

ПРОТОКОЛ ИЗМЕРЕНИЙ
ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ
НА РЕНТГЕНОВСКОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ ДРОН-8Н

Санкт-Петербург

2024 г.

1. Цель измерений

- 1.1. Проведение рентгенофазового анализа полиминеральных порошковых образцов на многофункциональном дифрактометре ДРОН-8Н производства АО «ИЦ «Буревестник» для предварительной оценки производительности оборудования при решении задач горнодобывающей промышленности.
- 1.2. Для сравнения Заказчиком были присланы рентгенограммы тех же самых образцов, измеренные на зарубежном дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором (ПЧД).

2. Объект измерений

- 2.1. Полиминеральные порошковые образцы в количестве 5 штук (Таблица 1).

3. Время и место проведения измерений

- 3.1. Измерения образцов проводились в лаборатории РДиМ АО «ИЦ Буревестник» в период с 23 по 27 апреля 2024 года.

4. Аппаратура, применявшаяся для измерений

- 4.1. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н
 - 4.1.1. Рентгеновская трубка 1.3 БСВ-29 Со.
 - 4.1.2. Приставка с вращением
 - 4.1.3. Система быстрой регистрации с ПЧД Mythen 2R 1D

5. Методика проведения РД измерений и анализа

5.1. Приготовление образцов

- 5.1.1. Порошковые образцы запрессовывали в низкофоновые кюветы из монокристаллического кремния 911 с лункой диаметром 20 мм и глубиной 0.5 мм.

5.2. Условия измерения образцов на дифрактометре

- 5.2.1. Высоковольтный режим работы трубки – 40 кВ, 30 мА;
- 5.2.2. Радиус гониометра – 200 мм;
- 5.2.3. Коллимация первичного пучка – экваториальные диафрагмы 0,5 и 1,0 мм, щель Соллера расходимостью 1.5 градуса;
- 5.2.4. Коллимация дифрагированного пучка – щель Соллера расходимостью 2.5 градуса;

- 5.2.5. Бета-фильтр (Fe-фольга);
- 5.2.6. Метод сканирования Θ - Θ ;
- 5.2.7. Режим сканирования – дискретный;
- 5.2.8. Диапазон сканирования 2θ – от 5 до 90° ;
- 5.2.9. Шаг сканирования – $0,2^\circ$;
- 5.2.10. Экспозиция в точке – 1 с;
- 5.2.11. Количество активных каналов (стрипов) детектора – 400;
- 5.2.12. Вращение образцов в собственной плоскости – включено;
- 5.2.13. Время измерения – 15 мин.

5.3. Сравнение, обработка и анализ измеренных данных

- 5.3.1. Рентгенограммы, полученные в цифровом виде, сравнивали, обрабатывали и анализировали в программном комплексе КДА (разработка АО «ИЦ «Буревестник»).
- 5.3.2. С помощью встроенной картотеки был проведен качественный фазовый анализ для сравнения с присланными данными.
- 5.3.3. Был проведен количественный фазовый анализ методом Ритвельда как по данным, измеренным на ДРОН-8Н, так и по данным Заказчика, измеренным на зарубежном дифрактометре.
- 5.3.4. Был проведен анализ минимально необходимого времени для измерения и анализа одного образца для предварительной оценки производительности нашего оборудования.
- 5.3.5. Был проведен анализ возможности увеличения интенсивности за счет установки более мощной рентгеновской трубки, уменьшения радиуса гониометра и увеличения количества активных каналов в ущерб угловому разрешению.

5.4. Результаты проведенных исследований фазового состава образцов приведены в Таблице 1 и проиллюстрированы рисунками и диаграммами в Приложениях А-В.

6. Результаты и выводы

- 6.1. Проведены измерения 5 полиминеральных порошковых проб на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н.
- 6.2. Были диагностированы основные минералы, а также микропримеси (рис. А-1).

- 6.3. Все образцы являются многокомпонентными смесями породообразующих и рудных минералов в различных концентрациях. Количество минералов в различных пробах изменяется от 5 до 11.
- 6.4. По угловому разрешению, интенсивностям рефлексов и уровню фона рентгенограммы, полученные на ДРОН-8Н с ПЧД при активации 400 каналов, сравнимы с данными, полученными Заказчиком, однако, наблюдается значительная разница линии фона (рис. А-2). Во всех случаях линия фона является плавной и может быть легко аппроксимирована полиномом n -ой степени. Из полученных значений факторов расходимости при уточнении методом Ритвельда (рис. В1-В4) становится очевидным, что в присланных Заказчиком рентгенограммах была проведена корректировка фона, в результате чего была нарушена исходная статистика измерений.
- 6.5. Различия в фазовом составе, полученные методом Ритвельда по данным Заказчика и по нашим измерениям, связаны с неоднородностью самих проб, а также (предположительно) с различиями в пробоподготовке, а именно в степени запрессовки порошков в кюветы. Поскольку одними из основных породообразующих минералов являются слоистые силикаты, то при пробоподготовке и дальнейшем анализе рентгенограмм необходимо учитывать преимущественную ориентацию частиц (текстуру).
- 6.6. По результатам измерений предоставленных проб были установлены оптимальные условия (коллимация, высоковольтный режим, шаг, экспозиция, число активных каналов) для максимального сокращения времени при минимальном ухудшении качества получаемых данных по угловому разрешению и интенсивности в расчете на количественный анализ полнопрофильным методом Ритвельда в диапазоне углов 5 – 90 град. Время измерения одного образца в указанном диапазоне составила около 15 мин, что являлось требованием Заказчика. При этом полученные данные позволяют количественно определять микропримеси с концентрациями ~ 0.3 масс.%.
- 6.7. Для повышения достоверности количественного анализа сложных полиминеральных систем есть возможность увеличить накапливаемую интенсивность за счет трех факторов. Первый – оснащение дифрактометра более мощной рентгеновской трубкой модели БСВ-41 (2.0 кВ) вместо БСВ-29 (1.3 кВ), что позволяет проводить измерения на режиме 40-45 кВ и 40 мА. Второй - увеличение количества активных каналов до 500-600, что несколько ухудшит угловое разрешение рентгенооптической системы (рис. 1а и б), но зато позволит

