

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

METROLOGICAL SUPPORT OF MODERN TECHNOLOGIES

Статья поступила в редакцию 30.12.2014,
доработана 09.02.2015

УДК 543.442; 539.26; 546.06; 620.11:006.002

МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Якимов И.С., Кирик С.Д., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Бабкина Т.А., Савушкина С.И.

Описываются результаты нестандартизированного количественного рентгенофазового анализа минерального состава пяти стандартных образцов элементного состава сульфидной руды и технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик Олимпиадинского ГОК. Оценивается соответствие полученного минерального и аттестованного элементного составов. Делается вывод о возможности создания на основе стандартных образцов элементного состава стандартных образцов фазового состава для настройки автоматизированных градуировочных рентгенофазовых методов анализа минерального состава руды и технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик. Обсуждаются методические аспекты разработки стандартных образцов фазового состава.

Ключевые слова: стандартные образцы элементного состава, количественный рентгенофазовый анализ, стандартные образцы фазового состава, золотосодержащие сульфидные руды.

✓ **Ссылка при цитировании:** Методический подход к разработке стандартных образцов фазового состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик / И.С. Якимов [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 1. С. 3–15.

Авторы:

ЯКИМОВ И.С.

Профессор кафедры композиционных материалов и физикохимии металлургических процессов ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (СФУ), д-р физ.-мат. наук
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79
Тел.: 8 (391) 206-37-73
E-mail: i-s-yakimov@yandex.ru

ДУБИНИН П.С.

Доцент кафедры композиционных материалов и физикохимии металлургических процессов ФГАОУ ВПО СФУ, канд. техн. наук
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79
E-mail: dubinin-2005@yandex.ru

ПИКСИНА О.Е.

Инженер-исследователь ФГАОУ ВПО СФУ
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск,
пр-т Свободный, 79
E-mail: opiksina@gmail.com

КИРИК С.Д.

Профессор кафедры композиционных материалов
и физикохимии металлургических процессов
ФГАОУ ВПО СФУ, д-р хим. наук
Российская Федерация, 660041, г. Красноярск,
пр-т Свободный, 79
E-mail: kiriksd@yandex.ru

САВУШКИНА С.И.

Заведующий лабораторией минералогических
исследований ЗАО «Золотодобывающая компания
«Полюс» (ЗАО «ПОЛЮС»)
Российская Федерация, 660061, г. Красноярск,
ул. Цимлянская, 37
E-mail: savushkinasi@polyusgold.com

БАБКИНА Т.А.

Заведующий лабораторией анализа минерального
сырья ЗАО «ПОЛЮС»
Российская Федерация, 660061, г. Красноярск,
ул. Цимлянская, 37
E-mail: BabkinaTA@polyusgold.com

Применяемые сокращения:

РСА – рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
КРФА – количественный рентгенофазовый анализ

СОФС – стандартные образцы фазового состава
ЗИФ – золотоизвлекательные фабрики

Введение

Свойства руды, определяющие технологию ее обогащения и переработки, обусловлены особенностями минерального состава и характером соотношений минералов и минеральных агрегатов. Однако качество руды, как правило, контролируется по данным анализа химического элементного состава, чего недостаточно для высокоэффективного контроля и управления технологическими процессами. Поэтому для аналитического контроля состава руды и технологических продуктов наряду с элементным целесообразно проведение оперативного количественного минералогического анализа.

В последние годы для этих целей интенсивно развивается применение комплексного рентгеноспектрального флуоресцентного (РСА) и количественного рентгенофазового (КРФА) анализа. Технической предпосылкой его развития является создание комбинированных рентгеновских анализаторов со скоростными детекторами, которые могут обеспечить минералогический анализ твердых образцов и пульпы в реальном времени [1]. Лимитирующим звеном здесь являются методы КРФА из-за необеспеченности стандартными образцами фазового состава (СОФС) конкретных руд и технологических продуктов для градуировки этих методов. Альтернативой градуировочным методам мог бы служить нестандартный полнопрофильный КРФА по методу Ритвельда [2], но его недостатком является интерактивность применения, требующая высокой квалификации. В [3]

констатировано, что КРФА по Ритвельду эффективно используется в научно-исследовательских лабораториях, но его использование в промышленности находится на начальной стадии, несмотря на то что есть ряд примеров его успешного применения для автоматизированного КРФА. Вместе с тем нестандартные методы КРФА могли бы во многих случаях использоваться для создания СОФС.

