

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ
НА ДИФРАКТОМЕТРЕ ARL X'TRA
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНЫХ КОМПЛЕКСОВ
CRYSTALLOGRAPHICA SEARCH-MATCH И SIROQUANT**

Артемов Н.А.

Чижов П.С.



Москва 2009

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общая информация	3
2. Пробоподготовка	5
2.1 Влияние типа пробоподготовки на конечный результат.	5
2.2 Подготовка массивных образцов.	7
2.3 Подготовка суспензий на монокристаллической подложке.	8
3 Регистрация дифрактограмм	9
3.1 Включение и выключение дифрактометра.	9
3.2 Выбор режима съемки.	12
3.3 Установка образца.	15
4 Качественный рентгенофазовый анализ	17
4.1 База данных ICDD PDF-2.	18
4.2 Программный комплекс Crystallographica Search-Match.	19
4.3 Перевод файлов в формат *.CPI.	20
4.4 Проведение автоматического качественного анализа.	21
4.5 Качественный анализ глинистых минералов и микропримесей.	28
5 Количественный рентгенофазовый анализ	32
5.1 Программный комплекс SIROQUANT.	35
5.2 Подготовка новой сессии количественного РФА.	36
5.3 Сложные случаи уточнения в программном комплексе Siroquant.	46
6 Оформление результатов исследования.	50
7 Список литературы	52

1. Общая информация.

Рентгенофазовый анализ является наиболее мощным и современным методом качественного и количественного определения фазового состава минералов. Метод основан на исследовании дифракции рентгеновского излучения на поликристаллических образцах и расшифровке полученных данных – т.н. дифрактограмм. Регистрация дифрактограмм представляет собой исследование углового распределения интенсивности дифрагированного (т.е. когерентно рассеянного на упорядоченных участках кристаллических фаз) излучения. Для дискриминации неупруго рассеянного излучения (флуоресцентного и комптоновского) могут использоваться как вторичные монохроматоры, так и энергодисперсионные детекторы. Т.к. качество данных прямо зависит от интенсивности первичного излучения, регистрация дифрактограмм проводится для наиболее сильных линий в спектре источника - $K\alpha_{1,2}$ линий. В дифрактометре ARL X'tra в качестве источника используется рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.541 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.544 \text{ \AA}$) максимальной мощностью 2200 Вт, а дискриминация неупруго рассеянного излучения осуществляется полупроводниковым энергодисперсионным детектором с охладителем Пельтье (детектором Пельтье) разрешением 250 эВ. Детектор Пельтье дополнительно дискриминирует и $\text{Cu } K\beta$ линию. В дифрактометре X'tra применяется геометрия «на отражение» в варианте θ - θ , т.е. и трубка, и детектор движутся симметрично относительно неподвижного образца. Оптическая схема дифрактометра приведена на Рис. 1.1:

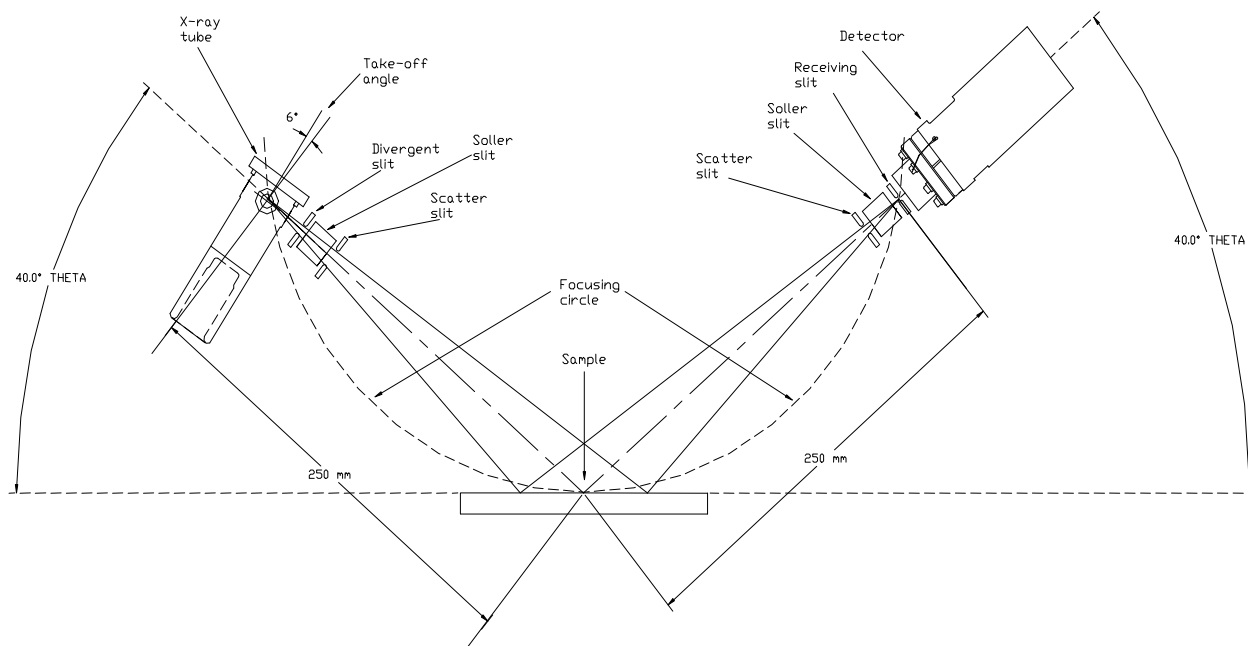


Рис. 1.1. Оптическая схема дифрактометра X'tra.

В п.2 настоящего Руководства описана пробоподготовка образцов к съемке на дифрактометре, а п.3 – порядок регистрации дифрактограмм.

Дифракция излучения на многих кристаллитах приводит к получению комплексной картины, причем каждая из кристаллических фаз порождает свой специфический набор дифракционных максимумов, положение которых связано с т.н. межплоскостным расстоянием d (набор межплоскостных расстояний уникален для каждого соединения и зависит от параметров элементарной ячейки фазы) по закону Брэгга-Вульфа: $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n = 1$ для большинства случаев), где θ - половина угла между первичным и дифрагированным пучками. Сравнение положения максимумов с данными дифракционных стандартов позволяют идентифицировать фазы образца (**Качественный рентгенофазовый анализ, п. 4**), а исследование относительных интенсивностей – оценить массовую долю каждой фазы (**Количественный рентгенофазовый анализ, п. 5**).

Следует отметить, что рентгенофазовый анализ является сложным с точки зрения теоретического обоснования методом, и грамотное его использование требует высокой подготовки специалиста. Для этой цели в п.7 приведен список наиболее современных пособий по порошковой дифрактометрии.

2. Пробоподготовка.

Идеальный образец для порошковой рентгеновской дифракции должен состоять из очень большого количества мелких частиц с беспорядочным распределением кристаллитов для того, чтобы любые вероятности ориентации всех плоскостей Брэгга были одинаковы для любого направления в пространстве.

2.1 Влияние типа пробоподготовки на конечный результат.

Анализ на дифрактометре ARL X'TRA можно проводить по трем типам проб:

- 1.Проба представлена в виде порошка.
- 2.Проба представлена в виде суспензии на основе спирта (C_2H_5OH).
- 3.Проба представлена недезагрегированным образцом.

Для нанесения проб используются различные виды кювет (подложек), показанные на **рис. 2.1**

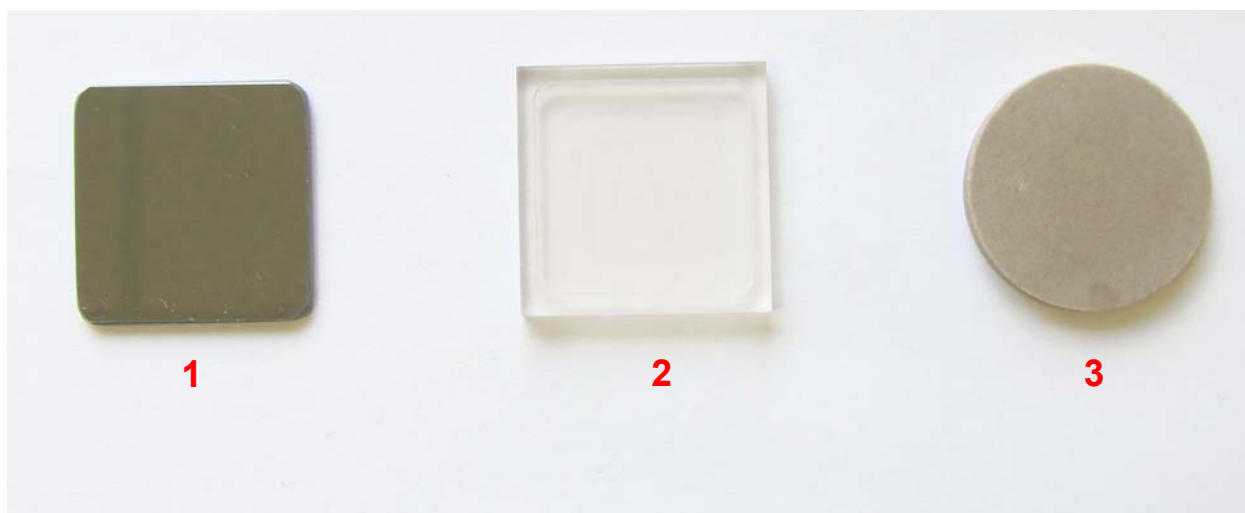


Рисунок 2.1. Подготовленные к съемке пробы.

Где **1** – монокристаллическая подложка из Si, **2** – кювета для порошковой пробы из пластика, а **3** – спил (шлиф) недезагрегированного образца.

Подложки для образцов также называют “стаканами для образцов” или “держателями образцов”. Держатели образцов можно изготовить из аморфного материала типа стекла или твердой пластмассы, или кристаллического материала типа глинозема, нержавеющей стали, кварца или кремния. Некоторые кристаллические подложки вырезаются не по осям, чтобы сделать пренебрежимо малым влияние фонового излучения. Такие подложки называют подложками “с низким фоном” или “нулевым фоном”.

Выбор той или иной подложки для различных типов пород сильно влияет на конечный результат. Так для карбонатов лучше использовать кювету для порошка (серая кривая), а не монокристаллическую подложку. (**Рис. 2.2**)

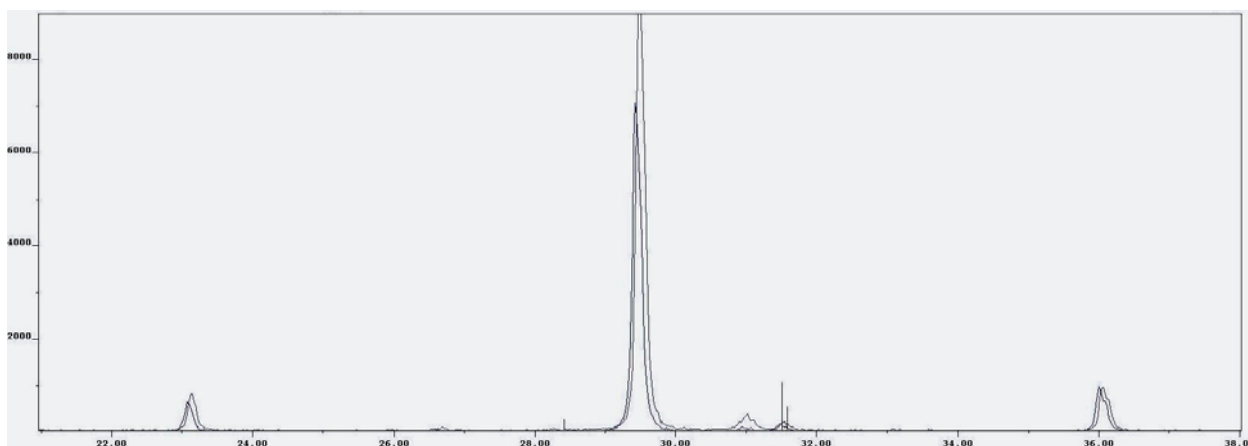


Рисунок 2.2. Сравнение дифрактограмм карбонатных проб (серая кривая – кювета для порошка, синяя кривая – монокристаллическая подложка).

В тоже время для терригенных образцов с глинистым материалом лучше подходит монокристаллическая подложка и проба в виде суспензии. (синяя кривая) (**Рис.2.3**)

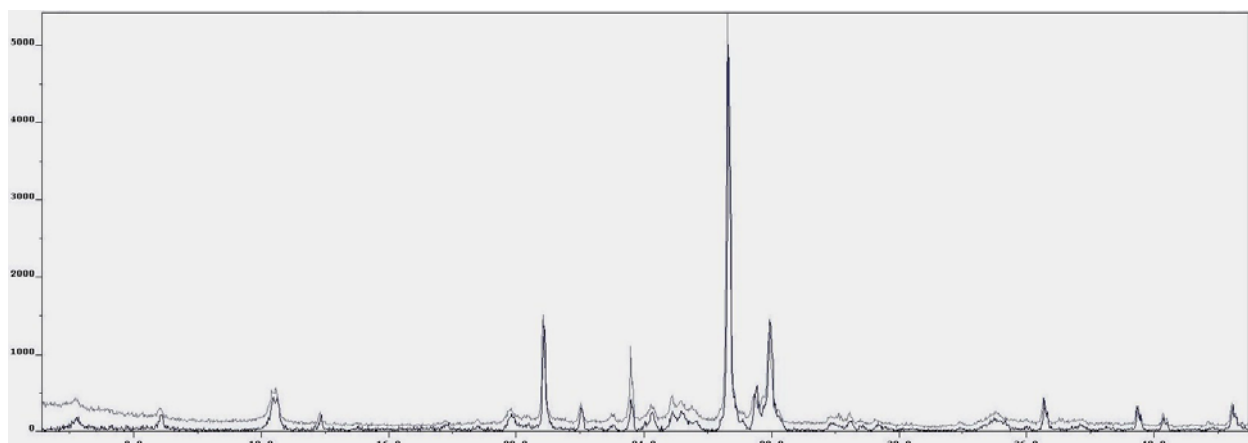


Рисунок 2.3. . Сравнение дифрактограмм терригенных проб (серая кривая – кювета для порошка, синяя кривая – монокристаллическая подложка).

ВАЖНО! Таким образом для карбонатных пород рекомендуется использовать кюветы с порошком (массивные пробы), а для глинистых пород соответственно суспензии на монокристаллической подложке.

Плоскостность поверхности образца особенно критична для неорганических проб, в которых доминирующий вклад в XRD дифрактограмму вносит верхняя 100мк часть образца. Как правило, вертикальное смещение на 25мк дает сдвиг дифракционного пика

на $0.01^\circ 2\theta$. Следовательно, поверхность образца должна быть гладкой в пределах 25 мк и гомогенной для получения наилучшей дифрактограммы, и это возможно, если только частицы меньше 25 мк.

Идеальная проба для порошковой рентгеновской дифракции должна состоять из очень большого количества небольших частиц со случайным распределением кристаллитов. Ниже приводятся требования к подготовке хорошей пробы:

- ◆ Гладкая и плоская поверхность.
- ◆ Гомогенная проба
- ◆ Толщина пробы достаточна для получения нужных результатов (тонкая проба для измерения расстояния d , толстая проба для измерений интенсивности).
- ◆ Беспорядочная ориентация зерен.
- ◆ Достаточное количество зерен для сбора статистики по кристаллитам.

Исходя из вышесказанного, необходимо избегать следующих явлений:

Для порошковых проб:

- ◆ Не выровненные пробы, частично заполненные кюветы
- ◆ Ориентированные порошковые пробы – прессование порошка стеклом

Для твердых проб:

- ◆ Загрязненные пробы
- ◆ Неплоские, шероховатые поверхности (среднее возмущение поверхности более 0.1 мм)

Идеальный размер частиц для рутинного анализа должен быть менее 50 мк, чтобы получить достаточное количество кристаллитов и обеспечить случайную ориентацию.

2.2 Подготовка массивных образцов.

Таким образом готовится образец для рутинного анализа, распознавания или количественного определения фаз. Для этого типа пробоподготовки необходимо измельчить образец в ступке до заданной степени дисперсности. (50 мкм). Для глинистых, и склонных к слипанию образцов измельчение лучше проводить добавляя спирт. Консистенция при этом должна быть как у жидкой глины. Высохнув, проба еще раз измельчается пестиком.

Далее в кювету (**рис. 2.1 – 2**) насыпается порошок выше уровня краев. Затем с помощью предметного стекла излишки порошка срезаются. **ВАЖНО! Не уплотнять пробу**

прижимая стекло к кювете! Это может привести к образованию предпочтительной ориентации кристаллитов! На **рис. 2.4** приведены примеры хорошо (**А**) и плохо (**В**) подготовленных проб.



Рисунок 2.4. Хорошо (А) и плохо (В) подготовленная проба.

2.3 Подготовка суспензий на монокристаллической подложке.

Как говорилось выше этот метод идеален для анализа глинистых образцов. В начале готовится суспензия из хорошо измельченного порошка и этилового спирта. **ВАЖНО! Суспензия должна быть однородной!** Затем суспензия по каплям наносится на монокристаллическую подложку (рис. 2.1 – 1) и **АККУРАТНО** разравнивается или непористым шпателем или дыханием. На **рис. 2.5** приведен пример плохо (**А**) и хорошо (**В**) подготовленных суспензий на монокристаллической подложке.