надежно диагностировать микропримеси. Изменение числа активных каналов можно проводить до или во время измерения. Третий вариант - уменьшение радиуса гониометра до 180 мм, что также позволит получить небольшой выигрыш в интенсивности, но также за счет некоторого ухудшения углового разрешения.

6.8. При оснащении дифрактометра ДРОН-8Н более мощной рентгеновской трубкой, уменьшении радиуса гониометра и использовании максимально возможного числа каналов ПЧД можно будет выбирать между уменьшением времени измерения и улучшением качества данных.

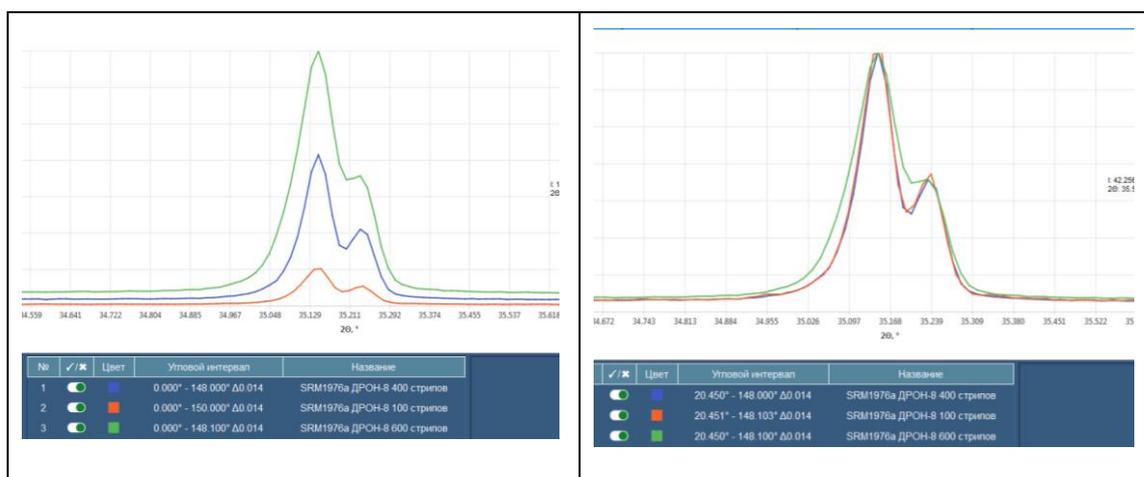


Рис. 1 - Сравнение рефлекса корунда (SRM 1976), измеренного при различном количестве активных каналов (слева – интенсивности не нормированы, справа – нормированы для сравнения углового разрешения).

