или угол падения рентгеновского луча на образец, а межплоскостное расстояние d рассчитывалось (см. рис.7-2).

Расчет межплоскостного расстояния производится следующим образом.

Вначале на рентгенограмме проставляются углы поворота образца, чтобы у каждого рентгенографического пика определить угол 2 θ в градусах и минутах (см. рис.8). Затем этот угол делится пополам и находится θ. По значению θ в таблице межплоскостных расстояний находится d (см. приложение 2).

В таблице приложение 2 в верхней части приведены углы θ в градусах, а по вертикали – в левом столбце обозначенного «v» углы в минутах. Все остальные вертикальные столбцы определяют межплоскостное расстояние (Справа от столба с межплоскостным расстоянием указывается их разность).

Пример расчета межплоскостного расстояния.

На рентгенограмме проставляем углы поворота образца (см. рис.8)

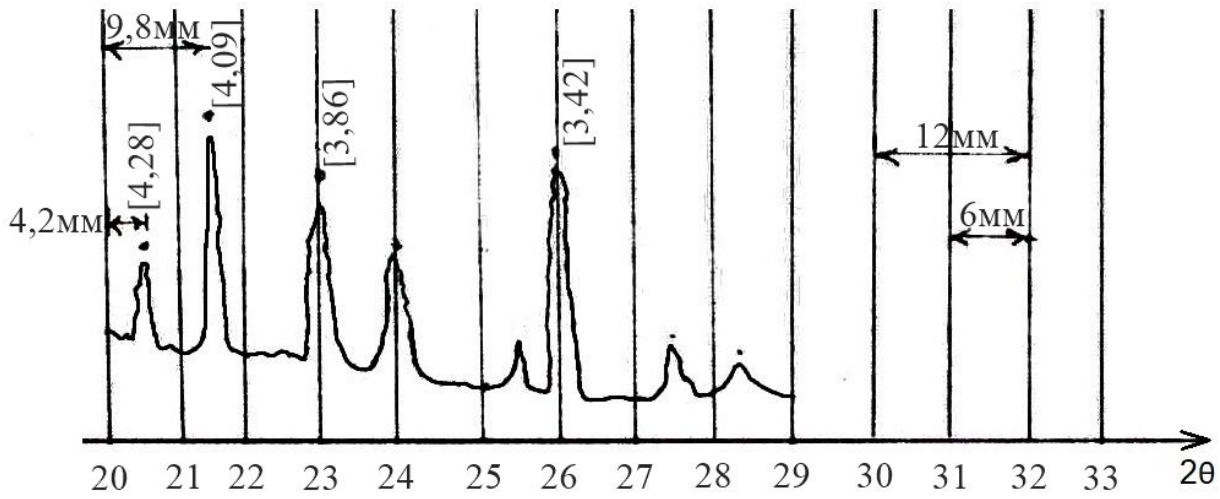


Рис.8 Рентгенограмма, отражающая содержание минералов в твердом теле.

Затем, учитывая, что от одного градуса до следующего 50' мин. рассчитывается на каком градусе с учетом минут находится рассматриваемый пик. Этот угол надо разделить пополам и найти его значение в таблице межплоскостных расстояний. (см. приложение 2).

Например:

1. Если пик четко приходится на отметке четного градуса, например 26º, тогда его делим пополам и получаем угол θ = 13º. Затем смотрим таблицу межплоскостных расстояний и находим для этого угла d =3,4172 (d ≈3,42)

2. Если пик четко приходится на отметку нечетного градуса , например 23º, тогда его делим пополам и получим θ = 11º50` (так как от одного четного угла до последующего четного расстояние равно 100` (сто минут)). Этому углу θ 11º50` соответствует в таблице межплоскостных расстояний d =3,8557 (d ≈3,86)

3. Если пик приходится на отметку между четными и нечетными градусами, например 20º-21º, что соответствует θ между 10º00`- 10º50`, тогда угол будет 10º, а минуты рассчитываются по формуле: $\frac{50`}{6\ мм}$ x 4,2 мм = 35`.(расстояние на рентгенограмме от одного градуса до следующего 6мм) Итого получаем θ = 10º35`. Смотрим в таблицу и находим d =4,2787 (d ≈4,28)

4. Если пик приходится на отметку между нечетными и четными градусами, например между 21º и 22º, что соответствует θ между 10º50`- 11º00`, тогда угол будет 10º, а минуты рассчитываются по формуле : $\frac{100`}{12\ мм}$ x 9,8 мм = 81,6`≈ 82`. Итого будет угол θ = 10º82`, что соответствует d =4,0948 (d ≈4,09)

Затем производится расшифровка рентгенограммы. Вначале оценивается интенсивность линий (рефлексов). Интенсивность принято оценивать по десятибалльной шкале .Самая высокая линия интенсивности принимается за 10 баллов, самая маленькая – за один балл. Остальным пикам примерно соответственно их высоте приписывают промежуточные значения. Интенсивность пиков обозначается латинской буквой J.

Для установления принадлежности линий интенсивности рентгенограмм к определенным минералам используют «ключ» минералов (см. приложение 3).

При совпадении межплоскостного расстояния на рентгенограмме линии интенсивности какого-либо минерала как по значению d и по величине интенсивности с межплоскостным расстоянием минерала, приведенного в «ключе» предполагают, что этот минерал присутствует в пробе. В случае совпадения на рентгенограмме большинства линий d и J этого минерала с представленными в «ключе» считают, что он присутствует в пробе. Результаты по определению d и J заносятся в таблицу 5. Для определения полуколичественного содержания минерала в пробе подсчитываем высоту всех его пиков и находим среднее значение. Затем складываем средние значения всех минералов и определяем их процентное содержание.

Таблица 5

№ пика	Угол 2θ, град.	Угол θ, град.	d межплоск. расст-е	J интенс., имп/сек	Минерал	h высота линий, мм
1	26°28′	13°14′	3,3464	10	кварц	120
2	36°22′	18°11′	2,4585	5	кварц	28
3	38°30′	19°15′	2,2893	5	кварц	26
4	42°44′	21°22′	2,1238	5	кварц	27
5	50°00′	25°00′	1,8129	9	кварц	54
						$h_{ср}$=61,8
1	26°84′	13°42′	3,2135	10	альбит	98
2	30°10′	15°05′	2,9508	6	альбит	12
3	38°40′	19°20′	2,3142	4	альбит	3
						$h_{ср}$=37,6
1	24°63′	12°34′	3,5909	10	каолинит	22
2	38°16′	19°04′	2,3421	8	каолинит	12
3	44°34′	22°17′	1,9936	6	каолинит	6
						$h_{ср}$=13,3

Складываем все средние значения минералов:

61,8+37,6+13,3=112,7 (100%)

Определяем содержание кварца, альбита и каолинита:

61,8/112,7*100=54,8%

37,6/112,7*100=33,3%

13,3/112,7*100=11,9%

Вывод. Содержание в представленной пробе:

-кварца ~ 55%, альбита ~ 33%, каолинита ~ 12%

Литература

[1] Структурные исследования [Электронный ресурс] : курс лекций /

А. Д. Васильев. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. –

[2] Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для студентов высших технических учебных заведений. 1984. –376 с.

[3] Г.Липсон, Г. Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. 1972.– 384 с.

4.Толкачев С.С. Таблица межплоскостных расстояний.Изд-во ЛГУ, 1955 г.

5.Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М. Стройиздат,1966 г. 986 с.