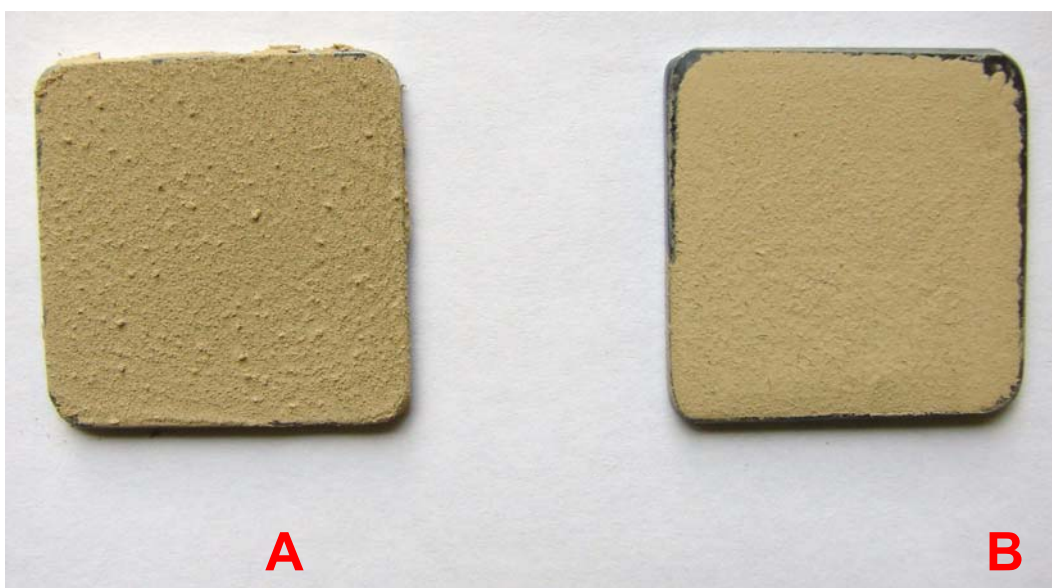


Рисунок 2.5. Плохо (А) и хорошо (В) подготовленная проба.

3. Регистрация дифрактограмм.

Дифрактограммы характеризуются следующими параметрами:

- ◆ Положение пика. Положение пика определяется размером элементарной частицы.
- ◆ Интенсивность пика. Интенсивность пика зависит от природы и положения атомов в элементарной частице. Плоскости, проходящие через области с высокой плотностью электронов, сильнее отражают рентгеновские лучи, плоскости с низкой плотностью электронов обладают более слабым отражением.
- ◆ Форма и ширина пика (полная ширина на половине максимума, FWHM, это ширина линии на полувысоте пика) или полная ширина (ширина прямоугольника, имеющего ту же площадь и высоту, что и профиль наблюдаемой линии).

Форма и ширина пика зависят от условий эксперимента и свойств пробы, например, размера кристаллита.

Дифрактограммы записываются с помощью дифрактометра. Дифрактометр состоит из источника (рентгеновская трубка), одного или нескольких гониометров, в центр которых помещается держатель пробы, детектора и оптики.


Держатель пробы, консоль детектора и приводной механизм составляют гониометр.

Большинство коммерческих порошковых дифрактометров используют парафокусную геометрию Брэгга-Брентано. В этой геометрии расстояние от рентгеновского источника до пробы равно расстоянию от пробы до детектора. Это расстояние соответствует радиусу гониометра, а образец располагается по центру гониометра поверхностью, направленной вдоль оси гониометра.

3.1 Включение и выключение дифрактометра.

Включение дифрактометра:

1. Включить компьютер и подождать до окончания загрузки программы Windows.

2. Нажать зеленую кнопку **Start**  для подачи питания на плату процессора ARL X'TRA и подождать несколько секунд.
3. Запустить программу WinXRD.
4. Выполнить процедуру калибровки "Calibrate" в вкладке **Diffractometer\Goniometer\Options\Calibrate...** (рис. 3.1)

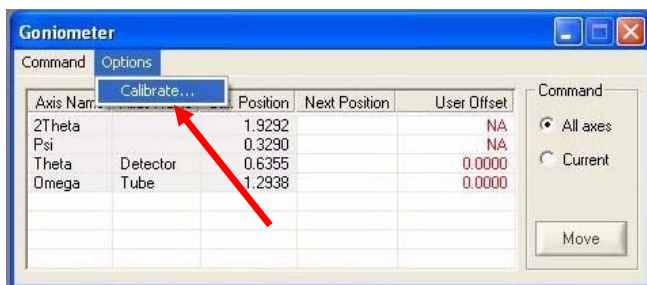


Рисунок 3.1. Окно управления гониометром.

5. Включить систему водяного охлаждения.
6. Запустить Batch Job TUBE START через команду **FILE\OPEN\ C:\ARL X'TRA RESULTS\BATCH JOBS\TUBE START.evt** Дождаться окончания BATCHа.

Прибор готов к работе.

ВАЖНО! Не забудьте переставить тип файла с Raw scan на Batch job (рис.3.2)

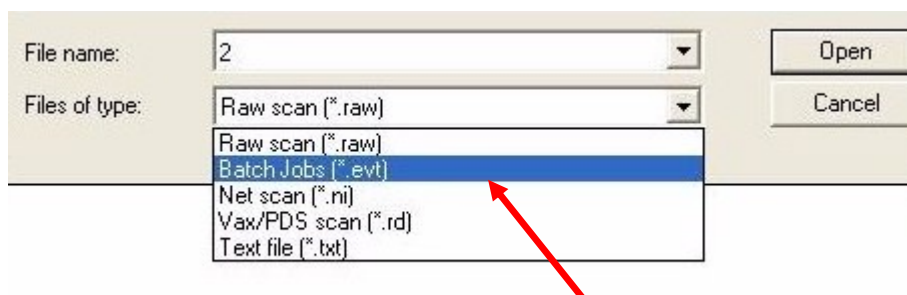


Рисунок 3.2. Выбор пакетных файлов.

Выключение дифрактометра:

1. Отключить источник питания рентгеновской трубки:
 - ♦ В программе WinXRD в меню **Diffractometer** выбрать **Generator**. Откроется диалоговое окно генератора. (рис. 3.3)
 - ♦ Кликнуть на кнопке питания. Индикация ON (вкл.) изменится на OFF (выкл.).

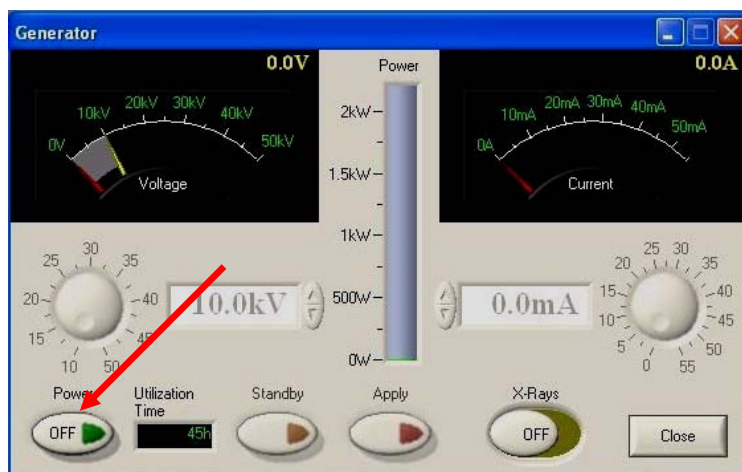


Рисунок 3.3. Окно управления генератором.

Выключатся красная и синяя лампы на корпусе прибора.

2. Отключить систему водяного охлаждения.

3. Закрывать программу WinXRD.

4. Нажать кнопку аварийного отключения  для отключения платы процессора ARL X'TRA.

5. Выключить Windows. ПК автоматически выключится по окончании процедуры отключения.

3.2 Выбор режима съемки.

Создание нового Batch Job начинается с команды **File\New Batch jobs...**

В открывшемся окне выбираем **Data Collection\Scan\Normal** (рис. 3.4)

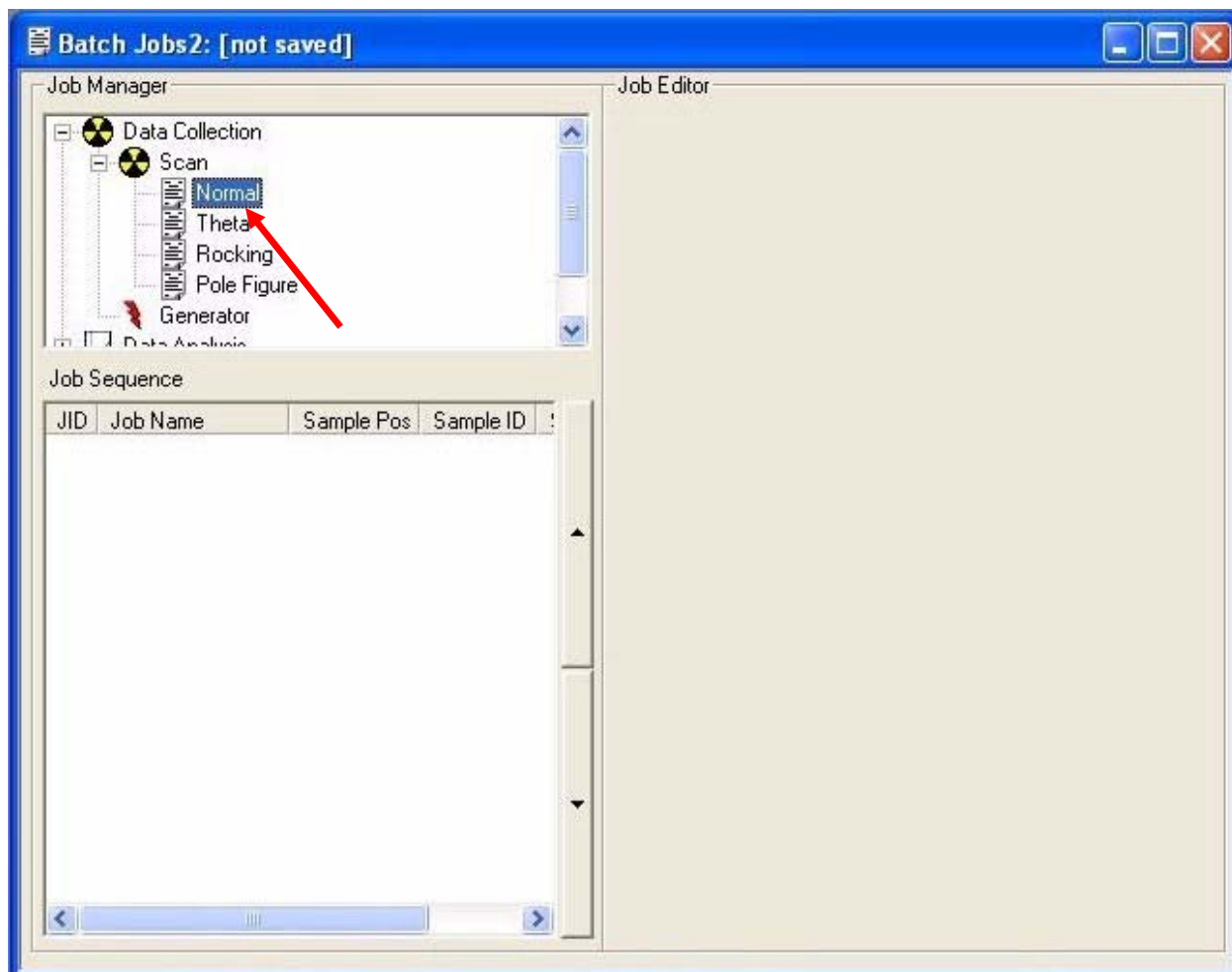


Рисунок 3.4. Окно задания режимов съемки.

После этого откроется новый **Batch-file**. Во вкладке **Summary** (рис. 3.5) убираем галочку **Enable с Automatic file name indexing** (1), затем в **Raw data file path name** открываем **Browse** (2) и называем наш **Batch**.

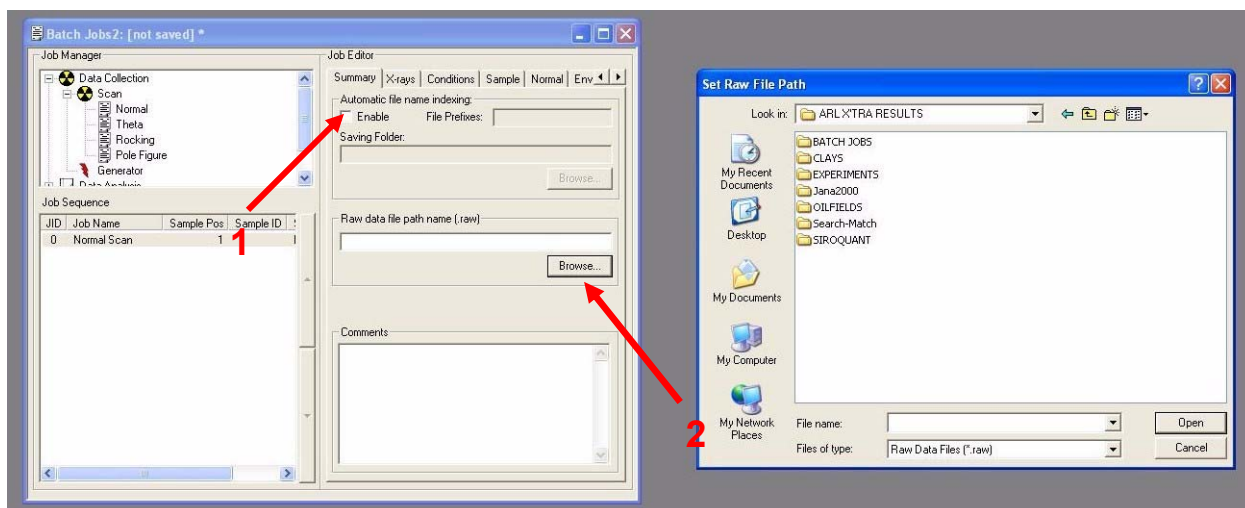


Рисунок 3.5. Выбор пути сохранения файлов.

ВАЖНО!!!

Во вкладке **X-rays** (рис. 3.6) выставляем значения **Voltage (1) = 45 kV** и **Current (2) = 40 mA**.

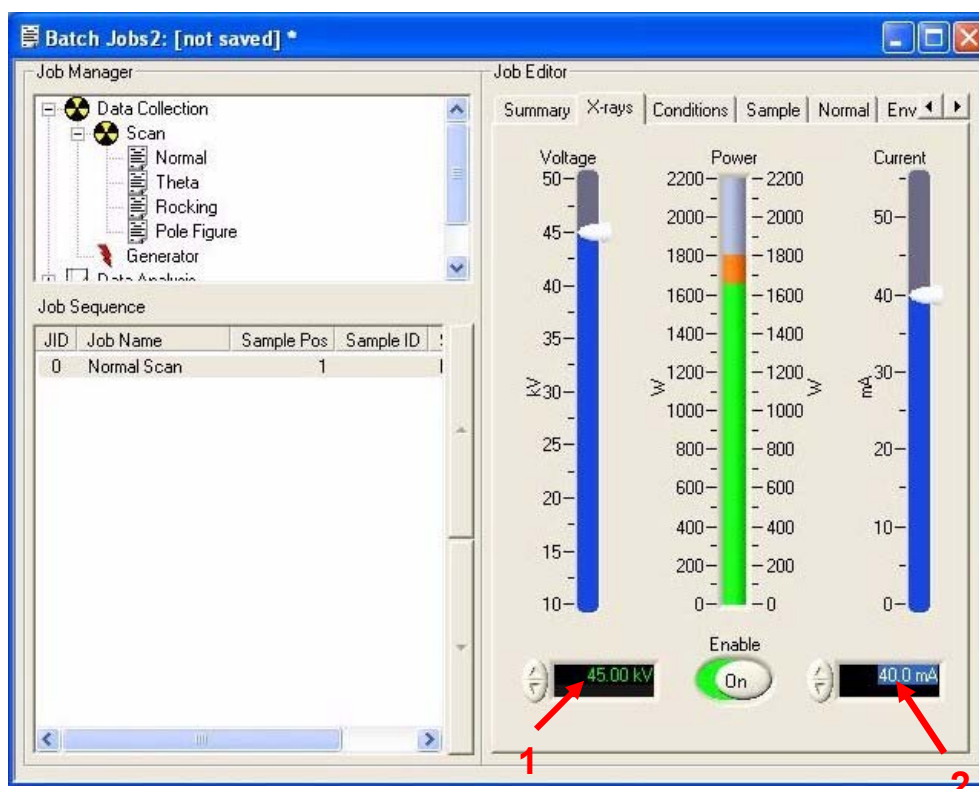


Рисунок 3.6. Выбор режима работы источника.