Таблица 1

| № п.п. | Обозначение образца | Описание образца | Минеральный состав | | Концентрация, масс. % | |
|-----------|---|--|--------------------|--|-----------------------|---------------------|
| | | | Название | Хим. состав | Наши измерения | Измерения Заказчика |
| 1 | -1 | Карбонатная руда с высоким содержанием кальцитов и доломита | Кальцит | CaCO ₃ | 69.9 | 74.7 |
| | | | Кварц | SiO ₂ | 15.6 | 10.7 |
| | | | Доломит | CaMg(CO ₃) ₂ | 9.4 | 11.5 |
| | | | Мусковит | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 3.7* | 1.1* |
| | | | Клинохлор | Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ | 0.3* | 1.0* |
| | | | Сидерит | FeCO ₃ | 0.6 | 0.5 |
| | | | Пирит | FeS ₂ | 0.5 | 0.3 |
| 2 | -2 | Пирротиновый флотоконцентрат (продукт обогащения руды) | Пирротин | Fe ₇ S ₈ | 92.6 | 77.2 |
| | | | Кальцит | CaCO ₃ | 2.4 | - |
| | | | Кварц | SiO ₂ | 1.7 | 1.4 |
| | | | Мусковит | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 2.0 | 18.9* |
| | | | Арсенопирит | AsFeS | 1.2 | 2.5 |
| 3 | -3 | Флотоконцентрат (продукт обогащения руды) содержит сульфиды (арсенопирит, пирротин, пирит, стибнит, бертьерит) | Пирротин (4С) | Fe ₇ S ₈ | 19.0 | 22.0 |
| | | | Пирротин (5С) | Fe ₉ S ₁₀ | 5.3 | 8.4 |
| | | | Кварц | SiO ₂ | 29.6 | 23.8 |
| | | | Кальцит | CaCO ₃ | 18.5 | 18.4 |
| | | | Пирит | FeS ₂ | 3.7 | 7.9 |
| | | | Арсенопирит | AsFeS | 7.3 | 9.2 |
| | | | Мусковит | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 3.7* | 3.3* |
| | | | Биотит | KFeMg ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 4.0* | - |
| | | | Доломит | CaMg(CO ₃) ₂ | 4.2 | 3.4 |
| | | | Бертьерин | FeS ₄ Sb ₂ | 1.6 | 2.8 |
| Клинохлор | Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ | 2.9* | 0.8* | | | |
| 4 | -4 | Сурьмянистая руда, присутствуют слюды, карбонаты | Доломит | CaMg(CO ₃) ₂ | 34.3 | 40.0 |
| | | | Кальцит | CaCO ₃ | 22.1 | 20.9 |
| | | | Кварц | SiO ₂ | 37.5 | 32.7 |
| | | | Мусковит | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 4.5* | 3.1* |
| | | | Клинохлор | Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ | 0.3* | 1.7* |
| | | | Бертьерин | FeS ₄ Sb ₂ | 1.3 | 1.3 |
| | | | Пирит | FeS ₂ | - | 0.3 |
| 5 | -5 | Слюдистая руда с высоким содержанием мусковита и биотита | Кварц | SiO ₂ | 58.2 | 47.1 |
| | | | Мусковит 2М1 | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 10.9* | 10.8* |
| | | | Мусковит 2М2 | KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 9.6* | 18.7* |
| | | | Биотит | KFeMg ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | - | 5.5* |
| | | | Кальцит | CaCO ₃ | 4.2 | 5.1 |
| | | | Альбит | NaAlSi ₃ O ₈ | 1.6 | 5.7 |
| | | | Клинохлор* | Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ | 15.5* | 7.1* |

* При анализе уточняли коэффициент текстуры по направлению [001].

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Экспериментальные данные

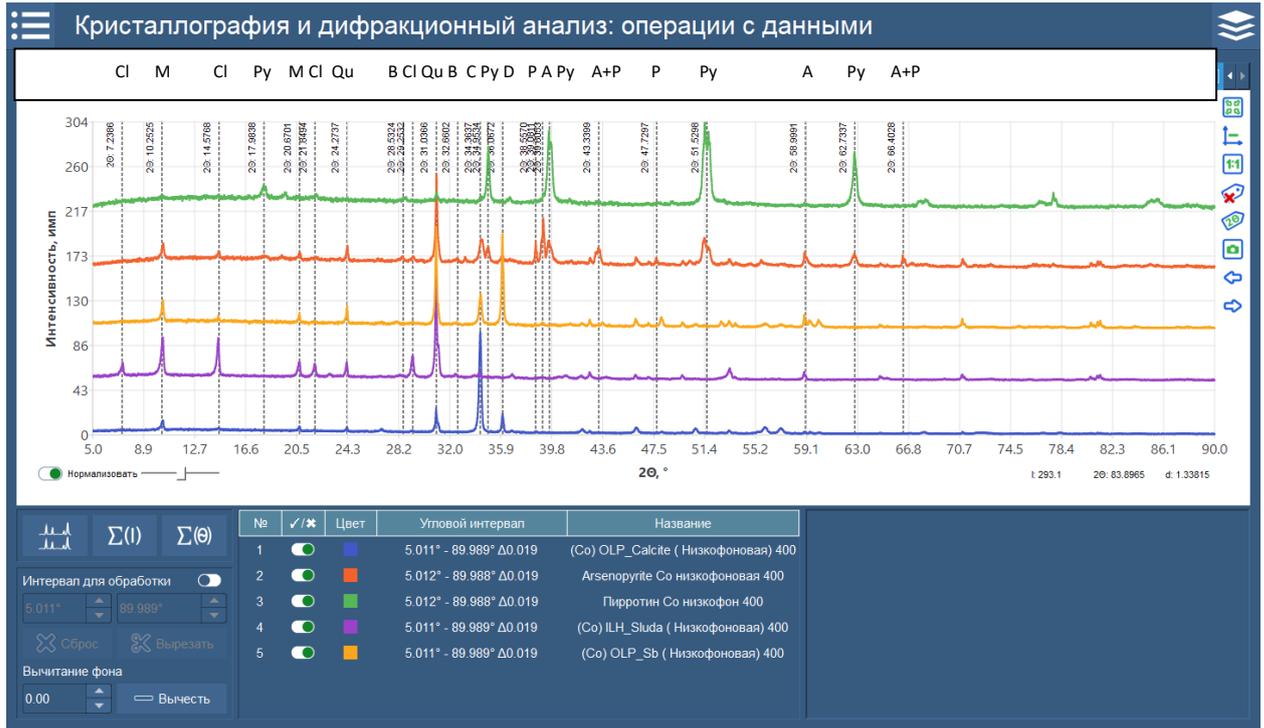


Рисунок А-1 – Сравнение измеренных рентгенограмм для 5 образцов с диагностическими линиями основных фаз (указаны в табл. 1):

Cl – хлорит, М – мусковит, Qu – кварц, С – кальцит, D – доломит, Р – пирит, Py – пирротин, А – арсенипирит, В - бертьерит.