Приложение 1

Работа с программой Winplotr. В папке **Winplotr2005Jan** имеется два файла. Запускаете **exe** файл. Появится окно. В левом верхнем углу выбираете **File - > Open pattern file - >** выбираете формат (надо **X,Y data + INSTRM 10 -> нажимаете Ok ->** указываете путь и имя файла с экспериментом ->

нажимаете открыть). Все файлы с экспериментальными рентгенограммами собраны в одной папке **Рентгенограммы**.

Левой кнопкой мыши можно выделить участок и он увеличится. Правой кнопкой если нажать в любом месте, то сбросится увеличение. Внизу есть бегунок, **X = ЧИСЛО, Y = ЧИСЛО. X = это 2Theta, Y = это интенсивность в месте курсора**.

В "**Points selection**" наверху есть **Automatic peak search**. Появляется таблица с параметрами. Ими надо поиграть, чтобы корректно находились все пики. Нажмите Ok и находятся все пики. Надо выбрать **Search Cu Ka1/Ka2 doublets**, чтобы Ka2 пики автоматически определялись и не включались в список рефлексов.

Приложение 2

υ	10°		11°		12°		13°		14°		15°		16°		17°		18°		19°	
00	4,4268	88	4,0286	72	3,6972	60	3,4172	52	3,1775	45	2,9700	38	2,7888	34	2,6292	30	2,4876	27	2,3611	24
02	4,4180	87	4,0214	72	3,6912	61	3,4120	51	3,1730	44	2,9662	39	2,7854	34	2,6262	30	2,4849	27	2,3587	24
04	4,4093	87	4,0142	72	3,6851	60	3,4069	51	3,1686	44	2,9623	38	2,7820	33	2,6232	30	2,4822	26	2,3563	24
06	4,4006	86	4,0070	71	3,6791	60	3,4018	52	3,1642	44	2,9585	39	2,7781	34	2,6202	30	2,4796	27	2,3539	23
08	4,8920	86	3,9990	71	3,6731	60	3,3966	51	3,1598	44	2,9540	38	2,7751	34	2,6172	29	2,4764	26	2,3516	24
10	4,3834	86	3,9928	71	3,6671	59	3,3915	50	3,1554	44	2,9508	38	2,7719	33	2,6143	30	2,4743	27	2,3492	24
12	4,3748	85	3,9857	71	3,6612	60	3,3865	51	3,1510	44	2,9470	38	2,7686	33	2,6113	30	2,4716	26	2,6468	23
14	4,3663	85	3,9786	70	3,6552	59	3,3814	50	3,1466	43	2,9432	38	2,7663	34	2,6083	29	2,4690	26	2,3445	24
16	4,3578	85	3,9716	70	3,6493	59	3,3764	51	3,1423	44	2,9394	38	2,7619	33	2,6054	30	2,4664	27	2,3421	23
18	4,3493	84	3,9646	70	3,6434	59	3,3713	50	3,1379	43	2,9356	38	2,7586	33	2,6025	30	2,4637	26	2,3398	24
20	4,3407	83	3,9576	70	3,6375	58	3,3663	50	3,1336	43	2,9318	37	2,7553	33	2,5995	29	2,4611	26	2,3374	23
22	4,3324	84	3,9506	69	3,6317	59	3,3613	50	3,1293	43	2,9281	38	2,7520	33	2,5966	29	2,4585	26	2,3351	24
24	4,3240	83	3,9437	69	3,6258	58	3,3563	50	3,1250	43	2,9243	37	2,7487	33	2,5937	29	2,4559	26	2,3327	23
26	4,3159	83	3,9368	69	3,6200	58	3,3513	49	3,1207	43	2,9206	38	2,7454	33	2,5908	29	2,4533	26	2,3304	23
28	4,3074	83	3,9299	69	3,6142	58	3,3464	50	3,1164	42	2,9168	37	2,7421	33	2,5879	29	2,4507	26	2,3281	23
30	4,2991	82	3,9230	68	3,6084	58	3,3414	49	3,1122	43	2,9131	37	2,7388	32	2,5850	29	2,4481	25	2,3258	24
32	4,2909	82	3,9162	68	3,6026	57	3,3365	49	3,1079	43	2,9094	37	2,7356	33	2,5821	29	2,4456	26	2,3234	23
34	4,2827	82	3,9094	68	3,5969	57	3,3316	49	3,1036	42	2,9057	37	2,7323	32	2,5792	29	2,4430	26	2,3211	23
36	4,2745	81	3,9026	68	3,5912	56	3,3267	49	3,0994	42	2,9020	37	2,7291	33	2,5763	29	2,4404	26	2,3188	23
38	4,2664	81	3,8958	67	3,5854	57	3,3218	48	3,0952	42	2,8983	36	2,7258	32	2,5734	29	2,4378	25	2,3165	23