Во вкладке **Normal** (рис. 3.7) выставляем необходимые нам углы.(1) Выбор углов зависит от типа исследуемой породы. **ВАЖНО! Для карбонатных пород интервал сканирования равен от 10° до 80°, для глин и глинистых пород от 4° до 60°, а для пород с неясной морфологией лучше выставить угол от 5° до 80°.** После того как мы задали углы в пункте **Scan Mode** меняем **Step** на **Continuous** (2), а **Rate** на 2.00 (3). После этого нажимаем **Add**. (4)

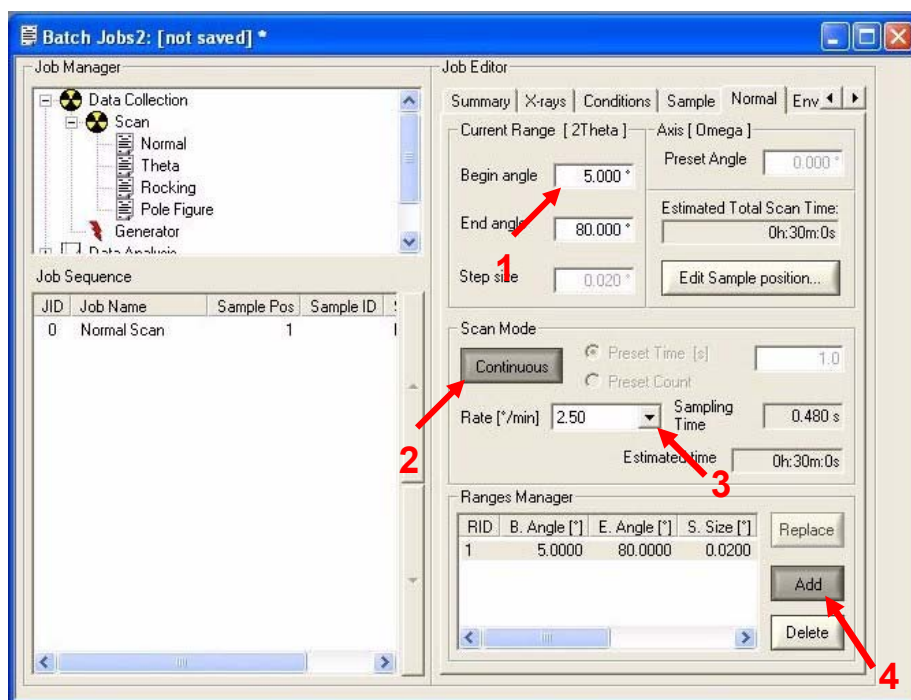


Рисунок 3.7. Выбор параметров сканирования.


После всех этих операций нажимаем кнопку **Start Batch**  и на экране появится окно статуса сканирования. (рис. 3.8) В нем указывается время оставшееся до окончания анализа и также можно открыть рентгенограмму пишущую в реальном времени (1)



Рисунок 3.8. Окно хода анализа.

По окончании анализа раздастся характерный шелчок и появится сообщение:



3.3 Установка образца.

Общий вид рабочей части дифрактометра изображен на **рис. 3.9**

Образец устанавливается в подпружиненный держатель (1)

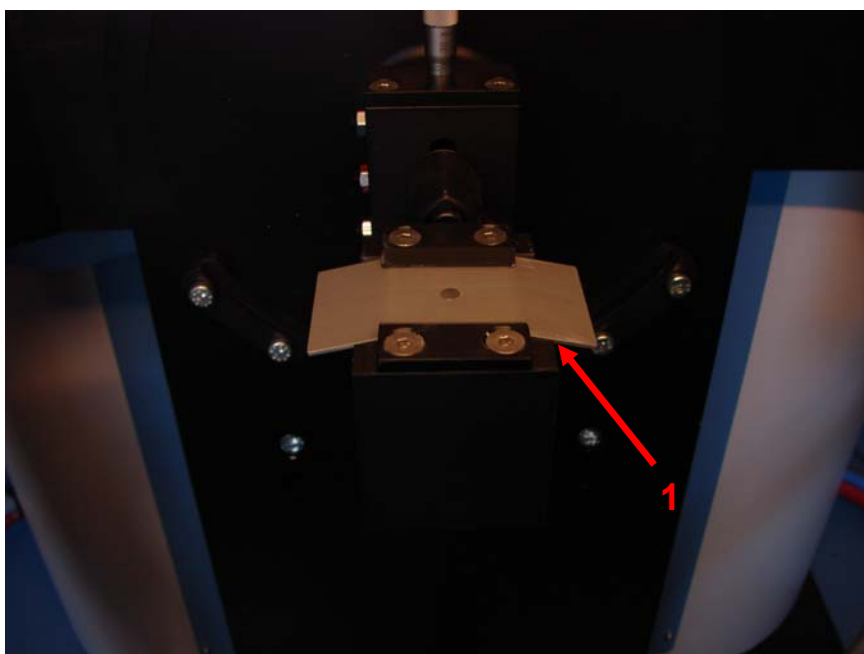


Рисунок 3.9. Держатель образцов дифрактометра X'tra.

Затем **АККУРАТНО** закрываем шторку прибора и нажимаем кнопку Interlock Reset



ВАЖНО! ТОЛЬКО ПОСЛЕ УСТАНОВКИ ОБРАЗЦА И НАЖАТИЯ КНОПКИ INTERLOCK RESET МОЖНО НАЧИНАТЬ АНАЛИЗ! (т.е. нажимать кнопку Start Batch)

Результат съемки должен выглядеть примерно так (Рис. 3.10):

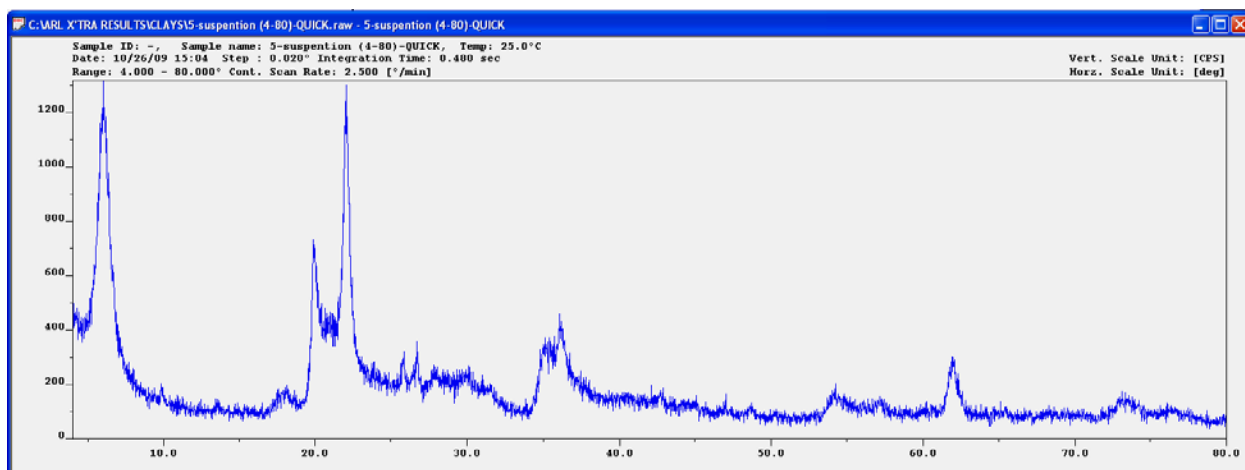


Рис. 3.10. Дифрактограмма образца (глинистая монтмориллонит-содержащая порода)

4. Качественный рентгенофазовый анализ.

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) необходим для детектирования присутствия в смеси тех или иных минералов, без определения их количественного содержания. Теоретические основы качественного рентгенофазового анализа, подробно рассмотренные в [1,2], можно кратко изложить в виде следующих утверждений:

- 1) Каждое кристаллическое соединение обладает некоторой уникальной структурой, характеризующейся симметрией (т.н. группой симметрии – пространственной группой), метрикой элементарной ячейки (величинами параметров a, b, c и углов элементарной ячейки α, β, γ) и распределением атомов в ячейке.
- 2) Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от метрики элементарной ячейки (положения дифракционных максимумов - рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), то каждое соединение характеризуется собственной, уникальной дифрактограммой.
- 3) При регистрации дифрактограммы смесей соединений результат представляет собой наложение дифрактограмм индивидуальных соединений, причем положение рефлексов, относящихся к отдельным фазам, не меняется, а относительная интенсивность зависит от содержания фаз в смеси.
- 4) Сравнивая положение и интенсивности рефлексов на экспериментальной дифрактограмме с дифрактограммами индивидуальных соединений можно определить наличие или отсутствие того или иного минерала в смеси.

Из изложенных выше утверждений непосредственно вытекает порядок проведения качественного рентгенофазового анализа, а именно:

- 1) Определение положения и интенсивности рефлексов на экспериментальной дифрактограмме.
- 2) Сравнение полученного массива рефлексов с дифракционными стандартами – рентгенограммами индивидуальных соединений.
- 3) Определение присутствующих в смеси минералов.

Процесс качественного рентгенофазового анализа в значительной степени облегчается существованием международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – базы данных

PDF-2 (Powder Diffraction File – 2). На управляющем компьютере дифрактометра X'tra установлен выпуск базы 2008 года. Для автоматизации как определения положений и интенсивностей дифракционных максимумов на экспериментальной дифрактограмме, так и для автоматического сопоставления экспериментальных данных и данных о дифракционных стандартах следует применять эффективную и простую в использовании программу Crystallographica Search-Match.

4.1 База данных ICDD PDF-2.

В базе данных ICDD PDF-2, как уже было сказано выше, хранится информация о дифрактограммах индивидуальных соединений. Поскольку подобные данные могут незначительно отличаться для образцов, полученных разными способами (или из разных месторождений), типов дифракционных инструментов и методов пробоподготовки, обычно для одного и того же соединения (минерала) в базе присутствует несколько учетных записей (т.н. карточек). В каждой карточке обязательно присутствуют следующие данные:

- 1) Номер карточки (состоит из трех групп цифр – «ящик», «том», «страница» - например **00-046-1045**).
- 2) Формула соединения (для старых карточек – иногда приближенная) – например, **SiO₂**.
- 3) Систематическое название – например, **Silicon Dioxide**.
- 4) Авторы карточки (и/или ссылка на статью).
- 5) Список рефлексов: межплоскостное расстояние d – относительная интенсивность I (от 0 до 100 или от 0 до 999) – индексы Миллера h,k,l (если дифрактограмма проиндексирована).

Также, в зависимости от качества карточки, в ней могут быть представлены:

- 6) Тривиальное название - например, **Silica**.
- 7) Название минерала (если возможно) – например, **Quartz**.
- 8) Кристаллографическая информация: пространственная группа, параметры элементарной ячейки, Z - число формульных единиц в ячейке, кристаллографическая плотность **D_x** , показатель качества индексирования дифрактограммы **F_{30}** .
- 9) Экспериментальная плотность **D_m** .

10) Цвет соединения.

11) Комментарий авторов (месторождение, метод синтеза, пробоподготовка и т.п.).

Составители PDF-2, основываясь на полноте данных, источнике и т.п., присваивают каждой карточке т.н. «**параметр качества**»:

*** или S - Star** - наилучшее качество

I – Indexed – Среднее качество

O – Obsolete- сомнительные данные


B – Blank (пустое поле качества) – данные скорее неверны

D – Deleted – удаленные карточки

C – Calculated – Дифрактограмма рассчитана по данным о кристаллической структуре соединения.

При качественном фазовом анализе следует рассматривать, в основном, карточки качества ***** и **C**, иногда (если для данной фазы нет других стандартов) – **I**.

4.2 Программный комплекс Crystallographica Search-Match.

Комплекс Crystallographica Search-Match (далее CSM,  Search-Match) служит для автоматического качественного фазового анализа с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для проведения анализа необходимо:

- 1) Конвертировать текстовые файлы с экспериментальными данными в формат Sietronics (*.CPI).
- 2) Запустить программу CSM.
- 3) Загрузить в новую поисковую сессию файл формата *.CPI с экспериментальными данными.
- 4) Вычесть фон в автоматическом режиме
- 5) Определить положение и интенсивности рефлексов в автоматическом режиме
- 6) Запустить поиск по базе данных (при необходимости – с введением ограничений на массив поиска).
- 7) По результатам поиска определить присутствующие в смеси минералы.

- 8) В ручном режиме определить присутствующие в смеси глинистые минералы и микропримеси (при необходимости).

4.3 Перевод файлов в формат *.CPI.

Существующая настройка программного комплекса WinXRD предполагает одновременное сохранение не только файла с экспериментальными данными формата *.RAW (двоичный формат), но и файла с таким же именем текстового формата *.TXT. Так, например, при указанном в Batch File (см. п. 3 настоящего Руководства) имени файла **C:\ARL X'TRA RESULTS\EXPERIMENTS\Sample.raw** после завершения съемки в том же каталоге будет сохранен файл **C:\ARL X'TRA RESULTS\EXPERIMENTS\Sample.txt**. В том случае, если файла с текстовыми данными в каталоге не окажется (например, при аварийном завершении съемки) необходимо экспортировать RAW-файл в текстовый формат следующим образом:

- 1) Открыть в WinXRD необходимый RAW-файл.
- 2) В меню File выбрать команду Export.

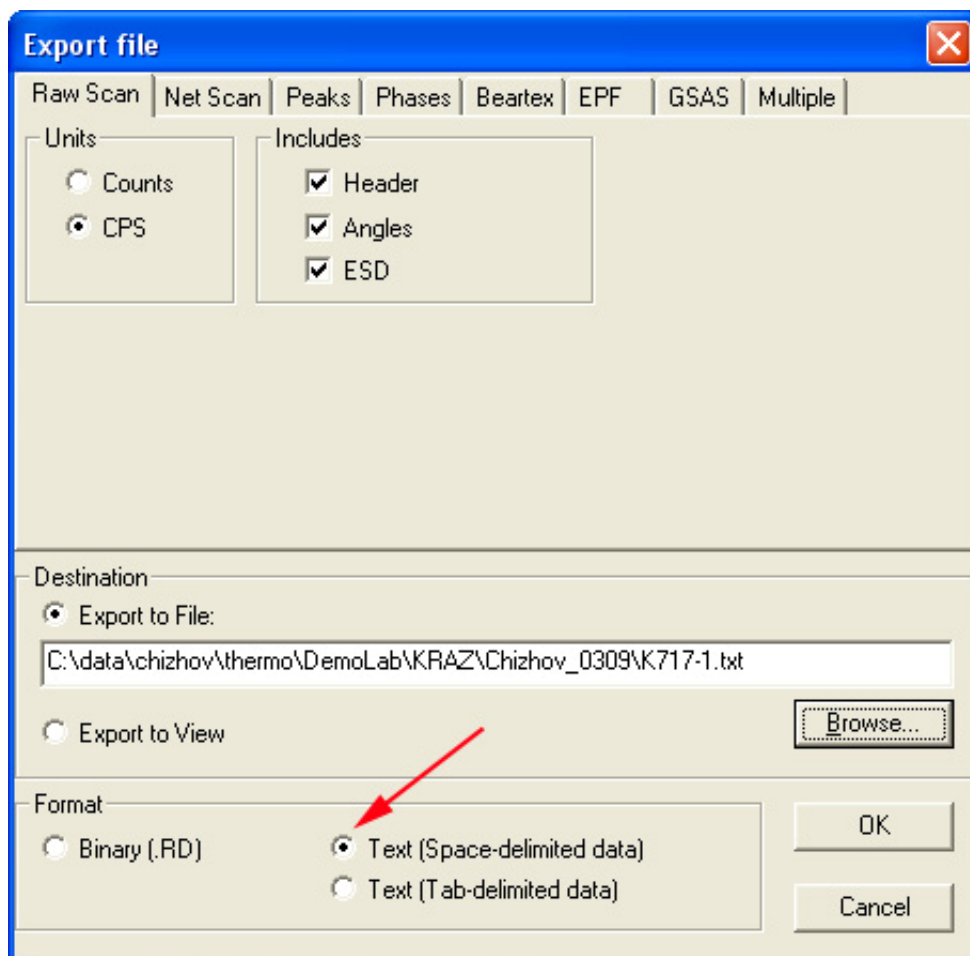



Рис. 4.1. Окно экспорта дифрактограмм программы WinXRD.

- 3) В появившемся окне выбрать вкладку «Raw Scan» и указать формат вывода “Text (Space-delimited data)” (отмечен стрелкой на Рис. 4.1):
- 4) Выбрать кнопкой «Browse» требуемый каталог и имя файла (рекомендуется сохранять текстовый файл в том же каталоге и тем же именем, что и RAW файл).

Текстовые файлы переводятся в формат *.CPI специальной программой-конвертером

 (Converter). Запустить эту программу можно ярлыком на рабочем столе или из панели быстрого запуска, а затем необходимо выполнить следующую последовательность действий:

- 1) Кнопкой «Browse...» (Отмечена красной стрелкой на Рис. 4.2) откройте диалог выбора файла и выберите необходимый текстовый файл.

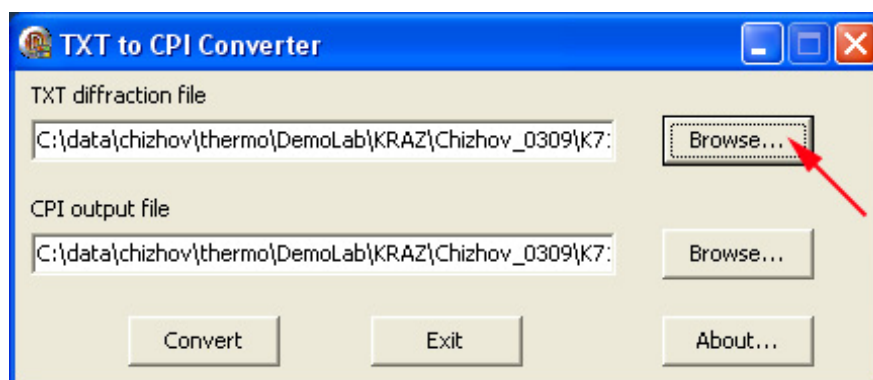


Рис. 4.2. Окно конвертера файлов.