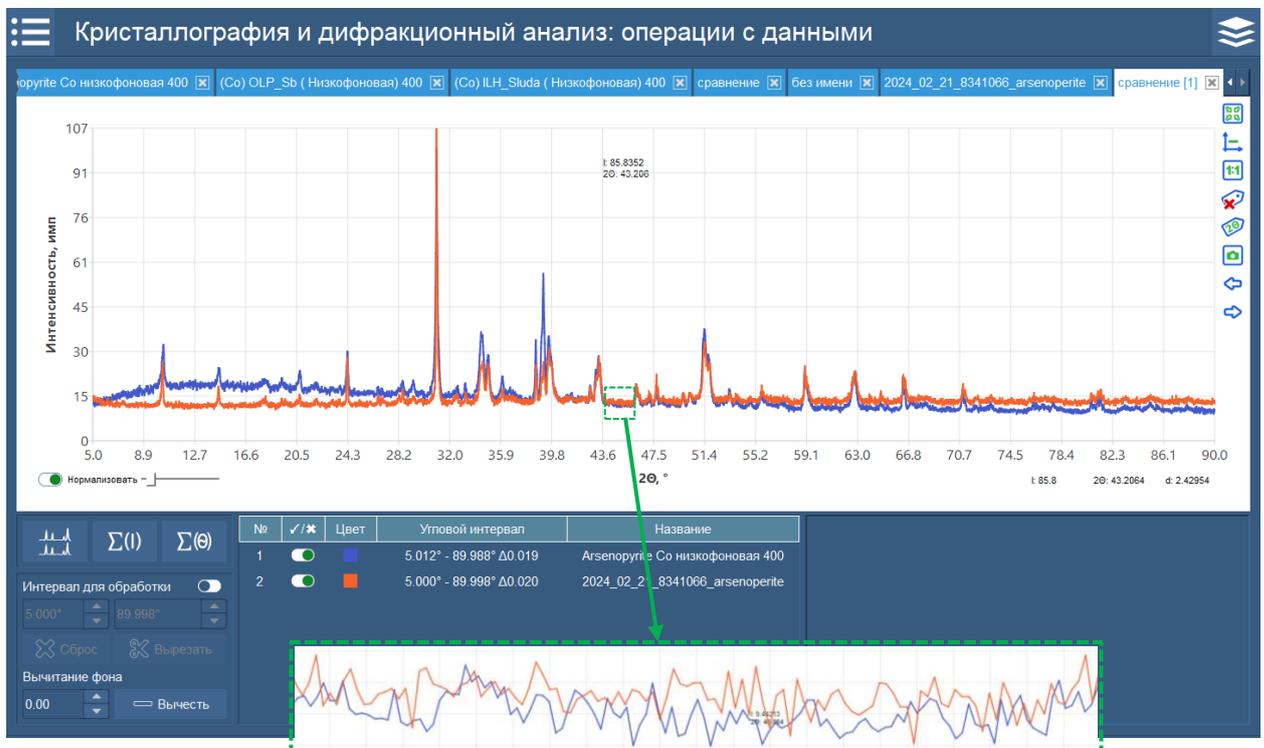


Рисунок А-2 – Сравнение рентгенограмм для пробы-3, измеренных на ДРОН- 8Н и зарубежном дифрактометре (нормированы для сравнения рефлексов и фона).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Качественный фазовый анализ по встроенной картотеке порошковых данных