40	4,2583	81	3,8891	68	3,5797	56	3,3170	49	3,0910	42	2,8947	37	2,7226	32	2,5705	28	2,4353	26	2,3142	23
42	4,2502	81	3,8823	67	3,5741	57	3,3121	48	3,0868	42	2,8910	36	2,7194	33	2,5677	29	2,4327	25	2,3119	22
44	4,2421	80	3,8756	67	3,5684	56	3,3073	49	3,0826	42	2,8874	37	2,7161	32	2,5648	28	2,4302	26	2,3097	23
46	4,2341	80	3,8689	66	3,5628	56	3,3024	48	3,0784	41	2,8837	36	2,7129	32	2,5620	29	2,4276	25	2,3074	23
48	4,2261	80	3,8623	66	3,5572	56	3,2976	48	3,0743	42	2,8801	36	2,7097	32	2,5591	28	2,4251	25	2,3051	23
50	4,2181	79	3,8857	66	3,5516	56	3,2928	47	3,0701	41	2,8765	37	2,7065	32	2,5563	28	2,4226	25	2,3028	22
52	4,2102	79	3,8491	66	3,5460	56	3,2881	48	3,0660	41	2,8728	36	2,7033	31	2,5535	29	2,4201	26	2,3006	23
54	4,2023	78	3,8425	66	3,5404	55	3,2833	47	3,0619	42	2,8692	36	2,7002	32	2,5506	28	2,4175	25	2,2983	23
56	4,1946	79	3,8359	65	3,5349	56	3,2786	48	3,0577	41	2,8656	36	2,6970	32	2,5478	28	2,4150	25	2,2960	22
58	4,1868	78	3,8294	65	3,5293	55	3,2738	47	3,0536	40	2,8620	35	2,6938	31	2,5450	28	2,4125	25	2,2938	23
60	4,1788	78	3,8229	65	3,5238	55	3,2691	47	3,0496	41	2,8585	36	2,6907	32	2,5422	27	2,4100	25	2,2915	22
62	4,1710	77	3,8164	65	3,5183	55	3,2644	47	3,0455	41	2,8549	36	2,6875	31	2,5395	28	2,4075	25	2,2893	22
64	4,1633	77	3,8099	65	3,5128	54	6,2597	47	3,0414	41	2,8513	35	2,6844	32	2,5367	28	2,4050	25	2,2871	23
66	4,1556	77	3,8036	65	3,5074	55	3,2550	47	3,0373	40	2,8478	36	2,6812	31	2,5339	28	2,4025	24	2,2848	22
68	4,1479	77	3,7971	64	3,5019	54	3,2503	46	3,0333	40	2,8442	35	2,6781	31	2,5311	28	2,4001	25	2,2826	22
70	4,1402	76	3,7907	64	3,4965	54	3,2457	47	3,0293	41	2,8407	35	2,6750	31	2,5283	27	2,3976	25	2,2804	23
72	4,1326	76	3,7843	64	3,4911	54	3,2410	46	3,0252	40	2,8372	35	2,6719	31	2,5256	28	2,3951	24	2,2781	22
74	4,1250	76	3,7779	63	3,4857	54	3,2364	46	3,0212	40	2,8337	35	2,6688	31	2,5228	27	2,3927	25	2,2759	22
76	4,1174	75	3,7716	63	3,4803	53	3,2318	46	3,0172	40	2,8302	35	2,6657	31	2,5201	28	2,3902	25	2,2737	22
78	4,1099	76	3,7653	63	3,4750	53	3,2272	46	3,0132	40	2,8267	35	2,6626	30	2,5173	27	2,3877	24	2,2715	22
80	4,1023	75	3,7590	63	3,4697	54	3,2226	46	3,0092	39	2,8232	35	2,6596	31	2,5146	27	2,3853	25	2,2693	22
82	4,0948	74	3,7527	62	3,4643	53	3,2180	45	3,0053	40	2,8197	35	2,6565	31	2,5119	28	2,3828	24	2,2671	22
84	4,0874	75	3,7465	63	3,4590	52	3,2135	46	3,0013	39	2,8162	35	2,6534	30	2,5091	27	2,3804	24	2,2649	22
86	4,0799	74	3,7402	62	3,4538	53	3,2089	45	2,9974	40	2,8128	35	2,6504	31	2,5064	27	2,3780	24	2,2627	22
88	4,0725	74	3,7340	61	3,4485	53	3,2044	45	2,9934	39	2,8073	34	2,6473	30	2,5037	27	2,3756	25	2,2605	21
90	4,0851	73	3,7279	62	3,4432	52	3,1999	45	2,9895	39	2,8059	35	2,6443	31	2,5010	27	2,3731	24	2,2584	22
92	4,0578	74	3,7217	62	3,4380	53	3,1954	45	2,9856	39	2,8024	34	2,6412	30	2,4983	27	2,3707	24	2,2562	22
94	4,0504	73	3,7155	61	3,4327	52	3,1909	45	2,9817	39	2,7990	34	2,6382	30	2,4956	27	2,3683	24	2,2540	22
96	4,0431	72	3,7094	61	3,4275	51	3,1864	45	2,9778	39	2,7956	34	2,6352	30	2,4929	27	2,3659	24	2,2518	21
98	4,0359	73	3,7033	61	3,4224	52	3,1819	44	2,9734	39	2,7922	34	2,6322	30	2,4902	26	2,3635	24	2,2497	22
100	4,0286		3,6972		3,4172		3,1775		2,9700		2,7888		2,6292		2,4876		2,3611		2,2475	