- 2) В нижней строке (**CPI output file**) автоматически возникнет имя файла, совпадающее с таковым для текстового файла, но с расширением *.CPI. Если файл *.CPI требуется сохранить в другой каталог, то соответствующей кнопкой «Browse...» можно выбрать требуемый каталог/файл.
- 3) Нажмите кнопку «Convert». Файл формата *.CPI будет сохранен по указанному адресу. Если программа сообщает о неверном формате файла (сообщение «Input file format is not correct» - проверьте, верное ли имя исходного текстового файла вы указали).

4.3. Проведение автоматического качественного анализа.

Запустите программу «Crystallographica Search-Match» ярлыком на рабочем столе



Search-Match

или из панели быстрого запуска. Если используется *trial*-версия CSM –

необходимо щелкнуть на ссылке «Continue» на появляющейся картинке (отмечена стрелкой на Рис. 4.3).



Рис. 4.3. Окно запуска trial-версии программы CSM.

При запуске программы новая сессия качественного фазового анализа будет создана автоматически (Рис. 4.4). Если необходимо создать новую сессию без перезапуска программы – нажмите на кнопку «New» (№1 на Рис. 4.4).

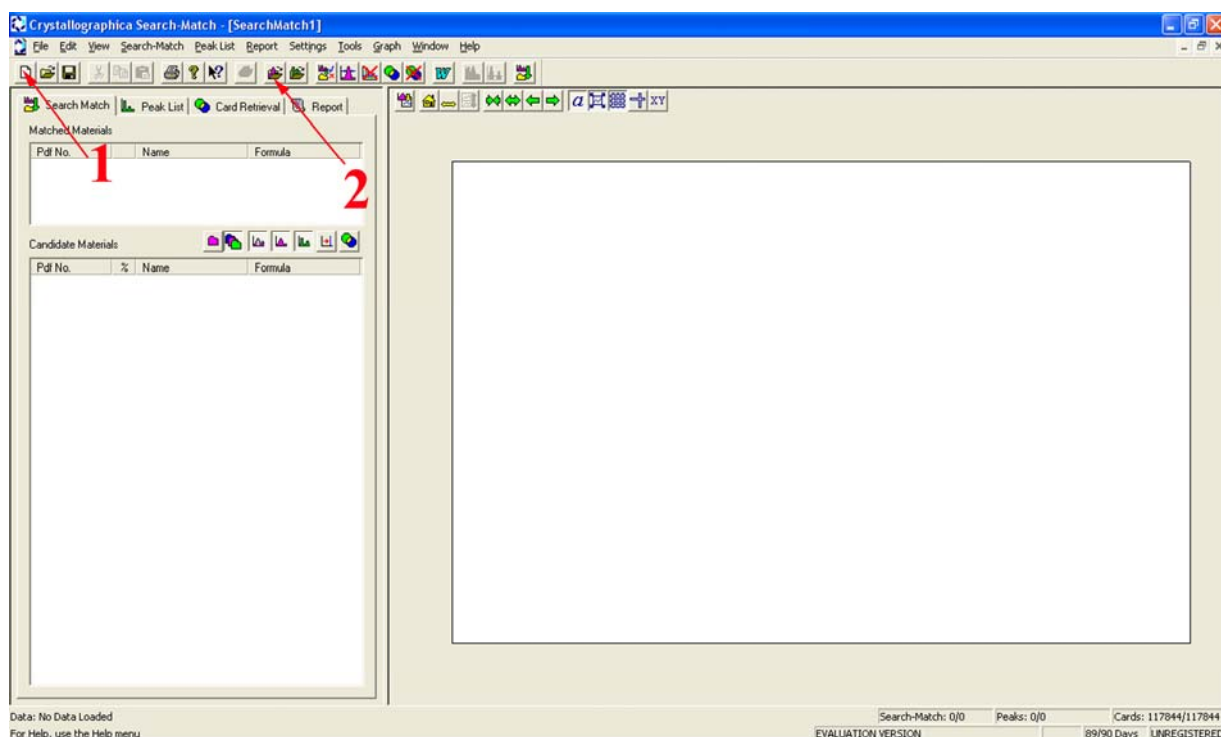


Рис. 4.4. Новая сессия качественного анализа в программе CSM.

Для выполнения автоматического качественного фазового анализа необходимо выполнить следующие действия:

- 1) Загрузите экспериментальную дифрактограмму в формате *.CPI. Для этого нажмите на кнопку «*Read Profile*» (отмечена №2 на Рис. 4.4), при необходимости укажите в диалоге нужное разрешение (**CPI files (*.CPI)**) и выберите нужный файл.
- 2) Теперь необходимо вычесть из экспериментальной дифрактограммы фон (нажмите кнопку «*Subtract Background*» (№1 на Рис. 4.5).

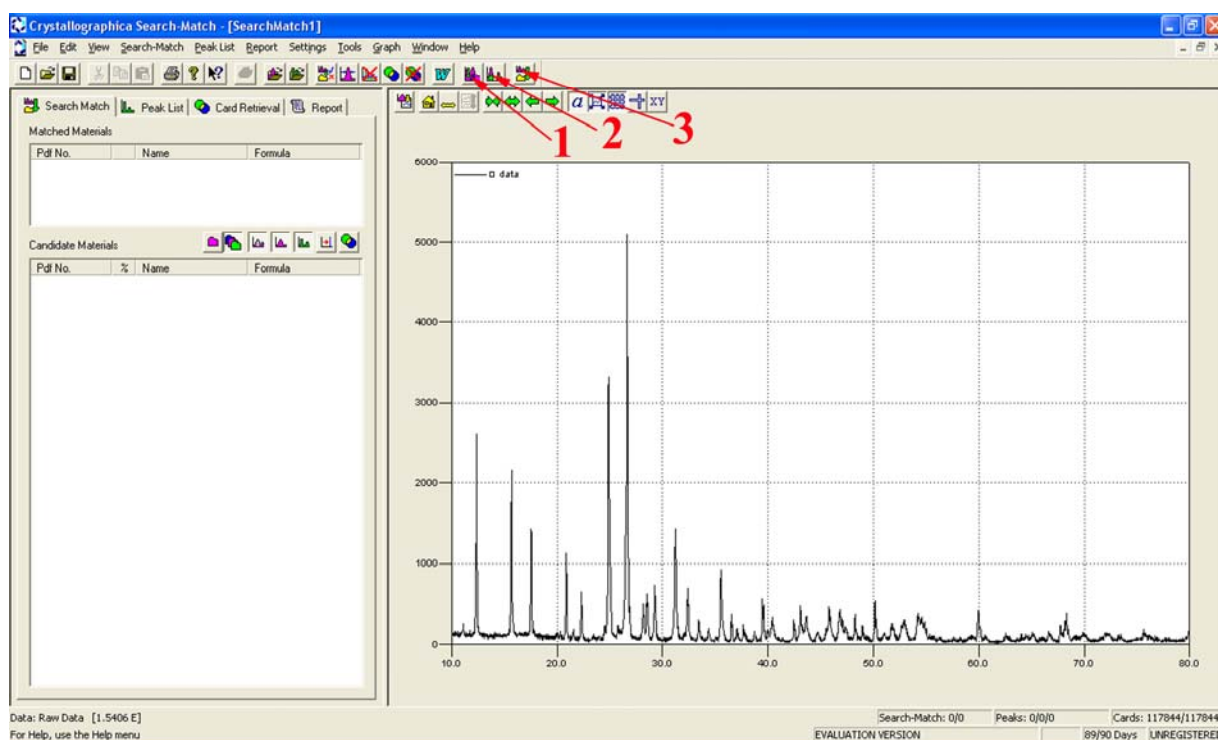


Рис. 4.5. Обработка дифрактограммы в программе CSM.

- 3) Далее для автоматического поиска рефлексов следует нажать кнопку «*Peak Search*» (№2 на Рис. 4.5).
- 4) После определения положений рефлексов можно приступить к автоматическому поиску фаз, присутствующих в смеси – для этого нажмите кнопку «*Search Match*» (№3 на Рис. 4.5). После этого в левой части рабочей области появится список фаз – результат первичного поиска (Рис. 4.6). Поиск может занимать 5-30 секунд в зависимости от сложности экспериментальной дифрактограммы, ход поиска графически отражается в строке статуса в нижней части окна программы CSM.
- 5) Для проверки корректности анализа следует выделить интересующую вас фазу щелчком мыши. При этом в рабочей области кроме экспериментальной

дифрактограммы появится дифрактограмма соответствующей фазы, сгенерированная программой на основе данных в карточке базы ICDD PF-2. Для удобства сопоставления можно **инвертировать** (направить вниз) дифрактограмму стандарта, щелкнув на ней правой кнопкой мыши и выбрав пункт меню «*Invert*» (Рис. 4.6).

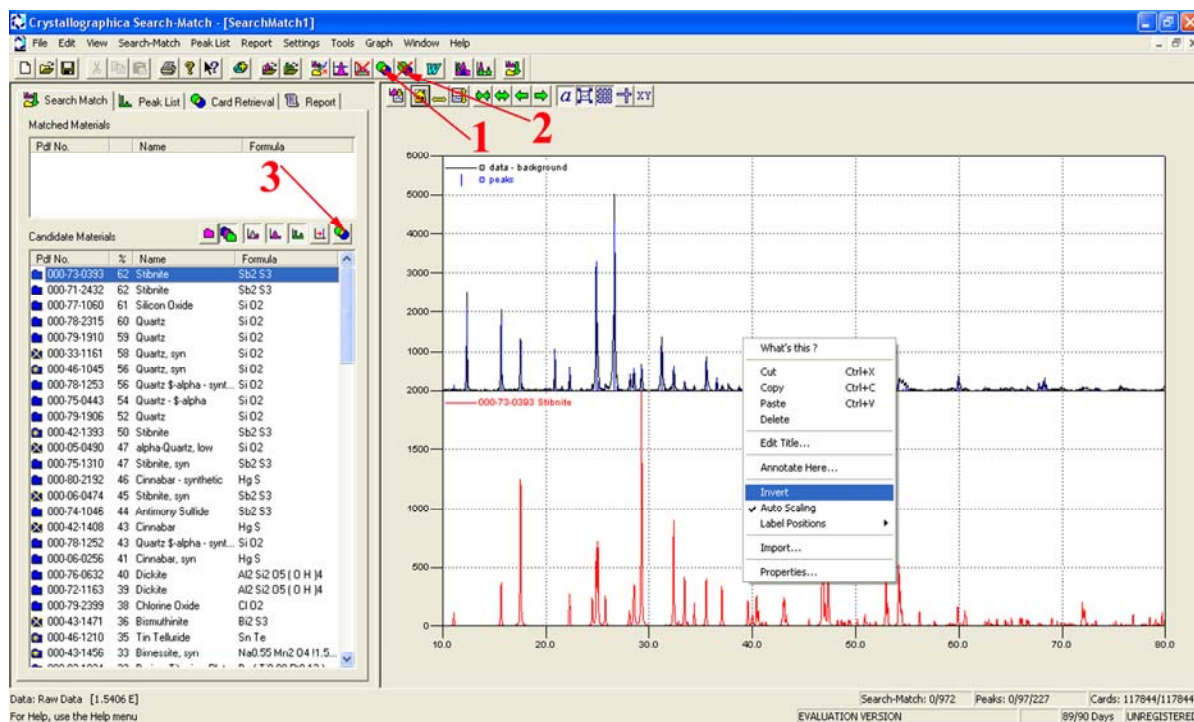


Рис. 4.6. Результаты первичного поиска по базе данных.

6) При сравнении экспериментальной дифрактограммы с дифрактограммой стандарта и определении наличия/отсутствия фазы в смеси следует руководствоваться следующими принципами:

- На дифрактограмме должны присутствовать (полностью разрешенными или в виде частично разрешенных рефлексов) **все(!)** рефлексы дифракционного стандарта. Если на экспериментальной дифрактограмме есть только часть рефлексов – вероятнее всего, эта фаза в смеси отсутствует.
- Соотношение интенсивностей рефлексов может меняться из-за текстурирования образца, но если рефлекс, интенсивность которого в карточке стандарта составляет 1-2% отн., становится наиболее интенсивным – присутствие фазы в смеси вызывает сомнения.
- Используйте в ходе качественного фазового анализа все имеющиеся данные о пробе (генезис, ожидаемые минералы, химический состав и т.п.). При необходимости можно ввести дополнительные ограничения кнопкой «*Restrictions*» (№1 на Рис. 4.6) – ее нажатие выводит список возможных параметров (Рис. 4.7), по

которым на результаты поиска накладываются ограничения-фильтры. Такими параметрами могут являться (Рис. 4.7):

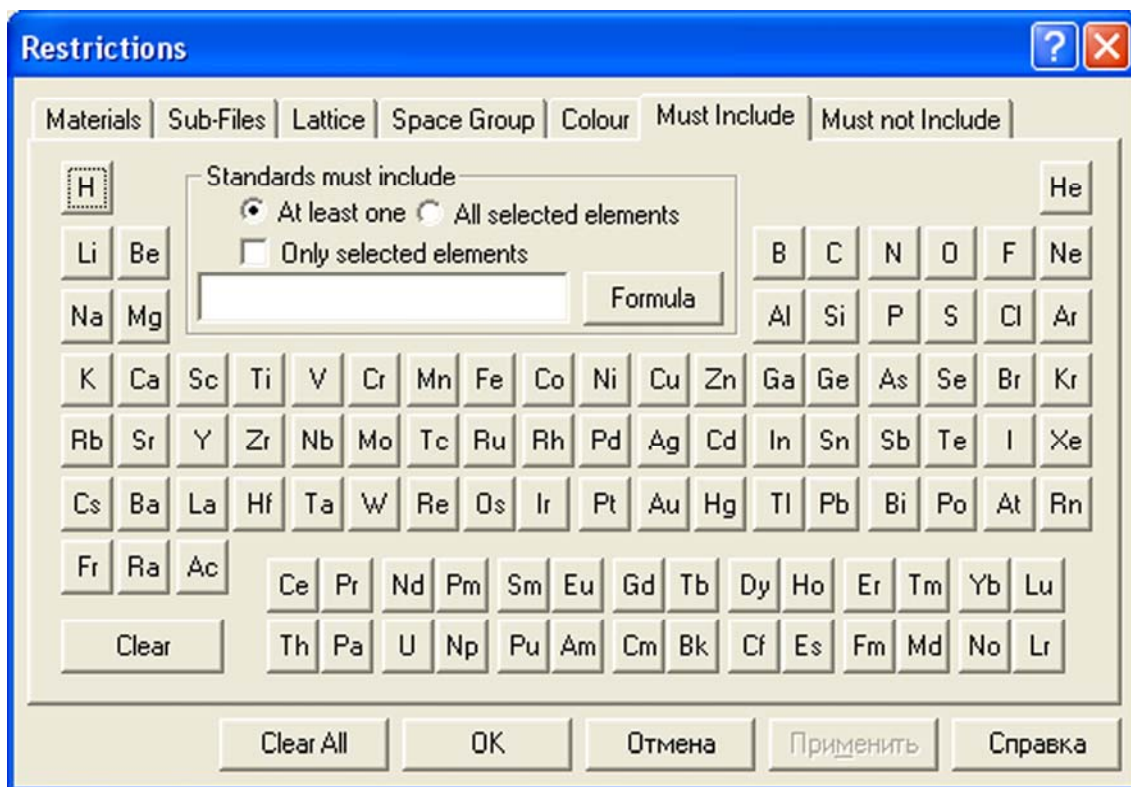


Рис. 4.7. Окно задания ограничений на поиск фаз.

А) Элементы, гарантированно присутствующие в фазе – вкладка «Must Include». Выбор опции «*At least one*» требует присутствия в фазе как минимум одного элемента из отмеченных, опции «*All selected elements*» - всех отмеченных элементов. При выборе опции «*Only selected elements*» в фазе не могут присутствовать не отмеченные элементы. Сочетание опций «*At least one*» и «*Only selected elements*» дает возможность рассматривать только те фазы, элементный состав которых является подмножеством отмеченного кнопками периодической таблицы элементного состава образца.

Б) Элементы, гарантированно отсутствующие в фазе – вкладка «*Must Not Include*». Использование этого фильтра удобно в тех случаях, если в результатах поиска присутствует большое количество фаз, наличие которых в пробе сомнительно (интерметаллиды, соединения актиноидов и металлов платиновой группы и т.п.).

В) Вкладка «*Color*» дает возможность выводить в списке только те фазы, в карточках которых указан выбранный цвет соединения.




Г) Вкладка «*Space Group*» - вывод в списке только тех фаз, симметрия которых соответствует указанным пространственным группам.

Д) Вкладка «*Lattice*» - вывод в списке только тех фаз, сингония кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки которых соответствуют указанным. Движок «*Tolerance*» позволяет указать допустимые отклонения от указанных значений (в %). Также можно устанавливать фильтр на значение кристаллографической плотности *D_x* и/или объем элементарной ячейки («*Cell Volume*»).

Е) Вкладка «*Sub files*» - фильтр по подгруппам дифракционных стандартов/типам соединений (например, неорганические, органические и т.п.).

Ж) Вкладка «*Materials*» - фильтр по названиям соединений (систематическим ИЛИ общим ИЛИ названиям минералов).