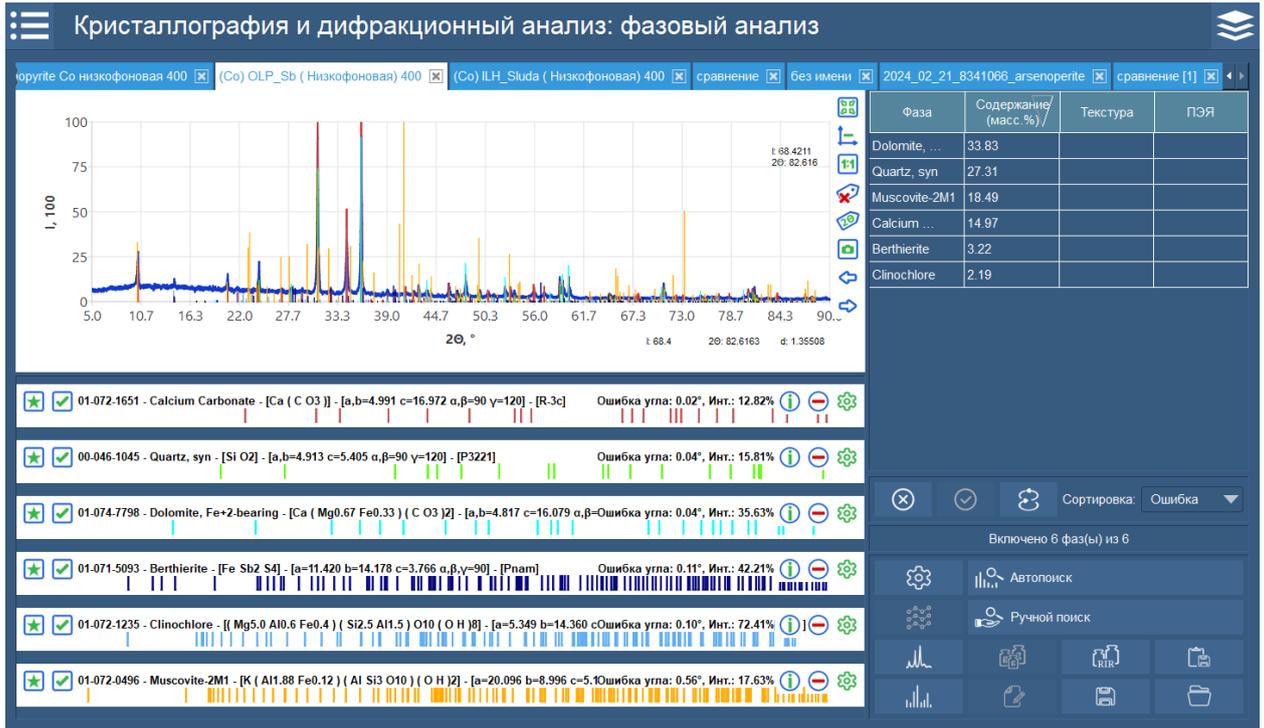


Рисунок Б-1 – Пример диагностики фаз и полуколичественный RIR анализ пробы-4

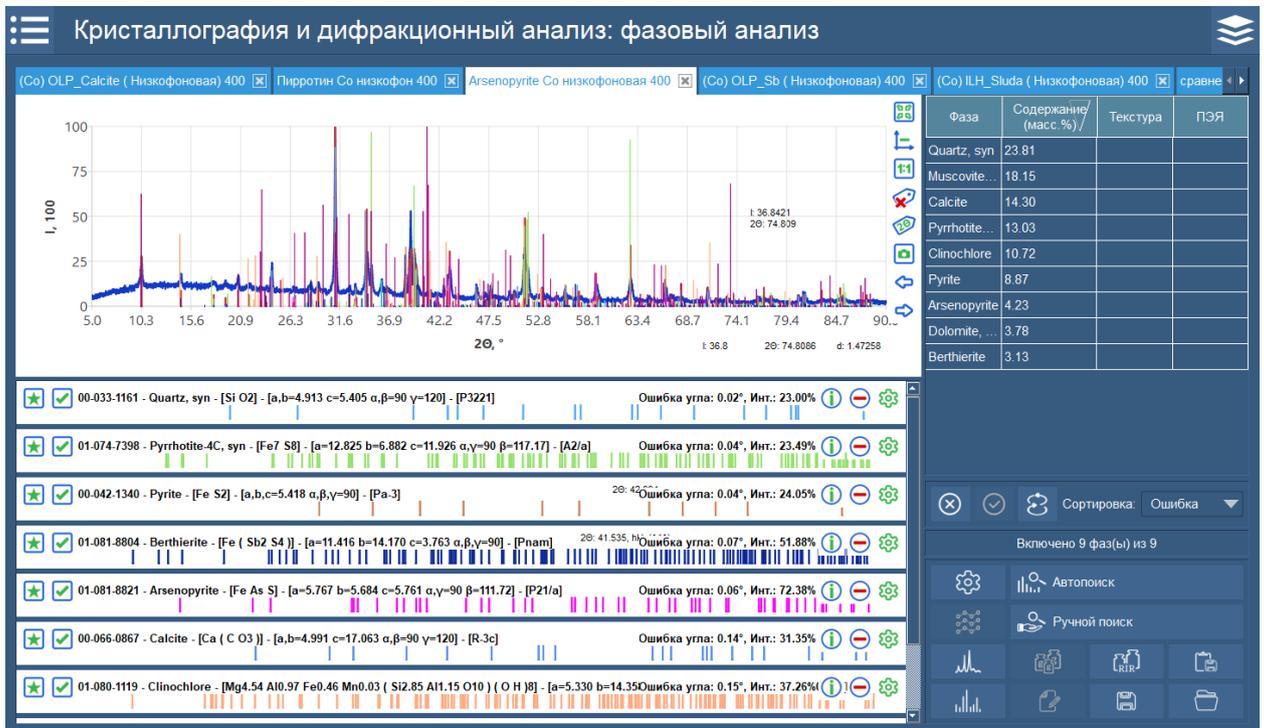
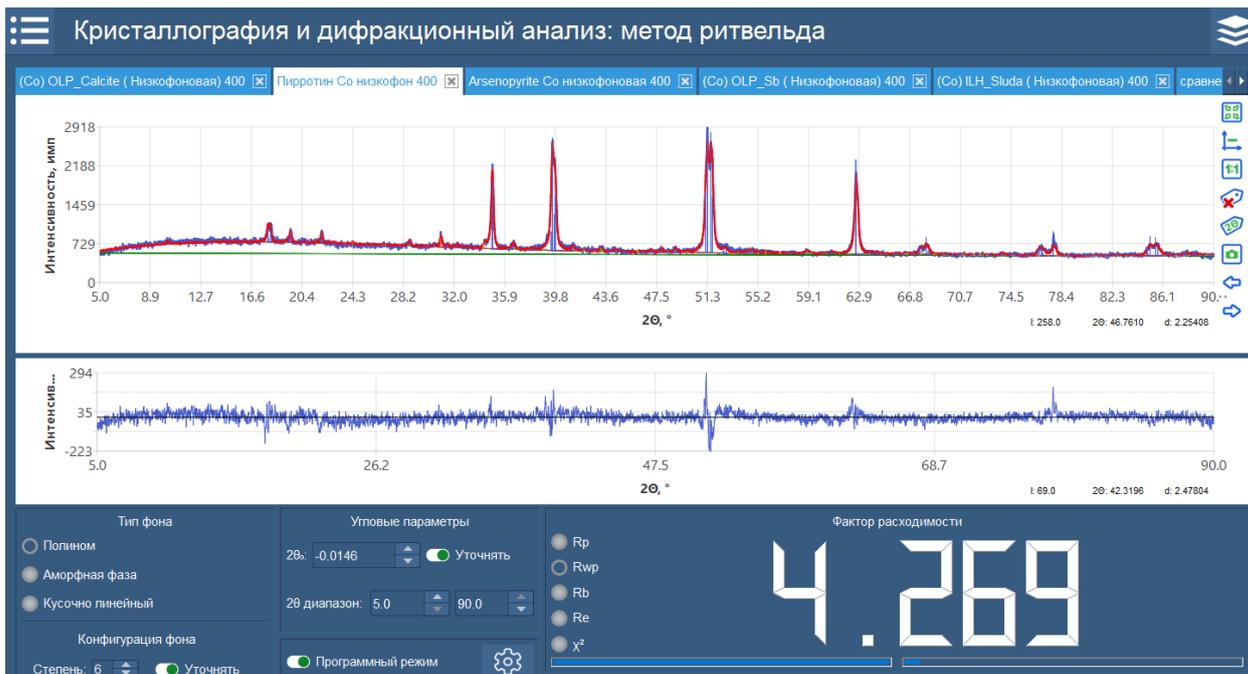