υ	20		21		22		23		24		25		26		27		28		29	
00	2,2475	21	2,1450	20	2,0520	18	1,9673	16	1,8899	15	1,8189	14	1,7535	12	1,6932	12	1,6374	11	1,5856	10
02	2,2454	22	2,1430	19	2,0508	17	1,9657	16	1,8884	14	1,8175	13	1,7523	13	1,6920	11	1,6363	11	1,5846	10
04	2,2432	21	2,1411	19	2,0485	18	1,9641	16	1,8870	15	1,8162	14	1,7510	12	1,6909	12	1,6352	10	1,5836	10
06	2,2411	22	2,1392	20	2,0467	18	1,9625	16	1,8855	15	1,8148	13	1,7498	13	1,6897	11	1,6342	11	1,5826	10
08	2,2389	21	2,1372	19	2,0449	17	1,9609	16	1,8840	15	1,8135	14	1,7485	12	1,6886	12	1,6331	11	1,5816	10
10	2,2368	21	2,1353	19	2,0432	18	1,9593	16	1,8825	14	1,8121	13	1,7473	13	1,6874	11	1,6320	11	1,5806	10
12	2,2347	22	2,1334	20	2,0414	17	1,9577	16	1,8811	15	1,8108	14	1,7460	12	1,6863	12	1,6309	10	1,5796	10
14	2,2325	21	2,1314	19	2,0397	18	1,9561	16	1,8796	15	1,8094	13	1,7448	12	1,6851	11	1,6299	11	1,5786	10
16	2,2304	21	2,1295	19	2,0379	17	1,9545	16	1,8781	14	1,8081	14	1,7436	13	1,6840	12	1,6288	10	1,5776	10
18	2,2283	21	2,1276	19	2,0362	17	1,9529	16	1,8767	15	1,8067	13	1,7423	12	1,6828	11	1,6278	11	1,5766	10
20	2,2262	21	2,1257	19	2,0345	18	1,9513	16	1,8752	14	1,8054	14	1,7411	13	1,6817	11	1,6267	11	1,5756	9
22	2,2241	21	2,1238	19	2,0327	17	1,9497	16	1,8738	15	1,8040	13	1,7398	12	1,3806	12	1,6256	10	1,5747	10
24	2,2220	21	2,1219	19	2,0310	17	1,9481	16	1,8723	14	1,8027	13	1,7386	12	1,6794	11	1,6246	11	1,5737	10
26	2,2199	20	2,1200	19	2,0293	18	1,9465	15	1,8709	15	1,8014	14	1,7374	12	1,6783	12	1,6235	10	1,5727	10
28	2,2179	21	2,1181	19	2,0275	17	1,9450	16	1,8694	14	1,8000	13	1,7362	13	1,8771	11	1,6225	11	1,5717	10
30	2,2158	21	2,1162	19	2,0258	17	1,9434	16	1,8680	15	1,7987	13	1,7349	12	1,6760	11	1,6214	10	1,5707	9
32	2,2137	21	2,1143	19	2,0241	18	1,9418	16	1,8665	14	1,7974	13	1,7337	12	1,6749	12	1,6204	11	1,5698	10
34	2,2116	21	2,1124	19	2,0223	17	1,9402	15	1,8651	14	1,7961	14	1,7325	12	1,6737	11	1,6193	10	1,5688	10
36	2,2095	21	2,1105	19	2,0206	17	1,9387	16	1,8637	15	1,7947	13	1,7313	13	1,6726	11	1,6183	11	1,5678	9
38	2,2074	20	2,1086	19	2,0189	17	1,9371	16	1,8622	14	1,7934	13	1,7300	12	1,6715	11	1,6172	10	1,5669	10
40	2,2054	21	2,1067	18	2,0172	17	1,9355	15	1,8608	14	1,7921	13	1,7288	12	1,6704	12	1,6162	11	1,5659	10
42	2,2083	20	2,1049	19	2,0155	17	1,9340	16	1,8594	15	1,7908	13	1,7276	12	1,6698	11	1,6151	10	1,5649	10
44	2,2013	21	2,1030	19	2,0138	17	1,9324	15	1,8579	14	1,7895	13	1,7264	12	1,6681	11	1,6141	10	1,5640	9
46	2,1992	21	2,1011	18	2,0121	17	1,9309	16	1,8565	14	1,7882	13	1,7252	12	1,6670	11	1,6131	11	1,5630	10
48	2,1971	21	2,0993	19	2,0104	17	1,9293	15	1,8554	14	1,7869	14	1,7240	12	1,6659	12	1,6120	10	1,5620	10
50	2,1950	21	2,0974	19	2,0087	17	1,9278	16	1,8537	15	1,7855	13	1,7228	12	1,6647	11	1,6110	10	1,5610	9
52	2,1929	20	2,0955	18	2,0070	17	1,9262	15	1,8522	14	1,7842	13	1,7216	12	1,6636	11	1,6100	11	1,5601	10
54	2,1909	20	2,0937	19	2,0053	17	1,9247	16	1,8508	14	1,7829	13	1,7204	12	1,6625	11	1,6089	10	1,5591	9
56	2,1889	21	2,0918	18	2,0036	16	1,9231	15	1,8494	14	1,7816	13	1,7192	12	1,6614	11	1,6079	10	1,5588	10
58	2,1868	20	2,0900	19	2,0020	17	1,9216	15	1,8480	14	1,7803	13	1,7180	12	1,6603	11	1,6069	11	1,5572	9
60	2,1848	20	2,0881	18	2,0003	17	1,9201	16	1,8466	14	1,7790	13	1,7168	12	1,6592	11	1,6058	10	1,5563	10
62	2,1828	21	2,0863	18	1,9986	17	1,9185	15	1,8452	14	1,7777	13	1,7156	12	1,6581	11	1,6048	10	1,5553	10
64	2,1807	20	2,0845	19	1,9969	16	1,9170	15	1,8438	14	1,7764	12	1,7144	12	1,6570	11	1,6038	11	1,5543	9
66	2,1787	20	2,0826	18	1,9953	17	1,9155	15	1,8424	14	1,7764	13	1,7132	12	1,6559	11	1,6027	10	1,5534	10
68	2,1767	20	2,0808	18	1,9936	17	1,9140	16	1,8410	14	1,7752	13	1,7120	11	1,6548	11	1,6017	10	1,5524	9
70	2,1747	20	2,0790	18	1,9919	16	1,9124	15	1,8396	14	1,7726	13	1,7108	12	1,6537	11	1,6007	10	1,5515	10
72	2,1727	20	2,0772	19	1,9903	17	1,9109	15	1,8382	14	1,7713	13	1,7096	12	1,6526	11	1,5997	10	1,5505	9
74	2,1707	20	2,0753	18	1,9886	16	1,9094	15	1,8368	14	1,7700	13	1,7084	11	1,6515	11	1,5987	10	1,5496	10
76	2,1687	20	2,0735	18	1,9870	17	1,9079	15	1,8354	14	1,7687	12	1,7073	12	1,6504	11	1,5977	11	1,5486	9
78	2,1667	20	2,0717	18	1,9853	16	1,9064	15	1,8340	14	1,7675	13	1,7061	12	1,6493	11	1,5966	10	1,5477	9
80	2,1647	20	2,0699	18	1,9837	17	1,9049	15	1,8326	14	1,7662	13	1,7049	12	1,6482	11	1,5956	10	1,5468	10
82	2,1627	20	2,0681	18	1,9820	16	1,9034	15	1,8312	13	1,7649	13	1,7037	12	1,6471	11	1,5946	10	1,5458	9
84	2,1607	20	2,0663	18	1,9804	17	1,9019	15	1,8299	13	1,7636	12	1,7025	11	1,6460	11	1,5936	10	1,5449	10
86	2,1587	19	2,0645	18	1,9787	16	1,9004	15	1,8285	14	1,7624	13	1,7014	12	1,6449	11	1,5926	10	1,5439	9
88	2,1568	20	2,0627	18	1,9771	16	1,8989	15	1,8271	14	1,7611	13	1,7002	12	1,6438	10	1,5916	10	1,5430	9
90	2,1548	20	2,0609	18	1,9755	17	1,8974	15	1,8257	13	1,7598	12	1,6990	11	1,6428	11	1,5906	10	1,5421	10
92	2,1528	19	2,0591	17	1,9738	16	1,8959	15	1,8244	14	1,7586	13	1,6979	12	1,6417	11	1,5896	10	1,5411	9
94	2,1509	20	2,0574	18	1,9722	16	1,8944	15	1,8230	14	1,7573	12	1,6967	12	1,6406	11	1,8586	10	1,5402	9
96	2,1489	19	2,0556	18	1,9706	16	1,8929	15	1,8216	14	1,7561	13	1,6955	11	1,6395	11	1,5876	10	1,5393	10
98	2,1470	20	2,0538	18	1,9690	17	1,8914	15	1,8202	13	1,7548	13	1,6944	12	1,6384	10	1,5866	10	1,5383	9
100	2,1450		2,0520		1,9673		1,8899		1,8189		1,7535		1,6932		1,6374		1,5856		1,5374	