Кнопка «*Clear All Restrictions*» (№2 на Рис. 4.6) служит сброса всех указанных ограничений. После того, как ограничения заданы, их можно применить к списку фаз – результату первичного поиска кнопкой «*Apply Restrictions to Search*» (№3 на Рис. 4.6).

- Обращайте внимание на качество дифракционного стандарта (в графическом виде это отражается значком перед названием соединения:  - параметры качества **C**,  - параметр качества **S** (наилучшие карточки),  - параметры качества **O**, **Blank** и **Deleted** – наихудшие карточки). Синим значком обозначаются неорганические, желтым – органические соединения. Подробную информацию о

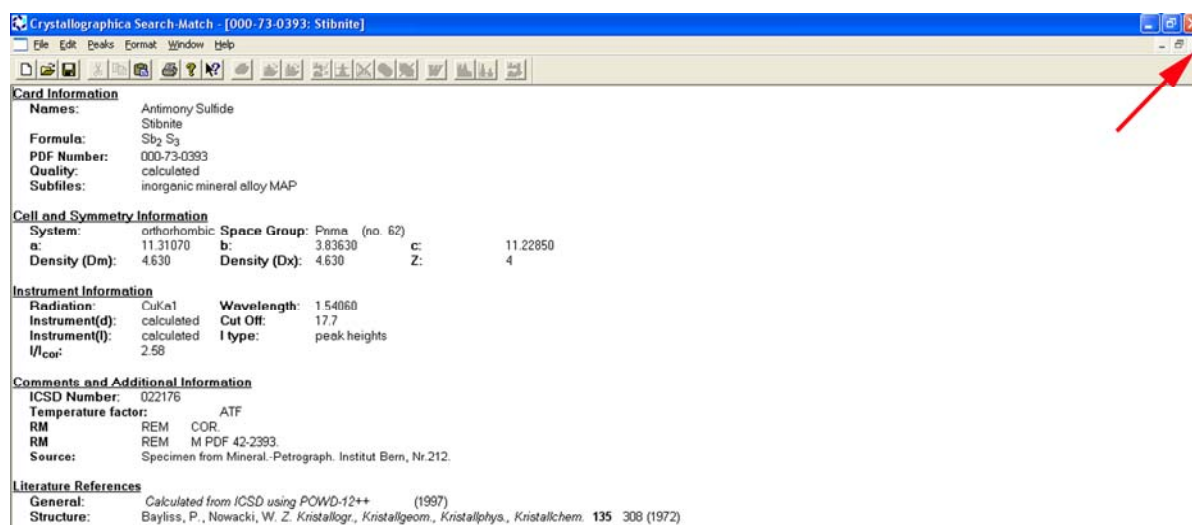


Рис. 4.8. Информация о карточке базы ICDD PDF-2.

карточке можно вывести на экран двойным щелчком мыши на выбранной строчке в списке (Рис. 4.8):

Для того, чтобы выйти из этого окна, нажмите на значок выхода (отмечен красной стрелкой на Рис. 4.8).

- 7) Фазу, наличие которой в смеси не вызывает сомнений, можно отметить как присутствующую (щелкните правой кнопкой мыши на названии фазы и выберите пункт меню «*Match Mineral*» (Рис. 4.9). Тогда карточка с этим стандартом будет перемещена в левое верхнее окно сессии, а карточки, относящиеся к аналогичному соединению, будут убраны из списка. Если фаза отмечена ошибочно, необходимо щелкнуть правой кнопкой мыши на ее названии в левом верхнем окне и выбрать пункт «*Un-Match Material*».

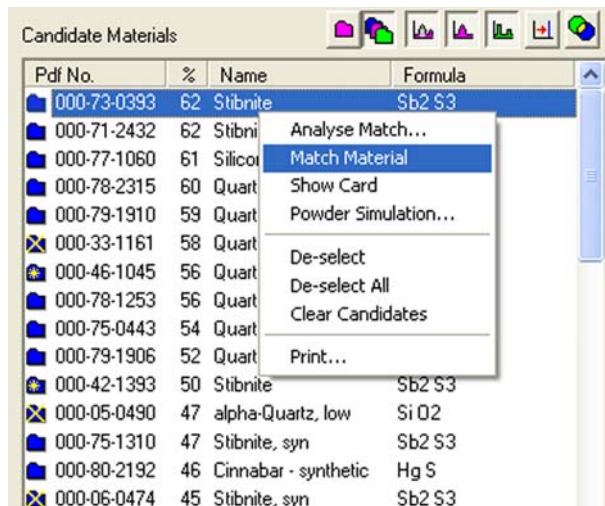


Рис. 4.9. Выбор присутствующей фазы.

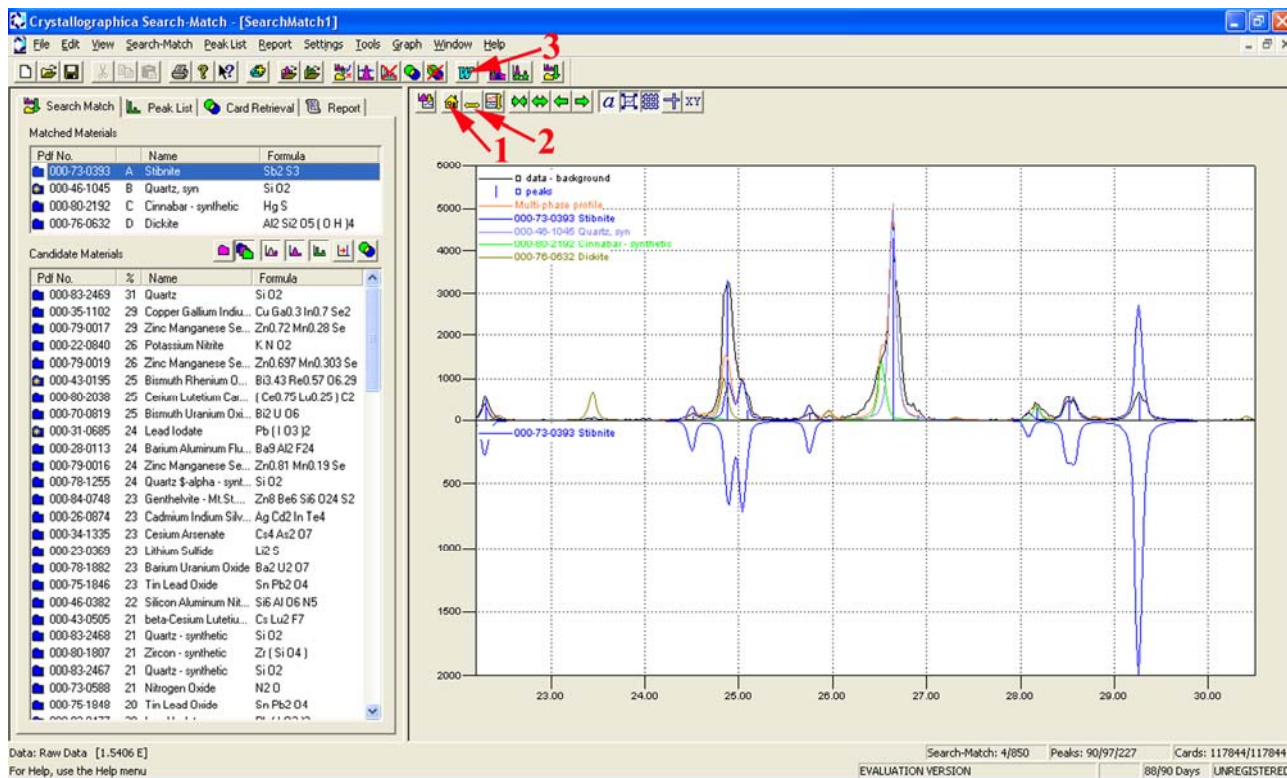


Рис. 4.10. Увеличение рабочей области дифрактограмм.

- 8) Далее следует повторять пп. 6-7 до того момента, пока все наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограмме не будут отнесены к тем или иным

фазам. Интересующую область экспериментальной дифрактограммы и дифрактограммы стандарта можно увеличивать (выделив левой кнопкой мышки интересующую область, Рис. 4.10), для возврата к полной дифрактограмме следует нажать кнопку «*Restore Default Scales*» (№1 на Рис. 4.10) или «*Restore Default X-Scale*» (№2 на Рис. 4.10).

В образце, анализ которого был показан на Рис.4.5-4.10, обнаруживаются, таким образом, обнаруживаются минералы стибнит Sb_2S_3 (PDF №00-073-0393), кварц SiO_2 (PDF №00-046-1045), киноварь HgS (PDF №00-80-2192) и гидроксоалюмосиликат дикит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, сходный по структуре с каолином.

Результаты фазового анализа можно импортировать в редактор MS Word для составления отчета: для этого надо нажать кнопку «Edit in Word» (№3 на Рис. 4.10). Также полученные результаты можно сохранить как сессию программы CSM (через основное меню «*File/Save As...*»). В дальнейшем сохраненные сессии могут быть открыты заново (командой основного меню «*File/Open...*»).

4.5 Качественный анализ глинистых минералов и микропримесей.

При малых содержаниях фаз в смеси и/или значительном текстурировании на дифрактограммах может присутствовать всего один рефлекс от примесной фазы. В этих случаях автоматический качественный фазовый анализ может не обеспечивать полной характеристики образца. Надо отметить, что идентификация фаз по 1-2 рефлексам всегда не вполне надежна, и лишь опыт исследователя вместе с использованием максимального широкого набора дополнительных данных об образце позволяют провести качественный фазовый анализ полностью. Ниже приведены рекомендации, позволяющие определить присутствие в смеси глинистых и слоистых минералов, а также микропримесей:

А) Глинистые минералы.

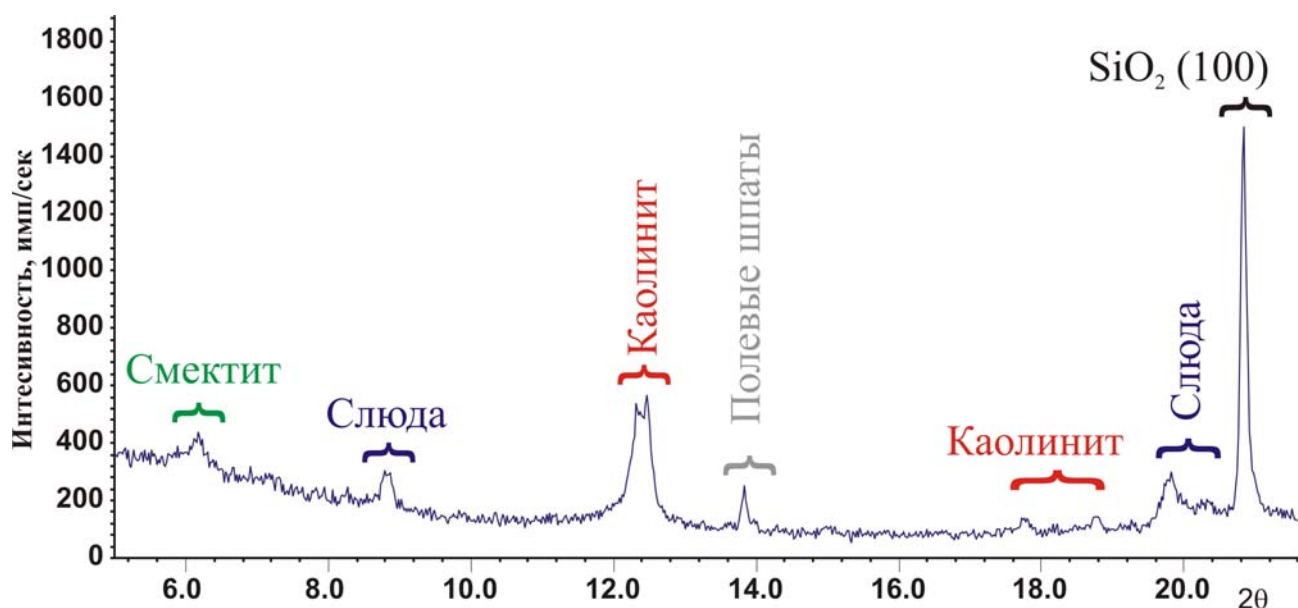


Рис. 4.11. Дифрактограмма высокоглинистого образца.

Наиболее сильные рефлексы глинистых минералов лежат в области малых углов ($3 - 20^\circ 2\theta$). На Рис. 4.11 приведена дифрактограмма смеси, в состав которой входят такие глинистые минералы, как смектит, каолинит и слюда. Характерные рефлексы этих фаз отмечены стрелками на рентгенограмме, а также приведены в Табл. 4.1. Также в Табл. 4.1 указаны основные особенности этих рефлексов, а также методы определения монтмориллонита:

Таблица 4.1. Наиболее характерные рефлексы глинистых и слоистых минералов.

Фаза	Рефлекс	Примечание
Хлорит/смектит	$6.0-6.4^\circ 2\theta$	Практически единственный рефлекс смектита
Слюда	$8.7-9.0^\circ 2\theta$ $19.5-20.6^\circ 2\theta$	Рефлексы второй группы сильно перекрываются, образуя характерный «холм» (Рис. 4.10).
Каолинит	$12.2-12.6^\circ 2\theta$ $17.6-18.9^\circ 2\theta$	Два разрешенных рефлекса второй группы становятся заметны лишь при высоком содержании каолинита.
Монтмориллонит	$5.0-5.9^\circ 2\theta$	Единственный рефлекс монтмориллонита значительной интенсивности. Максимум при меньших, по сравнению с рефлексом смектита, углах.

В ряде случаев даже хорошо закристаллизованные минералы, идентификация которых чаще всего не вызывает затруднений, присутствуют в пробе в столь незначительных

количествах, что на рентгенограмме наблюдается единственный наиболее сильный рефлекс (группа рефлексов). В Табл. 4.2 приведены такие рефлексы распространенных фаз, по которым они могут быть идентифицированы в виде микропримесей.

Таблица 4.2. Наиболее характерные рефлексы минералов при их присутствии в пробе в виде микропримесей.

Фаза	Рефлекс	Примечание
Кварц	26.639° 2θ (101)	Идентифицируется даже при содержании кварца << 1%. Не следует путать с рефлексом графита (26.64° 2θ)!
Кальцит	29.406° 2θ (104)	Удобен для идентификации микропримесей кальцита (например, в случае точечного карбонатного цемента). Может смещаться в область больших углов из-за растворения Mg.
Доломит	30.939° 2θ (104)	Удобен для идентификации микропримесей доломита (например, в случае точечного карбонатного цемента).
Полевые шпаты (альбит, микроклин)	27.0-28.4° 2θ	Группа рефлексов с двумя выраженными максимумами.
Графит	26.640° 2θ (002)	Не следует путать с рефлексом кварца (26.639° 2θ)! Для графита обязательно(!) присутствует рефлекс (004) при ~54.43° 2θ (4-6% от рефлекса (002))

На Рис. 4.12 представлен фрагмент дифрактограммы терригенной породы с высоким содержанием полевошпатных компонентов и кварца. Иногда точная идентификация полевых шпатов (например, микроклин/ортоклаз) затруднена. В этом случае выбор типа полевошпатного компонента производят на стадии количественного рентгенофазового анализа.

При наличии рефлексов, аналогичных рефлексам на Рис. 4.10, рекомендуется обращать особое внимание на результаты поиска для полевошпатных компонентов. Если интенсивность этих рефлексов невелика ($< 10\%$ отн.) в ходе количественного рентгенофазового анализа рекомендуется учитывать присутствие в смеси низкосимметричного альбита (Albite, low) и промежуточной формы микроклина (Microcline, int.).

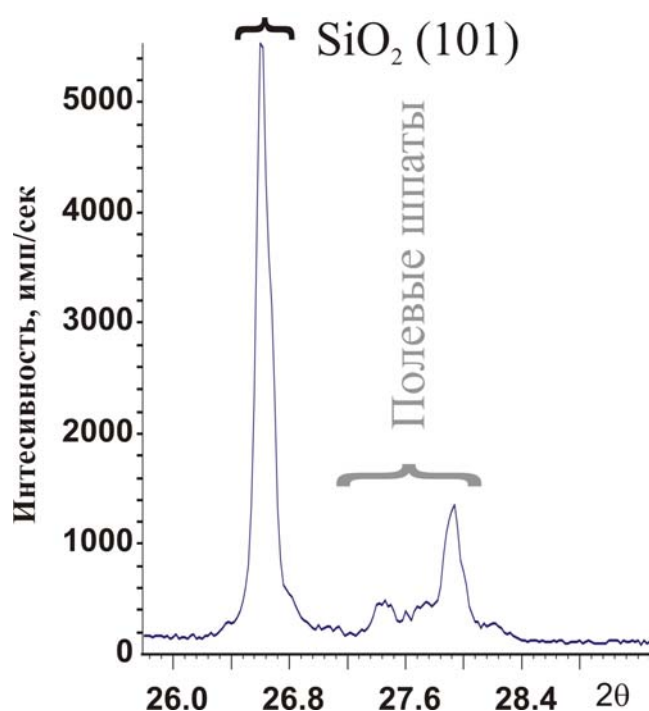


Рис. 4.12. Полевошпатные компоненты на дифрактограмме.

5. Количественный рентгенофазовый анализ.

Количественный рентгенофазовый анализ, как следует из названия, необходим для определения количественного содержания минералов в смеси. Очевидно, что проведение корректного количественного РФА возможно только после исчерпывающего с точки зрения отнесения рефлексов качественного анализа. С другой стороны, использование метода бесстандартного количественного РФА позволяет, в ряде случаев, точнее идентифицировать микропримеси, что дает возможность использовать данные количественного РФА при решении задач качественного анализа.