Рисунок Б-2 – Пример диагностики фаз и полуколичественный RIR анализ пробы-3

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Количественный фазовый анализ полнопрофильным методом Ритвельда



Уточняемые параметры

Выбор и редактирование параметров для уточнения

| Фаза | Содержание (масс.%) | a | b | c | α | β | γ | Асим | ЛГ | U | V | W | Текстура |
|---|---|---|--|---|---|--|--|---|--|--|--|--|-------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Pyrrhotite 4C | <input checked="" type="checkbox"/> 92.62 | <input checked="" type="checkbox"/> 11.9173 | <input checked="" type="checkbox"/> 6.8777 | <input checked="" type="checkbox"/> 12.9155 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 118.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> -0.14 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 9.394 | <input checked="" type="checkbox"/> -3.762 | <input checked="" type="checkbox"/> 3.131 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> quartz1 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.74 | <input checked="" type="checkbox"/> 4.9133 | <input checked="" type="checkbox"/> 4.9133 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.4212 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 120.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.19 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.14 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.000 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.000 | <input checked="" type="checkbox"/> 2.707 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> muscovite | <input checked="" type="checkbox"/> 1.99 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.2686 | <input checked="" type="checkbox"/> 8.9655 | <input checked="" type="checkbox"/> 19.9124 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 94.46 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> -2.62 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.54 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.000 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.000 | <input checked="" type="checkbox"/> 15.610 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> calcite1 | <input checked="" type="checkbox"/> 2.44 | <input checked="" type="checkbox"/> 4.9980 | <input checked="" type="checkbox"/> 4.9980 | <input checked="" type="checkbox"/> 17.0517 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 120.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.09 | <input checked="" type="checkbox"/> 1.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 59.339 | <input checked="" type="checkbox"/> 13.485 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.685 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> Arsenopyrite | <input checked="" type="checkbox"/> 1.21 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.7357 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.6538 | <input checked="" type="checkbox"/> 5.7628 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> 110.90 | <input checked="" type="checkbox"/> 90.00 | <input checked="" type="checkbox"/> -0.22 | <input checked="" type="checkbox"/> 0.45 | <input checked="" type="checkbox"/> 10.000 | <input checked="" type="checkbox"/> 8.927 | <input checked="" type="checkbox"/> 6.163 | <input checked="" type="checkbox"/> |