υ	30		31		32		33		34		40		41		42		43		44	
00	1,5374	9	1,4925	9	1,4506	8	1,4114	8	1,3747	8	1,1959	5	1,1717	5	1,1488	4	1,1271	4	1,1066	4
02	1,5365	10	1,4916	8	1,4498	8	1,4106	7	1,3739	7	1,1954	5	1,1712	4	1,1484	5	1,1267	4	1,1062	4
04	1,5355	9	1,4908	9	1,4490	8	1,4099	8	1,3732	7	1,1949	5	1,1708	5	1,1479	4	1,1263	4	1,1058	4
06	1,5346	9	1,4899	9	1,4482	8	1,4091	7	1,3725	7	1,1944	5	1,1703	5	1,1475	5	1,1259	5	1,1054	4
08	1,5337	9	1,4890	8	1,4474	8	1,4084	8	1,3718	7	1,1939	5	1,1698	5	1,1470	4	1,1254	4	1,1050	4
10	1,5328	10	1,4882	9	1,4466	8	1,4076	7	1,3711	7	1,1934	5	1,1693	4	1,1466	5	1,1250	4	1,1046	4
12	1,5318	9	1,4873	8	1,4458	8	1,4069	8	1,3704	7	1,1929	5	1,1689	5	1,1461	4	1,1246	4	1,1042	4
14	1,5309	9	1,4865	9	1,4450	9	1,4061	7	1,3697	7	1,1924	5	1,1684	5	1,1457	4	1,1242	4	1,1038	4
16	1,5300	9	1,4856	9	1,4441	8	1,4054	8	1,3690	7	1,1919	5	1,1679	4	1,1453	5	1,1238	5	1,1034	4
18	1,5291	9	1,4847	8	1,4433	8	1,4046	7	1,3683	7	1,1914	5	1,1675	5	1,1448	4	1,1233	4	1,1030	4
20	1,5282	10	1,4839	9	1,4425	8	1,4039	8	1,3676	7	1,1909	5	1,1670	5	1,1444	5	1,1229	4	1,1026	4
22	1,5272	9	1,4830	8	1,4417	8	1,4031	7	1,3669	7	1,1904	4	1,1665	4	1,1439	4	1,1225	4	1,1022	4
24	1,5263	9	1,4822	9	1,4409	8	1,4024	8	1,3662	7	1,1900	5	1,1661	5	1,1435	4	1,1221	4	1,1018	4
26	1,5254	9	1,4813	8	1,4401	7	1,4016	7	1,3665	7	1,1895	5	1,1656	4	1,1431	5	1,1217	4	1,1014	4
28	1,5245	9	1,4805	9	1,4394	8	1,4009	8	1,3648	7	1,1890	5	1,1652	5	1,1426	4	1,1213	5	1,1010	4
30	1,5236	9	1,4796	8	1,4386	8	1,4001	7	1,3641	7	1,1885	5	1,1647	5	1,1422	5	1,1208	4	1,1006	4
32	1,5227	9	1,4788	8	1,4378	8	1,3994	8	1,3634	7	1,1880	5	1,1642	4	1,1417	4	1,1204	4	1,1002	4
34	1,5218	9	1,4780	9	1,4370	8	1,3986	7	1,3627	7	1,1875	5	1,1638	5	1,1413	5	1,1200	4	1,0998	3
36	1,5209	9	1,4771	9	1,4362	8	1,3979	7	1,3620	7	1,1870	5	1,1633	5	1,1408	4	1,1196	4	1,0995	4
38	1,5200	9	1,4762	8	1,4354	8	1,3972	8	1,3613	7	1,1865	5	1,1628	4	1,1404	4	1,1192	4	1,0991	4
40	1,5191	9	1,4754	8	1,4346	8	1,3964	7	1,3606	7	1,1860	4	1,1624	5	1,1400	4	1,1188	4	1,0987	4
42	1,5182	9	1,4746	9	1,4338	8	1,3957	8	1,3599	7	1,1856	5	1,1619	4	1,1396	4	1,1184	5	1,0983	4
44	1,5173	9	1,4737	8	1,4330	8	1,3949	7	1,3592	7	1,1851	5	1,1615	5	1,1392	5	1,1179	4	1,0979	4
46	1,5164	9	1,4729	9	1,4322	7	1,3942	7	1,3585	7	1,1846	5	1,1610	5	1,1387	5	1,1175	4	1,0975	4
48	1,5155	9	1,4720	8	1,4315	8	1,3935	8	1,3578	6	1,1841	5	1,1605	4	1,1382	4	1,1171	4	1,0971	4
50	1,5146	9	1,4712	8	1,4307	8	1,3927	7	1,3572	7	1,1836	5	1,1601	5	1,1378	4	1,1167	4	1,0967	4
52	1,5137	9	1,4704	9	1,4299	8	1,3920	7	1,3565	7	1,1831	5	1,1596	4	1,1374	4	1,1163	4	1,0963	4
54	1,5128	9	1,4695	8	1,4291	8	1,3913	8	1,3558	7	1,1826	4	1,1592	5	1,1370	5	1,1159	4	1,0959	4
56	1,5119	9	1,4687	8	1,4283	8	1,3905	8	1,3551	7	1,1822	5	1,1587	4	1,1365	4	1,1155	4	1,0955	3
58	1,5110	9	1,4679	9	1,4275	7	1,3898	7	1,3544	7	1,1817	5	1,1583	5	1,1361	4	1,1151	4	1,0952	4
60	1,5101	9	1,4670	8	1,4268	8	1,3891	8	1,3537	7	1,1812	5	1,1578	4	1,1357	5	1,1147	4	1,0948	4
62	1,5092	9	1,4662	8	1,4560	8	1,3883	7	1,3530	7	1,1807	5	1,1574	5	1,1352	4	1,1143	4	1,0944	4
64	1,5083	9	1,4654	9	1,4252	8	1,3876	7	1,3523	7	1,1802	4	1,1569	5	1,1348	4	1,1139	5	1,0940	4
66	1,5074	9	1,4645	8	1,4244	7	1,3869	7	1,3517	7	1,1798	5	1,1564	4	1,1344	5	1,1134	4	1,0936	4
68	1,5065	9	1,4637	8	1,4237	8	1,3862	8	1,3510	7	1,1793	5	1,1560	5	1,1339	4	1,1130	4	1,0932	4
70	1,5056	8	1,4629	8	1,4229	8	1,3854	7	1,3503	7	1,1788	5	1,1555	4	1,1335	4	1,1126	4	1,0928	3
72	1,5048	9	1,4621	9	1,4221	8	1,3847	7	1,3496	7	1,1783	4	1,1551	5	1,1331	4	1,1122	4	1,0925	4
74	1,5039	9	1,4612	8	1,4213	7	1,3840	7	1,3489	6	1,1779	5	1,1546	4	1,1327	5	1,1118	4	1,0921	4
76	1,5030	9	1,4604	8	1,4206	8	1,3833	8	1,3483	7	1,1774	5	1,1542	5	1,1322	4	1,1114	4	1,0917	4
78	1,5021	9	1,4596	8	1,4198	8	1,3825	7	1,3476	7	1,1769	5	1,1537	4	1,1318	4	1,1110	4	1,0913	4
80	1,5012	8	1,4588	9	1,4190	7	1,3818	7	1,3469	7	1,1764	5	1,1533	5	1,1314	5	1,1106	4	1,0909	4
82	1,5004	9	1,4579	8	1,4183	8	1,3811	7	1,3462	6	1,1759	4	1,1528	4	1,1309	4	1,1102	4	1,0905	3
84	1,4995	9	1,4571	8	1,4175	8	1,3804	7	1,3456	7	1,1755	5	1,1524	5	1,1305	4	1,1098	4	1,0902	4
86	1,4986	9	1,4563	8	1,4167	7	1,3797	8	1,3449	7	1,1750	5	1,1519	5	1,1301	4	1,1094	4	1,0898	4
88	1,4977	8	1,4555	8	1,4160	8	1,3789	7	1,3442	7	1,1745	5	1,1514	4	1,1297	5	1,1090	4	1,0894	4
90	1,4969	9	1,4547	9	1,4125	8	1,3782	7	1,3435	6	1,1740	4	1,1510	4	1,1292	4	1,1086	4	1,0890	4
92	1,4960	9	1,4538	8	1,4144	7	1,3775	7	1,3429	7	1,1736	5	1,1506	5	1,1288	4	1,1082	4	1,0886	4
94	1,4951	9	1,4530	8	1,4137	8	1,3768	7	1,3422	7	1,1731	5	1,1501	4	1,1284	4	1,1078	4	1,0882	3
96	1,4942	8	1,4522	8	1,4129	7	1,3761	7	1,3415	7	1,1726	4	1,1497	5	1,1280	5	1,1074	4	1,0879	4
98	1,4934	9	1,4514	8	1,4122	8	1,3754	7	1,3408	6	1,1722	5	1,1492	4	1,1275	4	1,1070	4	1,0875	4
100	1,4925		1,4506		1,4114		1,3747		1,3402		1,1717		1,1488		1,1271		1,1066		1,0871	