Упомянутый выше метод бесстандартного количественного РФА является в настоящее время своеобразным «стандартом» в области исследования сложных смесей, к которым относятся и геологические пробы. Бесстандартный количественный РФА основан на моделировании экспериментальной дифрактограммы с целью получения наилучшего приближения «теория-эксперимент». Входящими экспериментальными данными в этом случае служит набор зарегистрированных интенсивностей I в зависимости от величины дифракционного угла 2θ . Общее выражение для угловой зависимости интенсивности в теоретической модели представлено ниже:

$$I_{теор}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Как видно из вышеприведенной формулы, интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h,k,l) одной или нескольких фаз (в приведенной формуле – одной фазы). Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости p_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце. Рефлекс на дифрактограмме обычно имеет вид размазанной дельта-функции, обычно моделируемой т.н. профильными функциями $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$. В качестве таких функций используются функции Лоренца и Гаусса, или «смешанные» функции (типа псевдо-Войт или Пирсон VII).

Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz – factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента/геометрии съемки.

Общий множитель k (в случае нескольких фаз – набор таких множителей $\{k_i\}$, по одному для каждой фазы i) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии в смеси нескольких фаз из величин этих множителей можно определить массовые доли w_i фаз в смеси по формуле:

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i}$$

где Z_i – число формульных единиц в ячейке для фазы i , M_i – относительная молекулярная масса формульной единицы для фазы i , V_i – объем элементарной ячейки для фазы i .

Из приведенной выше формуле очевидно, что **содержание кристаллических фаз в смеси** при использовании метода бесстандартного рентгенофазового анализа **всегда нормировано на 100%**. Для анализа содержания аморфной фазы следует использовать другие методы.

Минимизация отклонения «теория-эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (общих и индивидуальных для каждой фазы). К таким переменным относятся:

1. k_i , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
3. Текстура
4. Структурные параметры

Фон обычно описывают неким гладким полиномом степени n от величины дифракционного угла 2θ . Набор из $n+1$ коэффициентов и задает кривую фона.

Параметры элементарной ячейки фазы $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ задают положение соответствующих рефлексов, а профильные параметры – форму этих рефлексов. К профильным параметрам обычно относят коэффициенты W, V, U , описывающие зависимость полуширины рефлекса FWHM от величины дифракционного угла ($FWHM = \sqrt{W + U \tan \theta + V \tan^2 \theta}$). Для «смешанных» функций типа псевдо-Войта и Пирсон VII также существуют параметры «формы» (Shape) рефлекса: параметр Войта η (изменяется в пределах 0 – 1) и показатель степени Пирсона β (изменяется в пределах 1 - ~10).

Для описания текстуры в бесстандартном количественном РФА обычно применяют одноосную модель Марча-Долласа, в которой интенсивность рефлекса зависит от отклонения соответствующего дифракционного вектора d_{hkl} от некоторой оси текстурирования (также задаваемой индексами Миллера). Степень текстурирования задается безразмерным параметром τ , изменяющимся в пределах $0 - +\infty$. Если $\tau = 1$ – образец нетекстурирован, $0 < \tau < 1$ соответствует случаю пластинчатых кристаллов, $\tau > 1$ – случаю игольчатых кристаллов. Для большинства образцов τ находится в пределах 0.3 – 3. Порядок выбора оси текстурирования описан в п. 5.6.

Варьирование структурных параметров обычно требуется только в случае образования твердых растворов, и выходит за рамки рутинного количественного РФА.

Качество проведенной минимизации отклонения (т.н. качество уточнения) оценивают по нескольким параметрам, в частности:

- Общему виду разностной дифрактограммы (зависимости $I_{\text{экс}}(2\theta) - I_{\text{теор}}(2\theta)$).

При высоком качестве уточнения максимумы на разностной дифрактограмме отсутствуют или незначительны по абсолютной величине.

- Профильному фактору недостоверности (профильному R -фактору), рассчитываемому по формуле:

$$R_p = 100\% \times \frac{\sum_j |I_{\text{экс}} - I_{\text{теор}}|}{\sum_j I_{\text{экс}}}$$

Обычные значения фактора недостоверности при качественном уточнения составляют 3-7%. При работе с дифрактометром X'tra, из-за низких абсолютных значений фоновой интенсивности, нормальными являются значения 10-15%.

- Величине χ^2 , зависящей как от суммарной разности между теоретической и экспериментальной дифрактограммами, так и от количества уточняемых параметров/числа рефлексов на дифрактограмме. Оптимальное значение χ^2 равно 1, при значениях 1 – 3 уточнение можно считать нормальным. Если величина χ^2 меньше 1, то это указывает на низкую величину соотношения «сигнал/шум» в дифракционном эксперименте (требуется более длительная регистрация).

Оценку качества уточнения проводят, основывая на нескольких из упомянутых критериев, однако вид разностной дифрактограммы является наиболее корректным из них.

Очевидно, что проведение количественного рентгенофазового анализа нестандартным методом требует наличия специального программного обеспечения, позволяющего автоматизировать большую часть операций. Для рутинного количественного РФА, не требующего уточнения структурных параметров, следует применять программный комплекс Siroquant.

5.1 Программный комплекс Siroquant.



Комплекс Siroquant (далее SQ, ^{sq}) служит для автоматического нестандартного количественного фазового анализа. Программа использует собственную базу данных, в которой хранятся следующие сведения о ~ 1500 кристаллических структур:

- 1) Название соединения (минерала)
- 2) Его химический состав
- 3) Параметры элементарной ячейки, пространственная группа.
- 4) Значения $|F_{hkl}|^2$.

SQ позволяет быстро и качественно определить состав даже весьма сложных смесей. При этом невозможность уточнения кристаллических структур (значения $|F_{hkl}|^2$ являются константами) обуславливает необходимость применения другого ПО (например, Jana 2000) при анализе сложных твердых растворов (что является весьма редким случаем в практике).

Для проведения анализа необходимо:

1. Конвертировать текстовые файлы с экспериментальными данными в формат Sietronics (*.CPI) – см. п.4.3.
2. Запустить программу SQ
3. Подготовить новую сессию количественного РФА (т.н. *Task*), для чего:
 - 3.1 Выбрать из базы данных присутствующие в образце фазы.
 - 3.2 Загрузить файл формата *.CPI с экспериментальными данными.
 - 3.3 Сохранить сессию количественного РФА.

4. Выбрать метод уточнения фона и/или удалить фон в ручном режиме.
5. Провести уточнение и определить массовые доли минералов в смеси.

5.2 Подготовка новой сессии количественного РФА (далее задания – от общепотребимого *Task*).



При запуске программы SQ (двойной щелчок мыши на ярлыке sq на рабочем столе или в панели быстрого запуска) пользователь попадает в рабочее окно программы. Оно может быть пустым или содержать в себе окна с предыдущими заданиями (которые можно закрыть, щелкнув на кнопке «Выход» системного меню каждого из малых окон, кнопка №2 на Рис. 5.1).

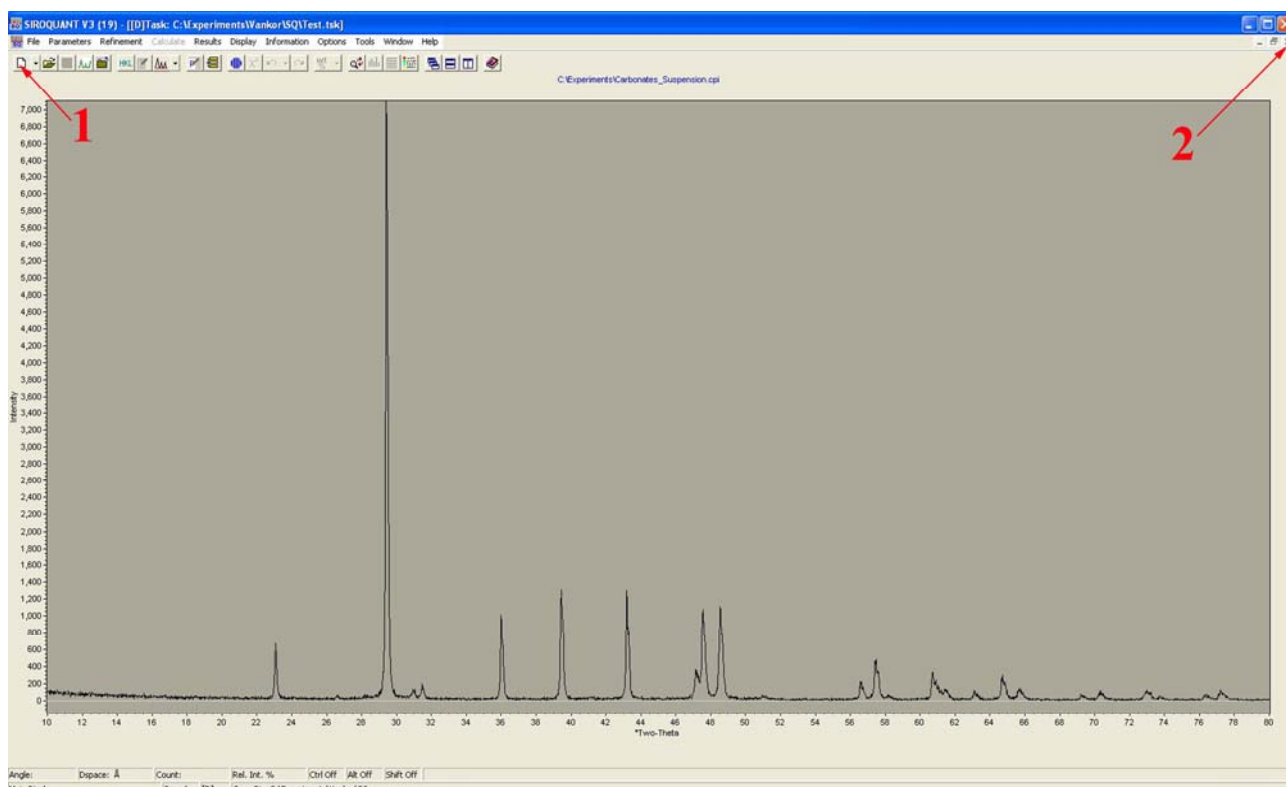


Рис. 5.1 Рабочее окно программы SQ.

Для создания нового задания следует нажать на кнопку «New» (№1 на Рис. 5.1). После этого откроется диалог выбора фаз, присутствующих в образце (Рис. 5.2). Задача оператора на настоящем этапе исследования состоит в выборе из списка (№2 на Рис. 5.2) тех фаз, наличие которых подтверждено качественным фазовым анализом. Для быстрого поиска по базе данных и соответствующего сокращения списка можно воспользоваться строкой поиска (№1 на Рис. 5.2), в которой можно указать фрагмент названия минерала

(например «*Calci*» на Рис. 5.3), систематического или тривиального названия соединения («*Limestone*» для CaCO_3), фрагмент химической формулы (« CaCO_3 »). Список фаз автоматически сокращается, что позволяет выбрать необходимую фазу.

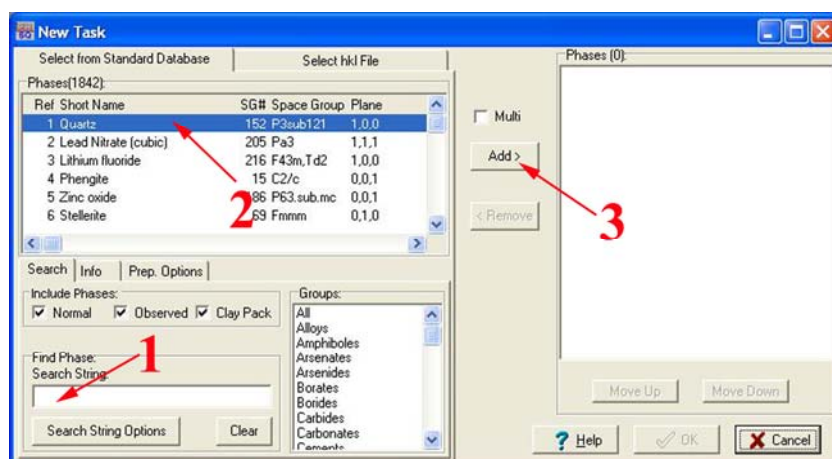


Рис. 5.2. Диалог выбора фаз.

Дополнительно сократить список фаз можно, выбрав группу минералов/веществ в списке №3 (Рис. 5.3).

Стоит отметить, что для некоторых фаз в базе присутствуют несколько записей. В этом случае выбор модели делают методом наилучшего соответствия (т.е. сравнивают качество уточнения для разных моделей).

Для добавления фазы в задание следует выделить ее название в списке и нажать кнопку «Add» (№3 на Рис. 5.2). При ошибочном выборе фазы удалить фазу можно, выделив ее название в

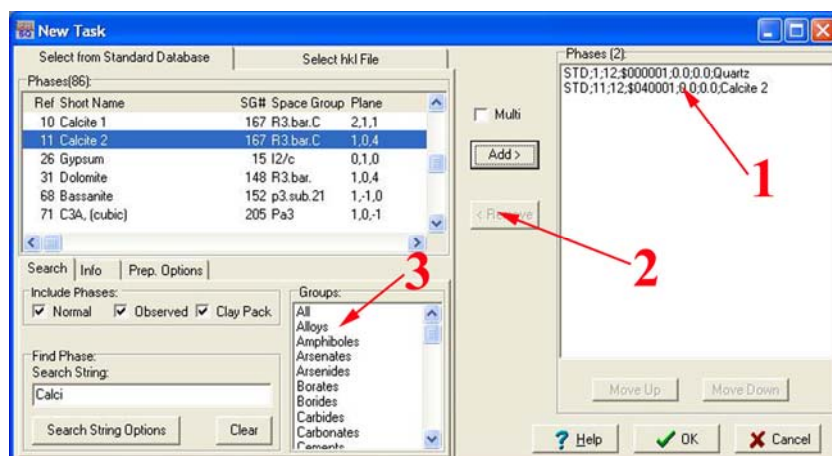


Рис. 5.3. Выбор и удаление фаз.

списке добавленных фаз (№1 на Рис. 5.3) и нажав кнопку «Remove» (№2 на Рис. 5.3).

После выбора фаз следует подтвердить выбор кнопкой «OK». При этом откроется диалог открытия файла, служащий для загрузки файла с экспериментальными данными. Следует выбрать файл дифрактограммы формата *.CPI (см. п. 4.3) и нажать кнопку «OK».

Далее программа предложит сохранить задание в отдельном файле формата *.TSK. Введите требуемое название задания (обычно совпадает с названием образца), выберите нужный каталог и нажмите кнопку «OK». Т.к. SQ в ходе анализа сохраняет в выбранном каталоге большое количество временных файлов, рекомендуется для каждого

задания создавать отдельный каталог.

После выполнения всех указанных процедур в рабочем окне появляется экспериментальная дифрактограмма (Рис. 5.1).

Далее необходимо выбрать метод учета фона. SQ позволяет как уточнять фон (аппроксимируя его некоторой полиномиальной функцией, максимальное число варьируемых

переменных - 5), так и вычитать фон в ручном режиме, а также совмещать оба этих подхода (уточнение фона после грубого вычитания в ручном режиме). Для получения

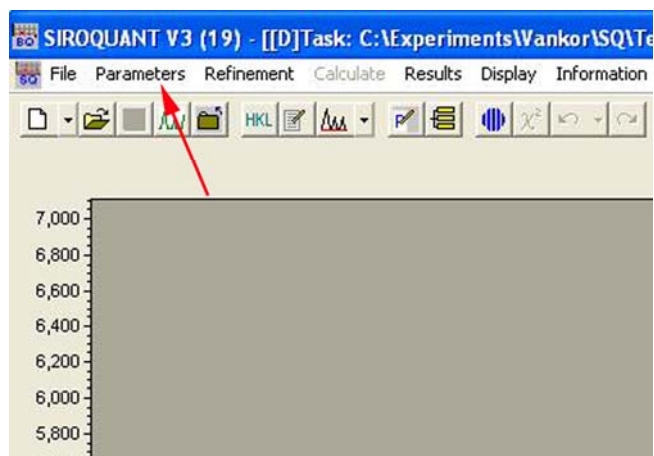


Рис. 5.4. Пункт «Parameters» основного меню программы.