Нами разработана группа методов нестандартного КРФА, часть из которых основана на уточнении фазового состава по дифрактограммам образцов и данным точного химического элементного состава [4, 5], а часть – на развитии полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда [6]. Эти методы были ранее использованы для создания комплекта СОФС охлажденного электролита алюминиевых электролизеров [7], содержащего до 8 минеральных фаз. Образцы были аттестованы в качестве отраслевых и используются для технологического контроля состава промышленного электролита на алюминиевых заводах Объединенной компании «РУСАЛ» [8]. В данной работе описываются результаты нестандартного КРФА минерального состава 5 стандартных образцов элементного состава сульфидной руды и технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик Олимпиадинского ГОК (филиал ОАО «Полюс Золото») [9]. Обсуждаются методические аспекты создания СОФС из СО элементного состава для развития комплексного автоматизированного контроля минерального и химического состава руды и технологических продуктов

ЗИФ с использованием градуировочных методов КРФА и рентгенофлуоресцентного анализа.

Экспериментальная часть

Дифрактограммы СО регистрировались на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (Япония) с использованием монохроматизированного медного излучения, с шагом сканирования $0,02^\circ$. Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью программы ИПС РФА [10] и кристаллографической базы данных PDF2 ICDD [11], включающей 16 тысяч рентгенофазовых эталонов минералов, по методу кластерной фазовой идентификации [12], позволяющему более надежно определять в многофазных образцах фазы с малой концентрацией и с перекрытиями линий. КРФА выполнялся с использованием нестандартного мультирефлексного метода «корундовых чисел» [4] по масштабным коэффициентам фаз в модельном дифракционном спектре образца, построенном из идентифицированных эталонов PDF2. При этом масштабные коэффициенты и корундовые числа фаз оптимизировались по интенсивностям дифракционных линий фаз и балансу расчетного (из КРФА) и аттестованного элементного состава образцов аналогично [5].

Аттестованный элементный состав стандартных образцов приведен в табл. 1, минеральный состав не приводится, так как не указан в паспорте на СО. В таблицу не включены также данные по содержанию золота и серебра, так как содержания соответствующих

фаз во много раз ниже чувствительности серийных порошковых дифрактометров, составляющей около 0,1 масс. %. Высокая точность определения элементного состава СО позволяет использовать его для уточнения концентрации фаз вышеуказанными бесстандартными методами КРФА после выполнения их качественного рентгенофазового анализа.

В табл. 2 приведен минералогический фазовый состав СО по данным КРФА с указанием номеров эталонных дифракционных спектров идентифицированных минералов в PDF2. Качественный фазовый состав в первых трех и в последних двух образцах практически идентичен, количественный же фазовый состав в руде и продуктах существенно варьируется. Дифрактограммы СО VIMS003GC и VIMS005GC и их модельные дифракционные спектры, построенные из эталонов PDF2, представлены на рис. 1, 2. В табл. 3 приведено сравнение аттестованного химического состава СО с вычисленным из данных КРФА.

Особенностью дифрактограмм всех СО является их плохое соответствие эталонам PDF2 ряда фаз, в частности мусковита, арсенопирита, пирротина и кальцита, представляющих собой твердые растворы. По этой причине дифракционные линии мусковита пришлось моделировать двумя эталонами PDF2 (7-42 и 80-742, табл. 2), а кальцита – четырьмя, как показано на рис. 2 с дифрактограммой СО VIMS005, где видны перегибы и асимметрия максимальной линии кальцита, интерпретируемые различными эталонными спектрами кальцита и твердого раствора кальцита с магнием.

Таблица 1
Метрологические характеристики СО ЗИФ Олимпиадинского ГОК (филиал ОАО «Полюс Золото»)

Шифр СО	Название СО	Аттестованные значения характеристик и доверительный интервал, %					
		As	Sb	Fe _{общ.}	Ca	S _{общ.}	C _{общ.}
VIMS001GO	Питание флотации	0,24	0,4	2,97	13,0	1,4	4,39
Δ ($p = 0,95$)		0,01	0,01	0,12	0,3	0,02	0,08
VIMS002GT	Хвосты флотации	0,11	0,15	2,58	13	0,86	4,73
Δ ($p = 0,95$)		0,004	0,004	0,11	0,3	0,02	0,08
VIMS003GC	Флотоконцентрат	3,75	4,43	15,9	5,66	14,9	4,77
Δ ($p = 0,95$)		0,09	0,14	0,2	0,22	0,2	0,14
VIMS004GC	Питание сорбции	2,08	3,71	7,3	8,66	12,4	3,76
Δ ($p = 0,95$)		0,04	0,02	0,15	0,13	0,2	0,11
VIMS005GT	Хвосты сорбции	0,92	0,63	5,75	12,9	3,03	4,09
Δ ($p = 0,95$)		0,02	0,02	0,12	0,1	0,04	0,08