Приложение 3

«Ключ» минералов по межплоскостным расстояниям.

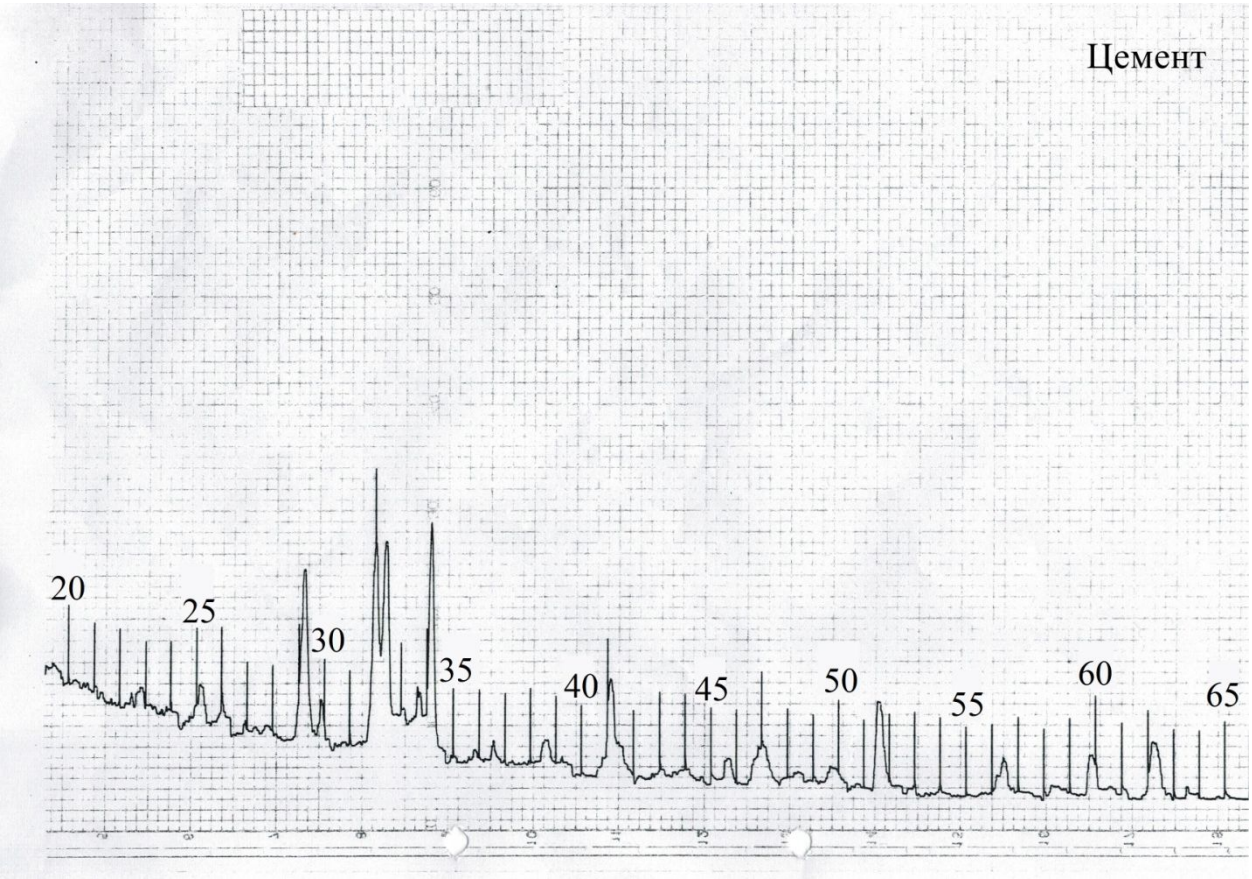
1. Кварц – 4,24; $3,34_{10}$; $2,45_5$; $2,28_5$; $2,23_4$; $2,12_5$; $1,813_9$; $1,66_5$; $1,539_9$.
2. Ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – $4,02_9$; $3,8_8$; $3,18_{10}$; $2,99_7$; $2,92_7$; $2,53_7$; $2,09_7$; $1,82_7$;$1,77_7$.
3. Микроклин - $3,58_4$; $3,46_4$; $3,35_4$; $3,22_{10}$; $2,16_7$; $1,80_8$.
4. Альбит ($NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – $3,21_{10}$; $2,95_6$; $2,55_4$;$2,31_4$; $1,88_5$; $1,82_5$.
5. Олигоклаз - $3,18_{10}$; $2,90_6$; $2,59_4$;$2,52_6$; $2,43_5$; $2,29_5$; $2,10_6$; $1,83_6$.
6. Лабрадор - $3,22_{10}$; $2,53_6$; $2,12_4$;$2,106_5$; $1,824_6$;$1,766_6$; 1,595.
7.Анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – $4,05_{80}$; $3,21_{10}$; $3,2_{10}$; $3,18_{90}$; 2,51; $2,5_6$; $2,13_6$; $1,83_5$; $1,76_5$.
8. Авгит – (моноклинный пироксен $Ca(Mg, Fe^{2+}, Al \cdot Fe^{3+})(Si, Al)_2O_6$) – 2.98; 2,54; 2,52; 2,12; 2,017; 1,619; 1,55; 1,50; $1,42_{100}$; $1,32_{80}$; $1,27_{70}$; $1,07_{100}$.
9. Каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) – $3,57_{10}$; $2,77_4$; $2,559_4$; $2,338_8$; $2,29_6$; $1,99_6$; $1,78_5$; $1,66_7$; $1,48_{10}$.
10. а) Монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$) – $4,45_8$; $2,57_7$; $1,697_5$; $1,6525_5$; $1,495_{10}$.
б) Монтмориллонит – $2,55_8$; $2,47_4$; $1,69_6$; $1,65_6$; $1,49_8$.
11. Магнетит (Fe_3O_4) – 2,97; $2,54_{10}$; $2,098_7$; $1,71_5$; $1,61_5$; 1,485;$1,479_9$.
12. Гематит (Fe_3O_3) – $2,69_{10}$; $2,518_{10}$; 2,51; $2,199_6$; $1,834_{10}$; 1,83; $1,688_{10}$; $1,483_9$.
13. Пирит (FeS) – $2,69_8$; $2,417_8$; $2,206_7$; $1,908_6$; $1,629_{10}$; $1,498_4$; $1,444_6$.
14. Роговая обманка – 2,73; 2,57; 2,19.
15. $CaCO_3$ - 3,03; 1,90; 1,86.
15. Кальцит $CaCO_3$ – $3,03_{10}$; $2,49_5$; $2,09_7$; $1,912_8$; $1,869_9$; $2,28_6$; $3,849_2$; $1,60_6$; $1,52_6$
16. Гидромусковит – $5,02_8$; $4,51_6$; $3,62_8$; $3,34_{10}$; $3,09_8$; $2,89_8$; $2,59_{10}$; $2,47_6$; $2,39_8$; $2,135_8$; $1,994_{10}$; $1,64_8$.
17. Серицит – $3,87_6$; $3,75_8$; $3,44_8$; $3,32_{10}$; $3,22_{10}$; $2,99_8$; $2,85_6$; $2,77_6$; $2,56_{10}$; $2,38_6$; $2,13_6$; $1,99_4$.
18. Мусковит ($K(AlFeO)Si_3Al_2$) - $4,52_7$; $3,50_5$; $3,34_9$; $3,20_4$; $3,095_6$; $2,86_7$; $2,568_{10}$; $2,37_7$; $1,98_8$.
19. Биотит – $3,34_{10}$; $2,63_8$; $2,44_6$.
20. Эпидот – 3,97; $2,82_6$; $2,68_6$; $2,60_6$; $2,40_8$; $2,07_4$.
21. Диапсидоподобная фаза $CaOMgO2SiO_2$ – 3.24_{80}; 3.23; 3.00; 2.99; 2.89; 22.54; 2.52_{10}; 2.51; 2.12_5; 1.74_7; 1.63; 1.62.
23. Шпинели – 2,42; 2,495.
24. Магнетит (Fe_3O_4) – 2,97; 2,53; 1,485.
25. Геденбергит $CaFe(SiO_3)_2$ – 3.23_{80}; 3,01; $2,98_{100}$; $2,94_{70}$.