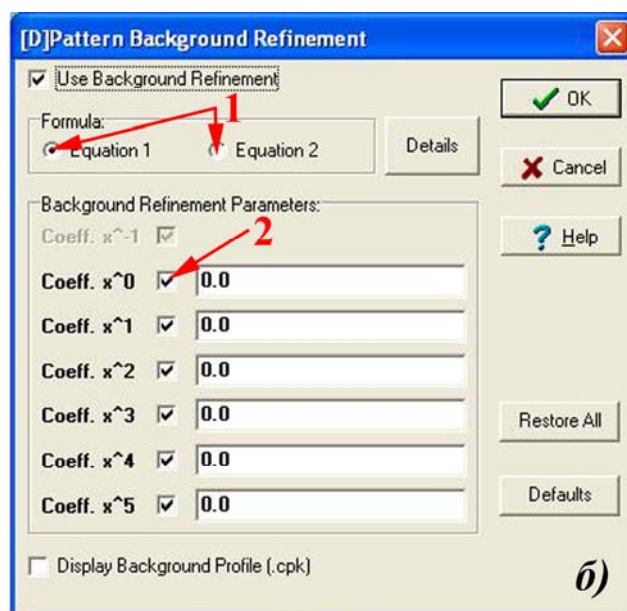
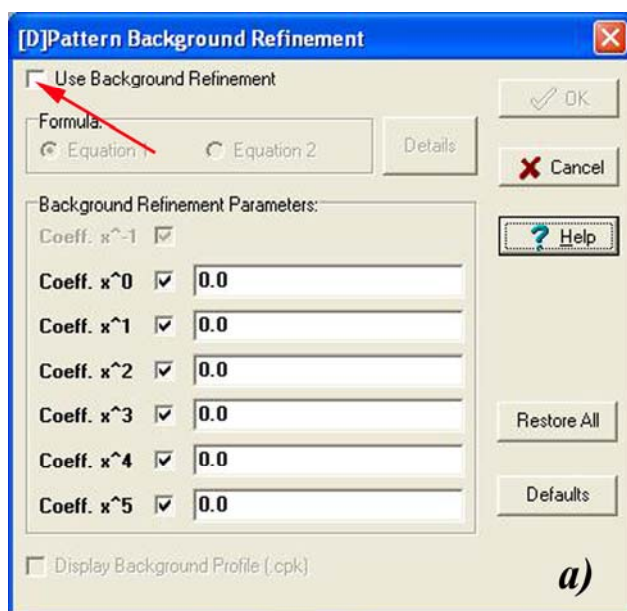


Рис. 5.5. Окно параметров фона до выбора опции уточнения (красная стрелка, а) и после выбора (б).

корректных результатов следует использовать метод уточнения фона, для чего в разделе основного меню программы «Parameters» (Рис. 5.4) необходимо выбрать пункт «Background refinement». При этом откроется окна контроля уточнения фона (Рис. 5.5а).

В этом окне следует отметить опцию «Background refinement» (Рис. 5.5а, красная стрелка). После этого окно примет вид, изображенный на Рис. 5.5б.

Выбор типа полинома осуществляется отметкой пунктов «Equation 1» или «Equation 2» (стрелка 1 на Рис. 5.5б). В обоих полиномах реализована степенная зависимость от θ : в первом полиноме (Equation1) – со степенями от 0 до 5, во втором – от -1 до 4. Выбор

полинома 1 предпочтительней в большинстве случаев, лишь для фоновых кривых, резко возрастающих на малых углах, стоит использовать полином 2.

После выбора полинома необходимо проверить, что все коэффициенты перед всеми компонентами полинома (например, стрелка 2 на Рис. 5.5б) уточняются (отмечены галочками). После этого следует согласиться с выбором и закрыть окно, нажав на кнопку «OK».

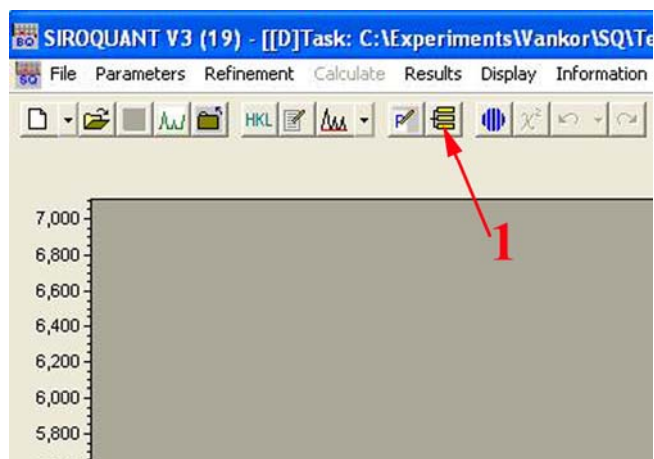
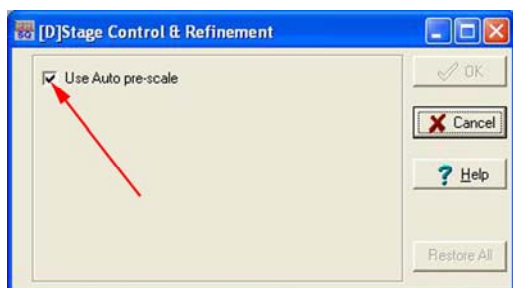
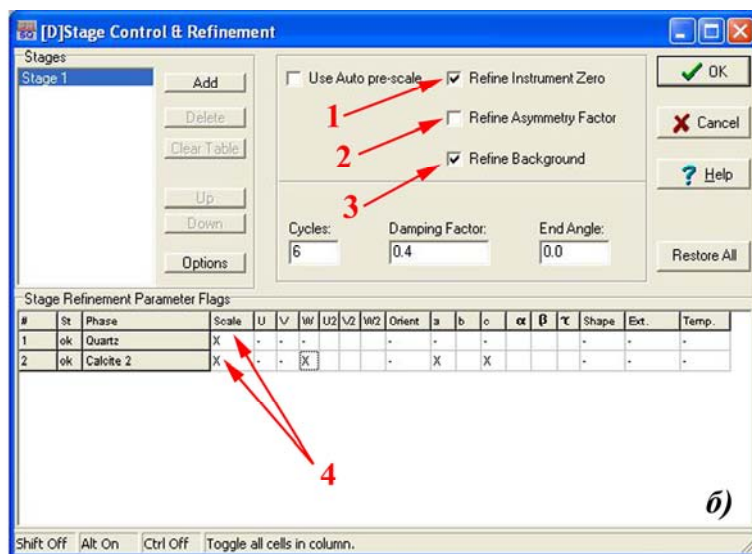


Рис. 5.6 Кнопка вызова окна выбора параметров уточнения.

Следующим шагом в проведении анализа является выбор параметров для уточнения. Если задание создается «с нуля» (как в рассматриваемом примере) в ходе уточнения придется постепенно увеличивать число уточняемых параметров для предотвращения расходимости итерационного процесса.



а)



б)

Рис. 5.7. Окно выбора уточняемых параметров до отключения опции автоматического выбора (красная стрелка, а) и после отключения (б).

Выбор переменных для уточнения производится в окне выбора параметров, вызвать которое можно кнопкой «1» на панели инструментов (Рис.5.6).

При создании задания «с нуля» по умолчанию программа устанавливает автоматический выбор переменных для уточнения. При этом при вызове окна выбора параметров уточнения в нем присутствует единственная отмеченная опция «Use Auto-

Scale» (Рис. 5.7a), которую необходимо отключить. При этом окно выбора изменит свой вид (Рис. 5.7б):

В этом окне пользователь может отмечать те параметры, которые будут уточняться в течении следующих циклов МНК. При этом параметры, общие для всех фаз, указаны в верхней левой части окна, а индивидуальные параметры фаз – в таблице в нижней части окна.

Существует три набора параметров, общих для всех фаз:

- Сдвиг нуля («*Refine Instrument Zero*», 1 на Рис. 5.7б)
- Параметр асимметрии рефлексов («*Refine Asymmetry Factor*», 2 на Рис. 5.7б)
- Параметры фона («*Refine Background*», 2 на Рис. 5.7б)

Отметка параметра(ов) галочкой означает уточнение этой величины при следующем запуске МНК.

В списке индивидуальных параметров (столбцы таблицы) присутствуют следующие (Табл. 5.1):

Таблица 5.1. Индивидуальные уточняемые параметры в SQ.

Параметр	Значение
Scale	Коэффициент пропорциональности k .
U, V, W	Параметры угловой зависимости полуширины $FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}.$
$U2, V2, W2$	Аналогичны параметрам U, V, W , но используются для фаз со значительным анизотропным уширением (глинистые минералы).
<i>Orient</i>	Параметр τ в модели Марча-Долласа для описания текстуры.
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Параметры элементарной ячейки. В зависимости от сингонии фазы SQ автоматически оставляет для выбора только те параметры, которые могут уточняться (например, только параметр a для кубических фаз, или параметры a и c для тригональных/гексагональных кристаллов – см Рис. 5.7б).
<i>Shape</i>	Показатель экспоненты в профильной функции Pearson VII.

<i>Ext.</i>	Коэффициент экстинкции (служит для описания дифракции на мозаичных кристаллах). Обычно не уточняется
<i>Temp.</i>	Общий для всей структуры параметр атомного смещения (фактор Дебая-Уоллера). Обычно не уточняется.

Число строк таблицы соответствует числу фаз, их названия указаны в левой части строк. Значок «X» в ячейке, соответствующей параметру i для фазы j означает уточнение этого параметра при следующем запуске МНК, значок «—» - его фиксацию. Для смены значков следует просто один раз щелкнуть на нужной ячейке таблицы.

По умолчанию при первом запуске МНК уточняются лишь параметры фона коэффициенты пропорциональности для всех фаз. Постепенное приближение теоретической дифрактограммы к экспериментальной в ходе уточнения дает возможность включать в уточнение и остальные параметры. Примерный порядок включения параметров в уточнение приведен в Табл. 5.2.

Таблица. 5.2. Примерный порядок включения параметров в уточнение.

Порядковый номер запуска процедуры МНК	Набор уточняемых параметров
1	<i>Scale</i> (для всех фаз), <i>Background</i>
2	<i>Scale</i> (для всех фаз), <i>Background</i> , <i>Instrument Zero</i> , параметры ячейки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ для основных фаз
3	<i>Scale</i> (для всех фаз), <i>Background</i> , <i>Instrument Zero</i> , параметры ячейки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ для основных фаз, профильные параметры W для основных фаз, параметры ячейки для примесных фаз*.
4	<i>Scale</i> (для всех фаз), <i>Background</i> , <i>Instrument Zero</i> , параметры ячейки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ для основных фаз, профильные параметры U, V, W для основных фаз, текстурные параметры <i>Orient.</i> для основных фаз, параметры ячейки для примесных фаз*, профильные параметры W для примесных фаз.
5	<i>Scale</i> (для всех фаз), <i>Background</i> , <i>Instrument Zero</i> , параметры ячейки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ для основных фаз, профильные

	параметры U, V, W для основных фаз, текстурные параметры $Orient.$ для основных фаз, параметры ячейки для примесных фаз*, профильные параметры W для примесных фаз, текстурные параметры $Orient.$ для примесных фаз.
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

* - Уточнение параметров элементарной ячейки можно проводить лишь в том случае, если число наблюдаемых рефлексов фазы на дифрактограмме превышает число уточняемых параметров (например, 1 параметр для кубической фазы – минимум 2 наблюдаемых рефлекса).

Также в окне выбора уточняемых параметров (Рис. 5.8) пользователь может определить число циклов МНК («Cycles», 1) и т.н. параметр демпинга («Damping Factor», 2).

Значением «по умолчанию» для числа циклов является 6. Увеличение числа циклов (до 10) может потребоваться только при значительном уменьшении параметра демпинга. Этот параметр определяет эффективное уменьшение вектора приращения переменных Δx_{eff} относительно расчетного вектора, определяемого в каждом цикле МНК

$$\Delta x_{calc}: \Delta x_{eff} = Damping Factor \times \Delta x_{calc}.$$

При уменьшении параметра демпинга процедура МНК становится более стабильной, хотя скорость достижения минимума в смысле отклонения теоретической дифрактограммы от экспериментальной становится меньше. Уменьшение параметра демпинга до величин 0.3 – 0.2 имеет смысл при возникновении ошибок в процедуре МНК.

Запуск МНК осуществляется кнопкой «1» (Рис. 5.9а). При этом в рабочей области появляется окно МНК («2», Рис. 5.9б), После проведения необходимого числа циклов в рабочей области кроме экспериментальной возникают теоретическая и разностная («3», Рис. 5.9б) дифрактограммы.

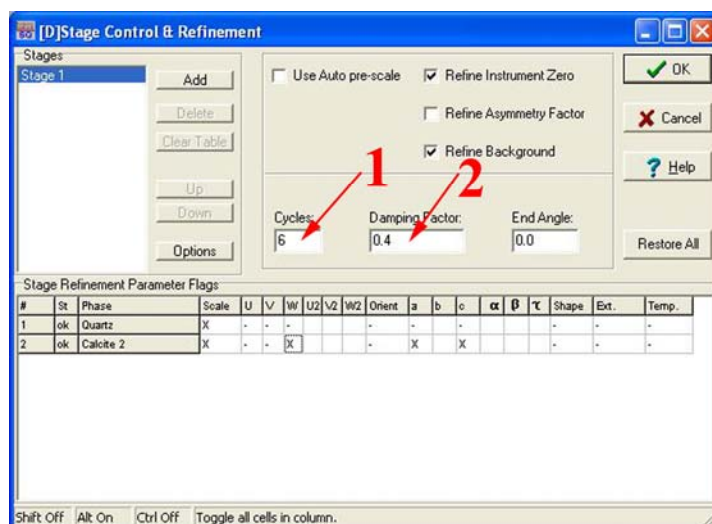


Рис. 5.8. Выбор параметров МНК.

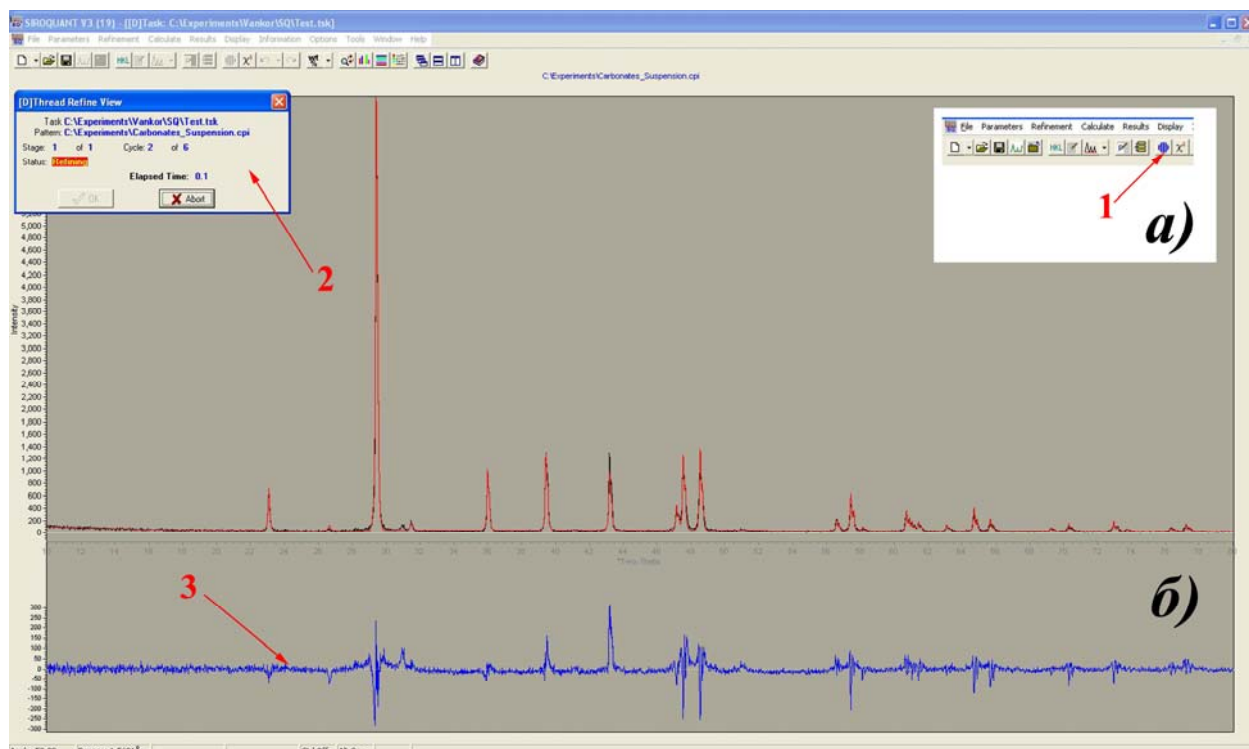


Рис. 5.9. Запуск процедуры МНК (а) и вид окна в процессе уточнения (б).

После проведения уточнения просмотр факторов достоверности и χ^2 осуществляется нажатием кнопки «1» (Рис. 5.10а). В появляющемся окне (Рис. 5.10б) приводятся данные о величинах R_p и χ^2 , а также график изменения в зависимости от номера цикла МНК (в норме должен монотонно уменьшаться с выходом на плато).

Нормальные значение R_p и χ^2 для дифрактограмм, зарегистрированных на ARL X'tra, составляют 0.10-0.15 (т.е. 10-15%) и 1-3, соответственно.