Рисунок В-1 Количественный анализ пробы-2 по нашим данным

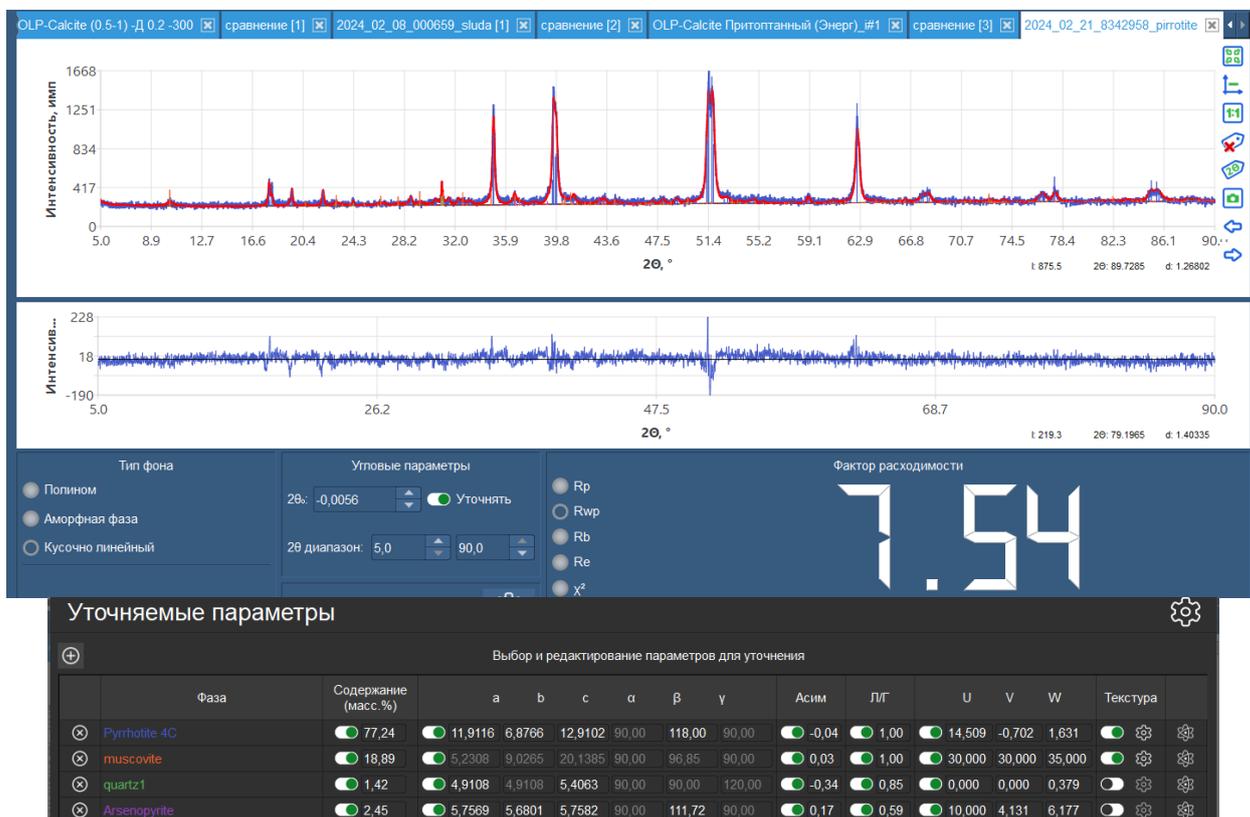
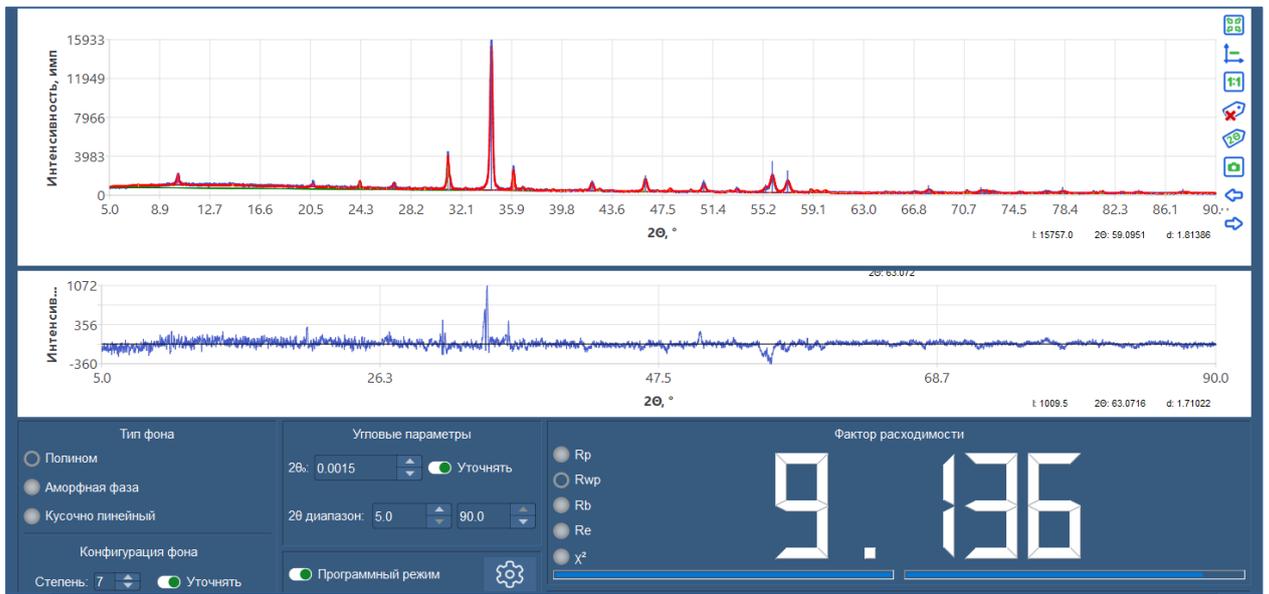