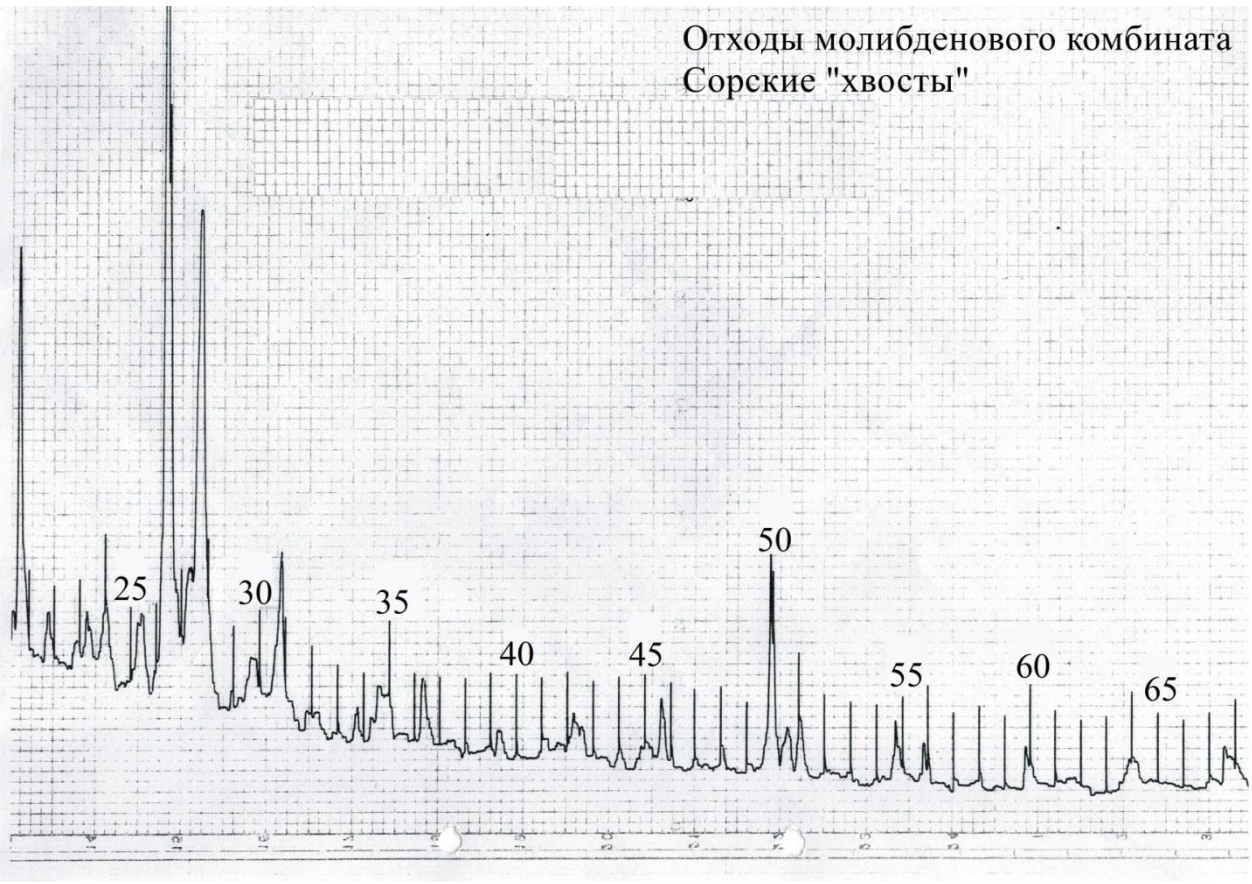
26. Кордиерит 2MgO2 $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$
27. Флюортит CaF_2 – $3{,}148_7$; $1{,}928_{10}$;$1{,}64_7$.
28. Магнезиоферрит MgOFe $_2O_3$ – 2,96; $2{,}52_{100}$; $2{,}09_7$; $2{,}07_9$; $1{,}77_4$; $1{,}71_4$; $1{,}609_8$; $1{,}47_{100}$.
29. Гематит Fe $_2O_3$ – 2,69; 2,51; 1,83; $1{,}69_{80}$.
30. Мелилит CaOAl2O $_3$ 2SiO2 (моноклин, пироксен) - 3,07; 2,85; 1,75.
31. Пироксен (диапсид, геденберит, авгит, эгирин, энстатит, бронзит, гипертит) – $3{,}41_2$; 3,33; 3,22; $3{,}21_6$; $3{,}00_{10}$; 2,98; 2,95; $2{,}938_{10}$; 2,89; 2,55; 2,5196; 2,517; 2,288; 2,224; 2,20;2,19; 2,14; 2,126; 2,12; 2,03; 2,008; 1,824; 1,74; 1,660; 1,627; 1,527; 1,524; 1,499;1,40.
32. Волластонит $CaOSiO_2$ -$3{,}83_{80}$; $3{,}52_{40}$; $3{,}30_8$; 2,988; $2{,}98_{100}$; $2{,}97_{100}$; $2{,}16_6$; $1{,}70_7$; $1{,}594_6$.
33. а) Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – $3{,}41_{75}$; $3{,}38_{100}$; $2{,}518_8$; $2{,}20_{40}$; $2{,}196_9$; $1{,}69_8$; $1{,}52_9$.
б) Муллит – $3{,}38_{10}$; $3{,}35_{10}$; 3,33; $2{,}70_9$; $2{,}69_9$; $2{,}68_8$; $2{,}54_9$; $2{,}28_{10}$; $2{,}20_8$; $2{,}123_8$; $2{,}00_8$; $1{,}88_7$; $1{,}84_7$; $1{,}839_8$; $1{,}52_7$.
34. Геленит 2CaAl2O $_3$SiO2 -$2{,}85_{100}$; $1{,}75_{100}$; $3{,}07_5$.
35. Диопсид CaOMgO2SiO_2 – $3{,}23_{80}$; $2{,}98_{100}$; $2{,}94_{70}$.
36. Гиденбергит CaOFeO2 SiO_2 - $3{,}23_{80}$; $2{,}98_{100}$; $2{,}94_{70}$.
37. Монтичеллит CaOMgOSiO_2 – (d=2,65;1,801; 1,583A^0).
38. Псевдоволластонит CaOSiO_2 – (d=$3{,}23_8$; $2{,}80_6$; 1,98 $_{100}$ A^0).
39. CaO – $2{,}76_4$; $2{,}39_{10}$; $1{,}69_6$; $1{,}44_2$ ~ $2{,}778_{ср}$; $2{,}405_{ос}$; $1{,}701_c$; $1{,}451_{сл}$; $1{,}390_{ос}$.
40. Клиноптилолит – $8{,}88_9$; $7{,}9_5$; $6{,}67_4$; $5{,}25_5$; $5{,}10_6$; $4{,}66_6$; $3{,}96_6$; $3{,}75_5$; $3{,}42_5$; $2{,}94_6$; $2{,}79_4$.
41. C $_2$S (2CaO SiO_2) – 2,87; 2,28; 2,77; 1,98; 2,18.
42. C $_3$S (3CaO SiO_2) – 3,02; 2,178; 1,48; 2,776ос; $2{,}73_c$; 2,602ос; 2,185ос; $1{,}926_{ср}$; $1{,}771_c$.
43. CS (CaO SiO_2) – $3{,}83_9$; $3{,}52_{ср}$; $3{,}31_9$; $2{,}97_{10}$.
44. NaFe (виллиомит) – 2,68; $2{,}32_{10}$; $1{,}64_{10}$; $1{,}34_9$; $1{,}31_2$; $1{,}16_6$; $1{,}04_8$; $0{,}95_7$; 0,82; $0{,}77_5$.
45. Ca SO_4 (Ангидрит) – $3{,}49_{10}$; $2{,}85_8$; $2{,}46_2$; $2{,}32_6$; $2{,}20_6$; $2{,}08_3$; $1{,}99_3$; $1{,}86_7$; $1{,}74_6$; $1{,}64_8$; $1{,}56_3$; $1{,}48_4$; $1{,}39_4$; $1{,}32_5$.
46. KF (фтористый калий) – $3{,}08_7$; $2{,}66_{10}$; $1{,}88_9$; $1{,}60_5$; $1{,}54_8$; $1{,}33_3$; $1{,}19_8$; $1{,}089_6$.
47. Ca $SO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс (двувод.) – $7{,}560_{10}$; $4{,}27_8$; $3{,}79_6$; 3,163; $3{,}059_8$; $2{,}867_7$; $2{,}786_4$; $2{,}679_4$; $2{,}591_4$.