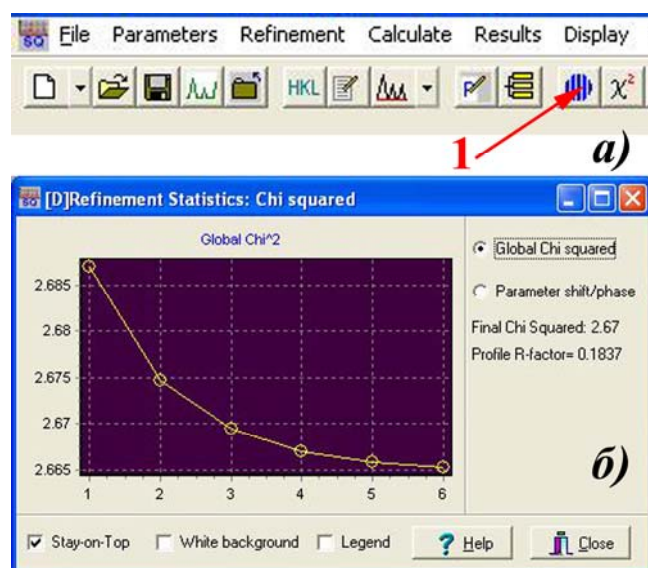


Рис. 5.10. Вызов окна факторов достоверности (а) и окно с величинами R_p и χ^2 (б)

Просмотр и редактирование переменных после проведения уточнения осуществляется окном «Parameters» (для вызова следует использовать кнопку 1, Рис 5.11). В этом окне (Рис. 5.12) представлены все переменные, входящие в расчет теоретической дифрактограммы для каждой из фаз. При возникновении расходимости в процессе МНК (ошибки, появление излишне уширенных рефлексов и т.п.) следует обращать внимание на величины следующих параметров (см. стрелки на Рис. 5.12):

- a. Значения профильных параметров не должны превышать по модулю 0.5 – 1. Параметр W должен быть положительным. Оптимальное сочетание знаков параметров: $U > 0$, $V < 0$, $W > 0$. При возникновении расходимости и выходе параметров за пределы допустимого диапазона следует уменьшить число уточняемых параметров (уточнение только W и V или только W). В последних случаях все параметры должны быть положительны.

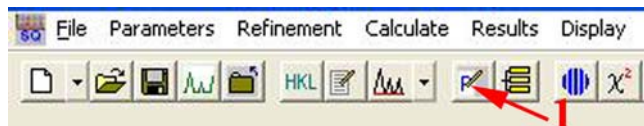


Рис. 5.11. Кнопка вызова окна «Parameters».

- b. Значение экспоненты Пирсона («Shape») должно находиться в диапазоне 1 – 10.
- c. Значение параметра τ («Preferred orientation») должно находиться в пределах ~ 0.3 - ~ 3.0 .
- d. Значение инструментального сдвига нуля («Instrument Zero») не должно превышать по модулю 0.1.
- e. Значение фактора асимметрии

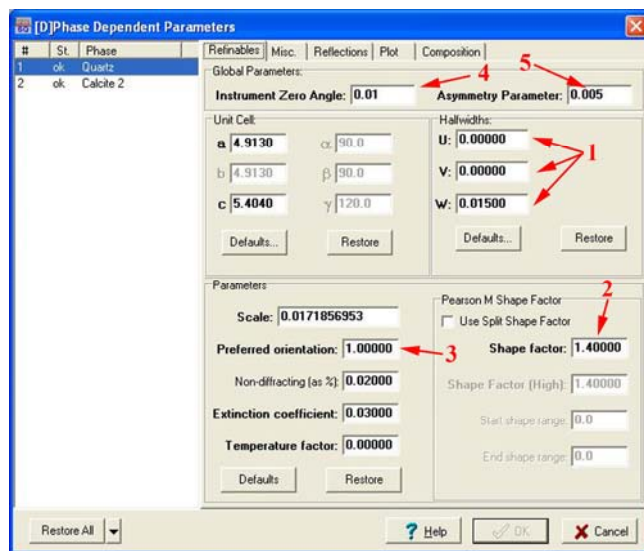


Рис. 5.12. Окно «Parameters».

должно быть положительно и не превышать по модулю 0.5.

При выходе значений за рамки диапазонов кнопкой «Defaults» можно восстановить значения «по умолчанию». При повторяющейся расходимости следует отказаться от уточнения нестабильных переменных.

Пример уточнения хорошего качества показан на Рис. 5.13.

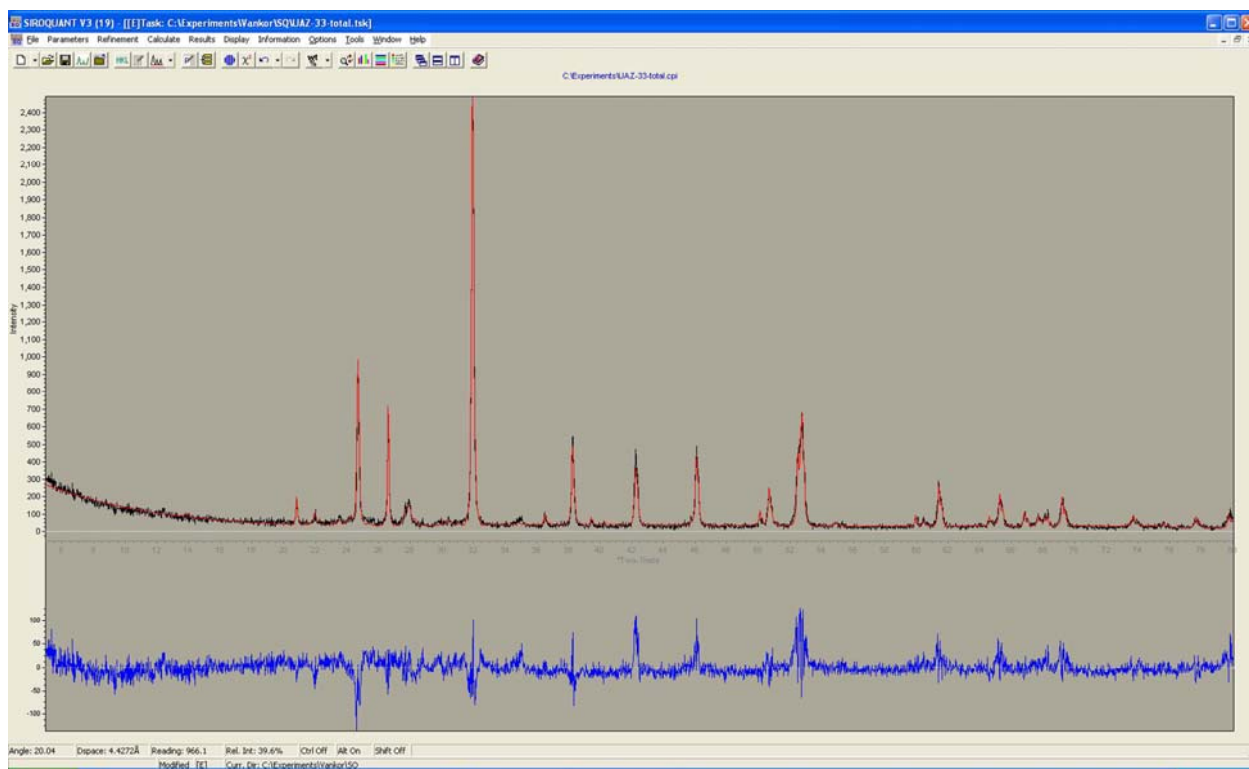
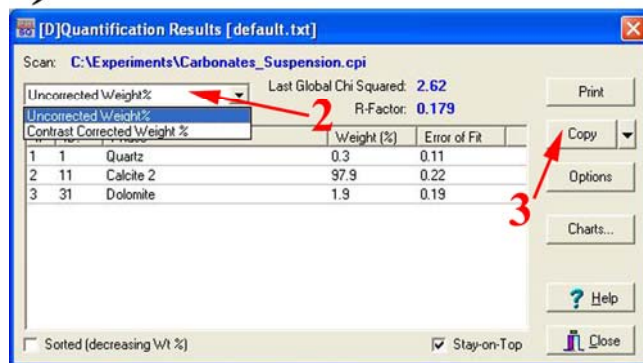


Рис. 5.13. Пример качественного уточнения.

После завершения уточнения (т.е. достижения минимума с отсутствием значимых изменений R_p и χ^2 и незначительных особенностей на разностной дифрактограмме, например Рис. 5.13) результаты количественного фазового анализа можно вывести на экран кнопкой «1» (Рис. 5.1а). Рядом с этой кнопкой расположена стрелка списка функций, при нажатии на которую возникает меню (Рис. 5.14а). Выбор пункта «Quantification» аналогичен нажатию кнопки.



а)



б)

Рис. 5.14. Вызов окна с результатами количественного РФА (а) и окно с фазовым составом (б).

В появляющемся окне (Рис. 5.14б) приводятся данные о массовых долях всех фаз, а также расчетные погрешности для этих величин. **Важно отметить**, что по умолчанию в этом окне приводятся данные после коррекции на т.н. микроабсорбцию по модели Бриндли (опция «*Contrast Corrected Weight*», «2», Рис. 5.14б). Т.к. достоверные данные о размерах кристаллитов, требующиеся для расчета по этой модели, для большинства образцов отсутствуют, **рекомендуется**

использовать опцию «Uncorrected weight» (результаты анализа в обоих приближениях сходятся в предположении бесконечно малых частиц).

Скопировать полученные результаты можно с помощью кнопки «Copy» («3», Рис. 5.14б). После этого таблица с фазовым составом может быть вставлена в практически любой редактор Microsoft Office: MS Word и/или MS Excel и т.п.

При выборе в меню (Рис. 5.14а) опции «Composition» открывается окно с рассчитанным из фазового состава химическим составом образца (Рис. 5.15). Расчет можно представлять как в форме содержаний элементов, так и в форме содержаний соответствующих оксидов («1» на Рис. 5.15). Как и в предыдущем случае, рекомендуется использовать опцию «Uncorrected weight» (выбор в строке «2» на Рис. 5.15). Скопировать результаты также можно с помощью кнопки «Copy».

Element	Phase	Quartz	Calcite 2	Dolomite
List	Totals	0.3	97.9	1.8
Si	0.13	0.13		
O	48.04	0.14	46.97	0.93
Ca	39.61		39.22	0.39
C	11.99		11.75	0.23
Mg	0.23			0.23

Рис. 5.15. Окно в расчетным химическим составом.

После проведения уточнения полученные результаты можно сохранить либо в форме задания (*Task*, формат *.tsk, пункты *File/Save* или *Save as...* в главном меню) или в форме шаблона (*Template*, формат *.tmk, пункт *File/Save as template...* в главном меню). Использование шаблонов удобно в случае анализа большого количества сходных по фазовому составу образцов. **В этом случае после открытия шаблона необходимо загрузить новую дифрактограмму через *File/Load Scan...***

5.3 Сложные случаи уточнения в программном комплексе Siroquant.

5.3.1 Ручное вычитание фона.

При сложной форме фона (глинистые минералы, широкие гало аморфных фаз) может потребоваться вычитание фона в ручном режиме с последующим уточнением. Для этого в основном меню программы в пункте «Parameters» (Рис. 5.4) следует выбрать пункт «Background substraction». При этом открывается окно вычитания фона (Рис. 5.16). В этом окне присутствует экспериментальная дифрактограмма, на которой красными окружностями показаны положения точек фона (стрелка «1»). Следует откорректировать положение фона за счет смещения точек (щелкнув на окружности мышкой и удерживая

кнопку нажатой, передвигайте окружности) и добавления/удаления точек (двойной щелчок на нужном участке дифрактограммы).

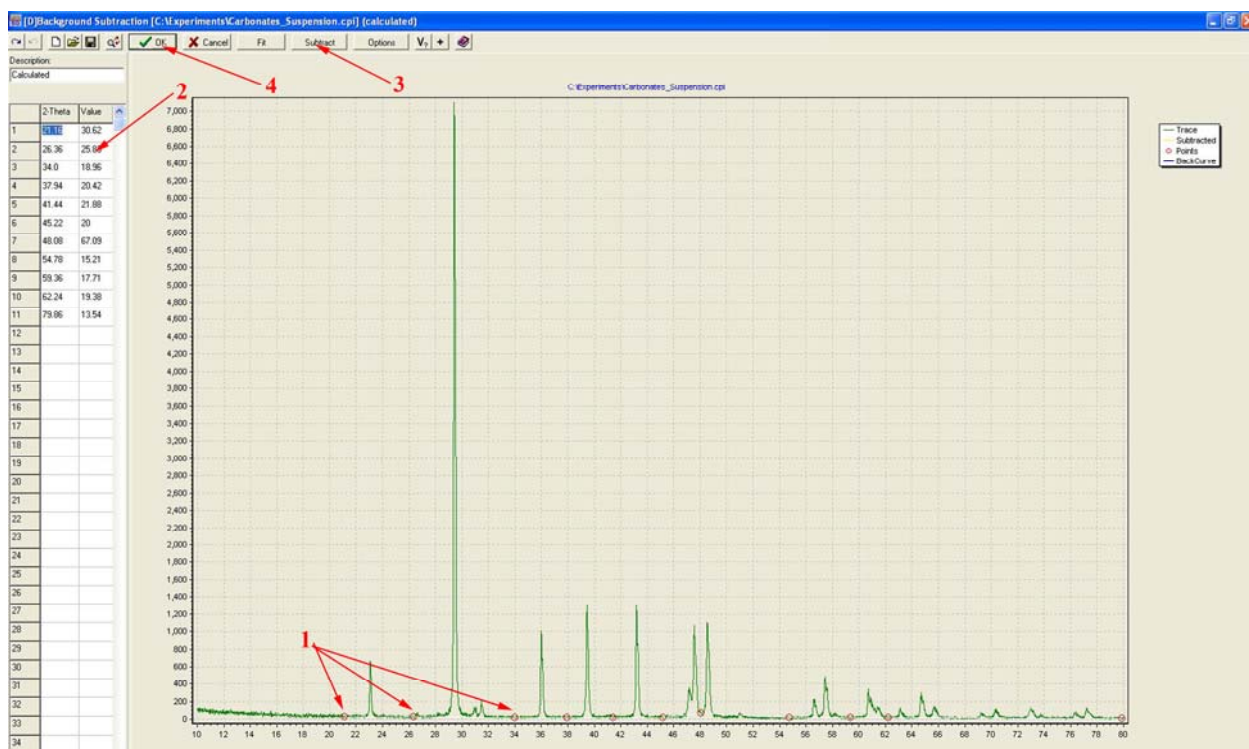
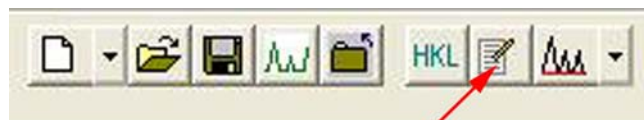


Рис. 5.16. Окно вычитания фона.

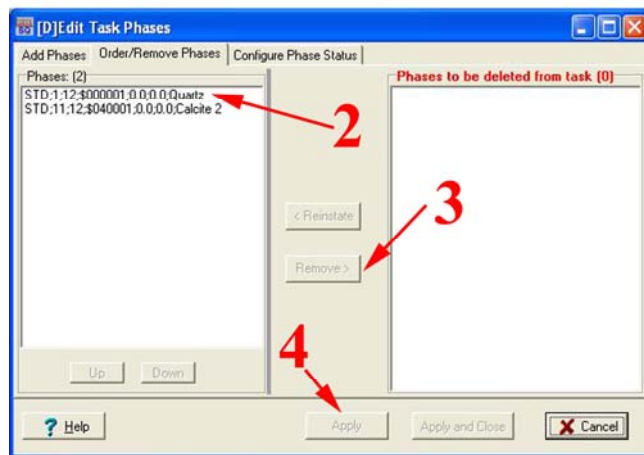
В колонке справа («2», Рис. 5.16) показаны координаты точек фона (2θ , I). После редактирования фона следует вычесть его из дифрактограммы кнопкой «Subtract» («3» на Рис. 5.16) и затем подтвердить действие кнопкой «OK» («4» на Рис. 5.16). При этом окно закроется, и в рабочей области будет представлена дифрактограмма с уже вычтенным фоном. Если фон до его вычитания уже уточнялся в автоматическом режиме, обнулите значения коэффициентов (кнопка «Defaults» в окне задания параметров уточнения фона, Рис. 5.56).

5.3.2 Добавление/удаление фаз.

Если в ходе уточнения обнаруживается, что для более точного описания дифрактограммы необходимо использовать другую структурную модель для одной из фаз, добавить фазу, присутствующую в виде микропримеси, и/или изменить ось текстурирования (см. п.5.2.3) следует воспользоваться процедурой добавления/удаления фаз «Add/Remove Phases». Вызов ее осуществляется кнопкой «1» (Рис. 5.17а). В появляющемся окне присутствуют три вкладки «Order/Remove Phases» (открывается по умолчанию), «Add Phases» и «Configure phase status».



а)



б)

Рис. 5.17. Вызов (а) окна удаления и добавления фаз (б).

Вкладка «Order/Remove Phases» (Рис. 5.17б) позволяет удалить фазу (или фазы), выбрав ее в списке 2, переместив в список удаляемых фаз кнопкой «Remove» (3) и применив изменения кнопкой «Apply» (4). Кнопки «Up» и «Down» (находятся под списком фаз) служат для упорядочения списка фаз, используемых в уточнении. После упорядочения списка следует применить изменения кнопкой «Apply» (4).

Вкладка «Add Phases» совпадает по функциональности с диалогом выбора фаз, показанным на Рис. 5.2. Как и для предыдущей вкладки, все внесенные изменения подтверждаются кнопкой «Apply» (4).

Удаление и добавление фаз может потребоваться при изменении оси текстурирования, о котором подробно рассказывается в следующем разделе.

6. Оформление результатов исследования.

7. Список литературы.

1. Л.М.Ковба, В.К.Трунов. *Рентгенофазовый анализ*. М:МГУ, 1976.-231 с.
2. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.:ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.
3. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Kluwer Academic Publishers, 2003. – 703 с.
4. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford Univ. Press, 1989. – 332 с.
5. Young R.A., *The Rietveld Method*. Oxford Univ. Press, 1996. – 298 с.
6. International Tables for Crystallography (2006). Vol. A. IUCr., 2006.