Рисунок В-2 Количественный анализ пробы-2 по измерениям Заказчика



Уточняемые параметры

Выбор и редактирование параметров для уточнения

| Фаза | Содержание (масс.%) | a | b | c | α | β | γ | Асим | ЛГ | U | V | W | Текстура |
|---------------|---------------------|--------|--------|---------|-------|-------|--------|-------|------|--------|---------|-------|----------|
| calcite1 | 69.94 | 4.9811 | 4.9811 | 17.0138 | 90.00 | 90.00 | 120.00 | -0.21 | 0.59 | 42.632 | 0.000 | 0.063 | |
| dolomite corr | 9.42 | 4.8188 | 4.8188 | 16.0512 | 90.00 | 90.00 | 120.00 | 0.08 | 0.21 | 23.357 | 0.000 | 0.063 | |
| quartz1 | 15.58 | 4.9162 | 4.9162 | 5.4082 | 90.00 | 90.00 | 120.00 | -0.18 | 0.95 | 1.657 | -1.666 | 1.595 | |
| muscovite | 3.73 | 5.2025 | 9.0332 | 20.0741 | 90.00 | 95.53 | 90.00 | 0.01 | 0.94 | 12.567 | -6.168 | 3.746 | |
| clinochlore | 0.31 | 5.3365 | 9.4480 | 14.3500 | 90.00 | 98.94 | 90.00 | -0.04 | 1.00 | 48.307 | -29.902 | 7.192 | |
| FeS2 | 0.45 | 5.4193 | 5.4193 | 5.4193 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | -0.44 | 0.58 | 0.000 | 0.000 | 2.980 | |
| sident1 | 0.57 | 4.6733 | 4.6733 | 15.5810 | 90.00 | 90.00 | 120.00 | -0.27 | 0.41 | 0.000 | 0.000 | 2.785 | |

Рисунок В-3 Количественный анализ пробы-1 по нашим данным

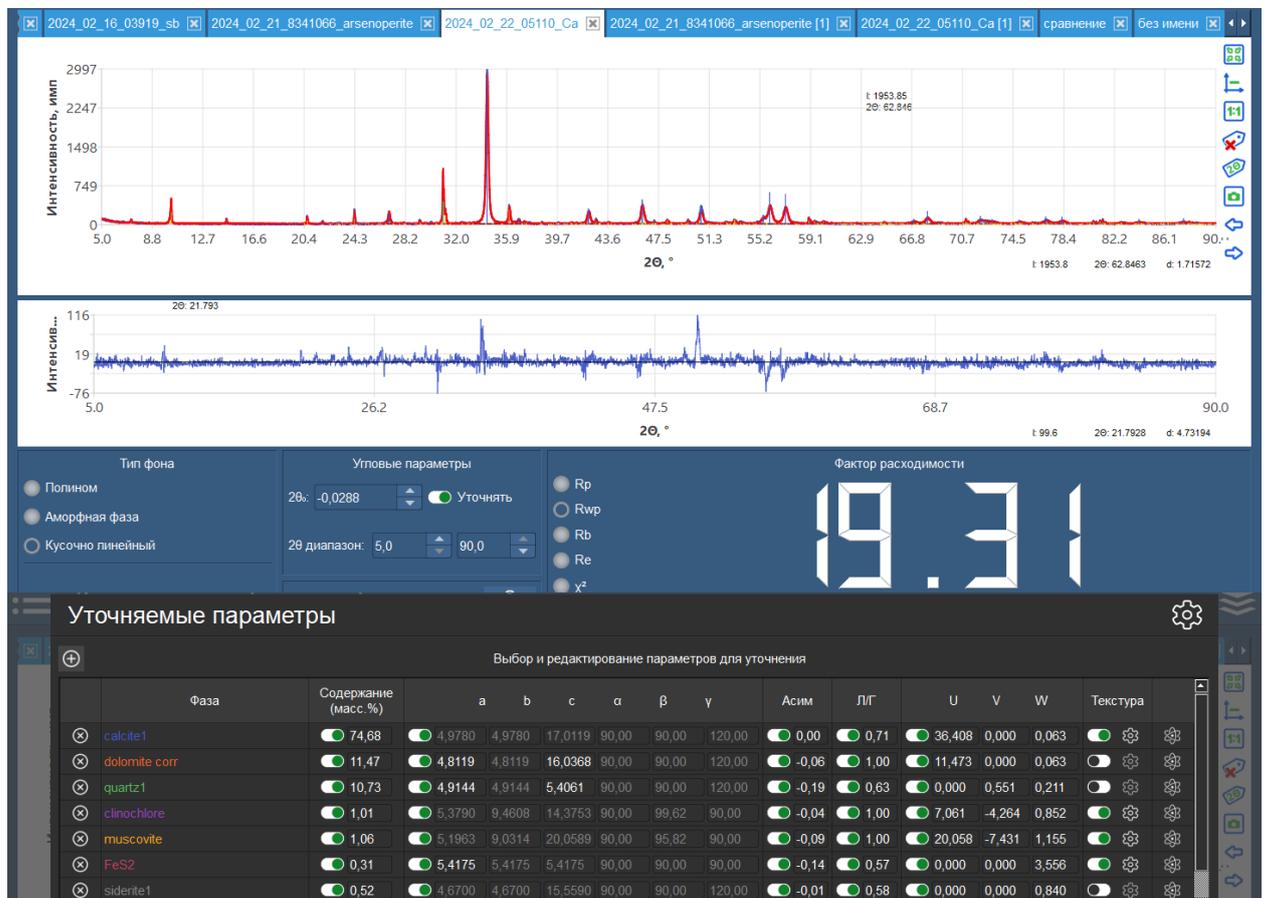


Рисунок В-4 Количественный анализ пробы-1 по измерениям Заказчика.