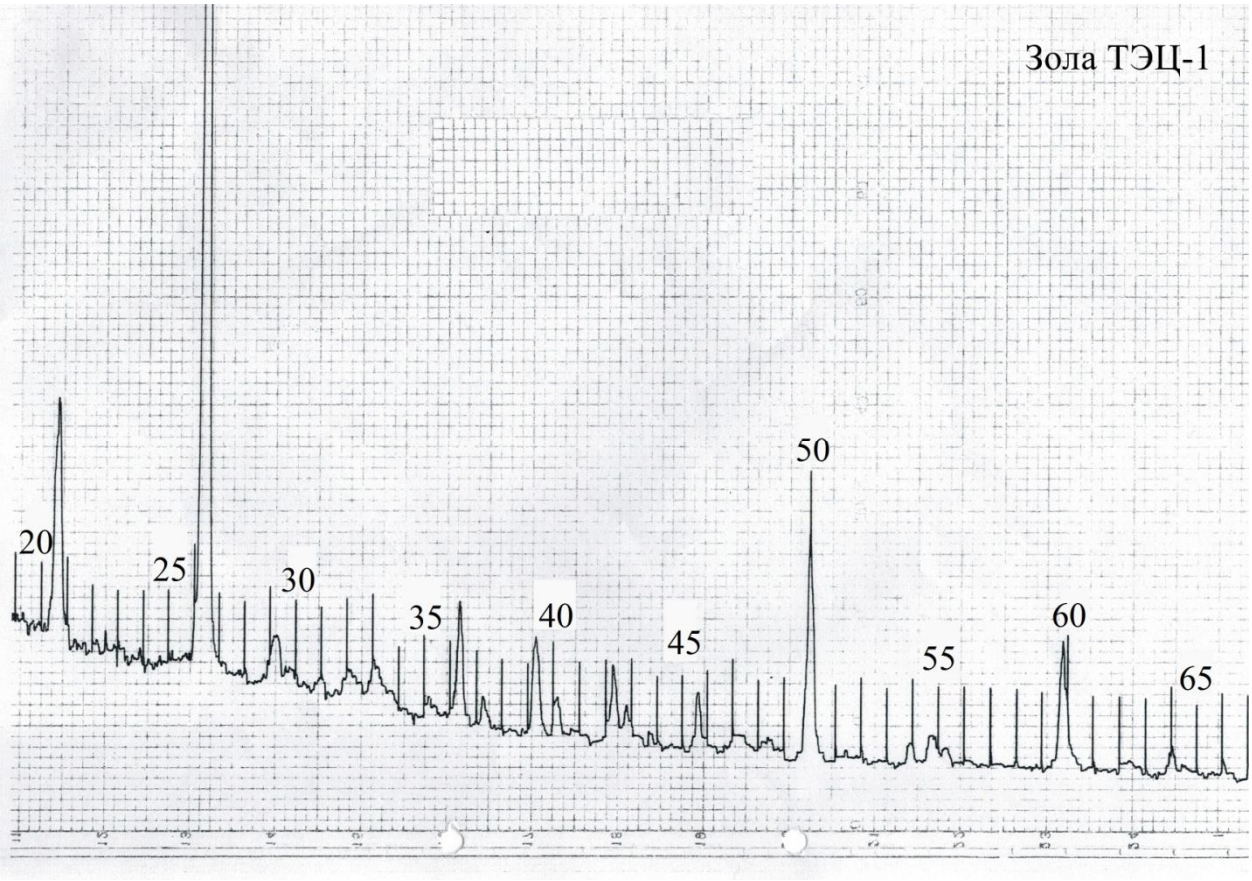
Преимущественные минералы в исследуемом сырье.

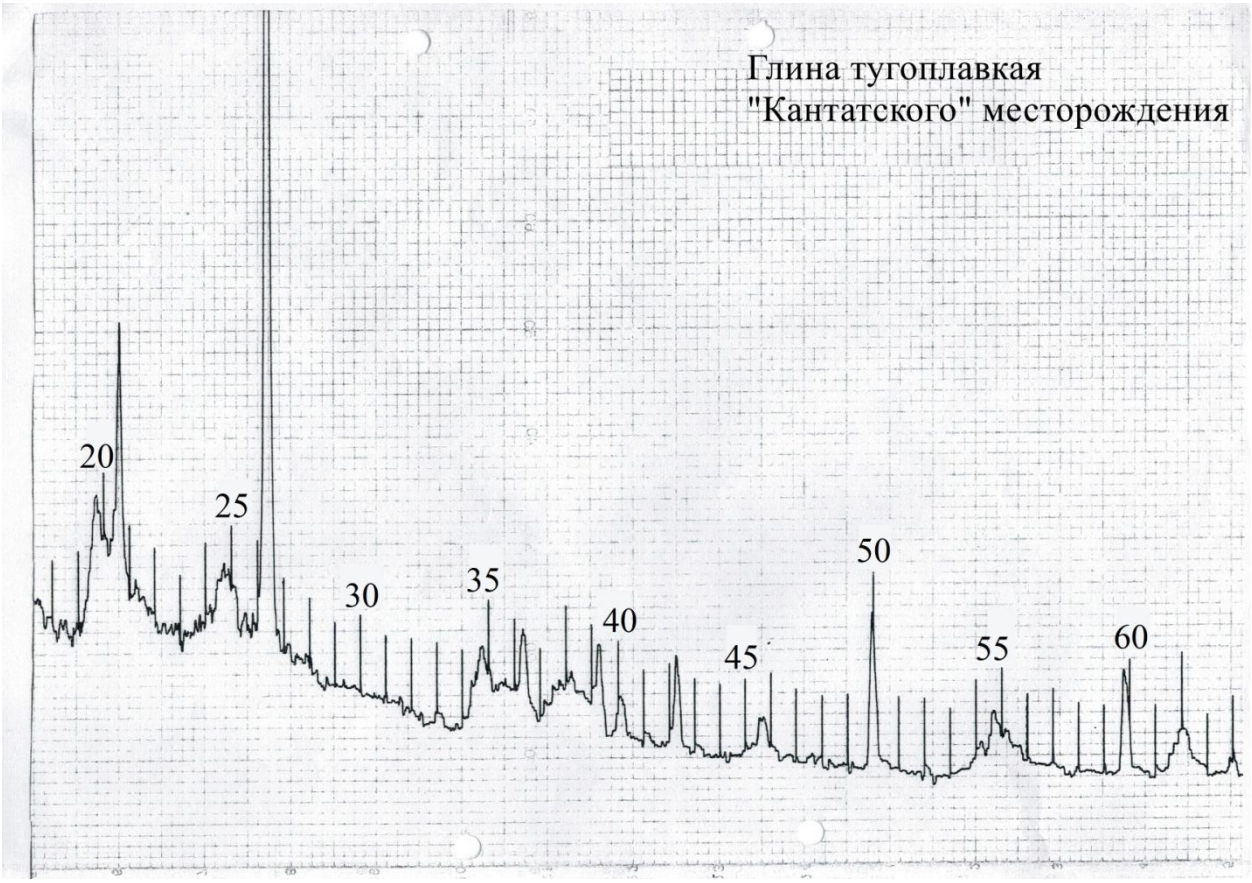
1. Цемент №39-47.
2. Сорские «хвосты» (отходы флотации молибдена),
   Зола ТЭЦ -1, - №1-8, 11-14,29-37
   Зола ТЭЦ-2
3. Глины легкоплавкие, тугоплавкие, огнеупорные
   Цеолит - №9-40
4. Кек белый, кек красный (отходы обогащения цветных металлов) - №11-16, №39-47
5. Кварцевые формовочные земли - №1-7, 11-14, 29-31

Приложение 4




Отходы молибденового комбината
Сорские "хвосты"
25
30
35
40
45
50
55
60
65


Зола ТЭЦ-1
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65


Глина тугоплавкая
"Кантатского" месторождения
20
25
30
35
40
45
50
55
60