Таблица 2
Минералогический фазовый состав CO по данным КРФА

Номер эталона PDF2	Химическая формула в эталоне PDF2	Название минерала в эталоне PDF2	Концентрация фаз в CO, %				
			VIMS001GO	VIMS002GT	VIMS003GC	VIMS004GC	VIMS005GT
46-1045	SiO ₂	Quartz	39,8	41,7	36,0	35,7	36,1
89-1304	(Mg _{0.03} Ca _{0.97})(CO ₃)	Magnesium calcite	14,3	15,0	7,9	0,0	0,0
86-2335	(Mg _{0.064} Ca _{0.936})(CO ₃)	Calcite magnesian	14,7	10,7	0,0	0,4	13,7
83-1762	Ca(CO ₃)	Calcite	0,0	0,0	0,0	3,0	12,4
72-1652	CaCO ₃	Calcite	2,5	4,5	4,9	0,0	0,0
Суммарная концентрация кальцита			31,5	30,2	12,8	3,4	26,1
84-1208; 34-517	CaMg(CO ₃) ₂ ; Ca(Mg,Fe)(CO ₃) ₂	Dolomite; Dolomite, ferroan	3,2	5,7	2,5	0,0	3,2
83-1764	Fe(CO ₃)	Siderite	0,0	0,0	0,0	1,7	0,8
7-42; 80-742	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3.1} Al _{0.9})O ₁₀ (OH) ₂	Muscovite	14,9	12,8	6,1	7,3	13,7
29-701	(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Clinochlore	4,1	4,3	3,7	3,2	3,8
72-1675	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	Cronstedtite	1,3	2,1	0,0	1,2	2,1
42-1320	As _{0.89} Fe _{1.01} S _{1.10}	Arsenopyrite	1,4	0,7	9,2	4,5	1,2
42-1340	FeS ₂	Pyrite	0,7	0,4	12,2	4,6	0,6
29-723	Fe ₇ S ₈	Pyrrhotite-4	2,3	1,4	10,6	0,0	0,7
72-1382	FeSb ₂ S ₄	Berthierite	0,3	0,5	2,8	1,1	0,2
42-1393	Sb ₂ S ₃	Stibnite	0,3	0,0	3,8	4,1	0,4
89-555	Ti _{0.92} 4O ₂	Rutile	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1
41-224	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	Bassanite	0,0	0,0	0,0	24,4	5,8
70-984	Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂	Gypsum	0,0	0,0	0,0	2,7	1,9
47-1774	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Mikasaite	0,0	0,0	0,0	4,9	2,0
12-799	FeAs	Westerveldite**	0,0	0,0	0,0	0,4	0,6
85-599	Fe ₂ O ₃	Hematite**	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4
		μ*	0,57	0,54	1,03	0,77	0,50

* μ – массовые коэффициенты поглощения образцов, вычисленные из данных КРФА.

** Эти две фазы могут быть идентифицированы неточно из-за малой концентрации в CO.

Таблица 3
Химический состав CO, вычисленный из данных КРФА

Шифр CO	Элементный состав по данным КРФА, %					
	As	Sb	Fe	Ca	S	C
VIMS001GO	0,57	0,38	2,95	12,9	1,74	4,24
VIMS002GT	0,29	0,26	2,55	12,9	1,1	4,4
VIMS003GC	3,88	4,37	15,8	5,57	14,7	1,86
VIMS004GC	2,12	3,55	7,2	8,71	12	0,58
VIMS005GT	0,85	0,41	3,84	13	3,17	3,7
Отклонение d от аттестованных характеристик, %						
VIMS001GO	0,33	-0,02	-0,02	-0,10	0,34	-0,15
VIMS002GT	0,18	0,12	-0,03	-0,10	0,24	-0,33
VIMS003GC	0,13	-0,06	-0,10	-0,09	-0,20	-2,91
VIMS004GC	0,04	-0,16	-0,10	0,05	-0,40	-3,18
VIMS005GT	-0,07	-0,22	-1,91	0,10	0,14	-0,39

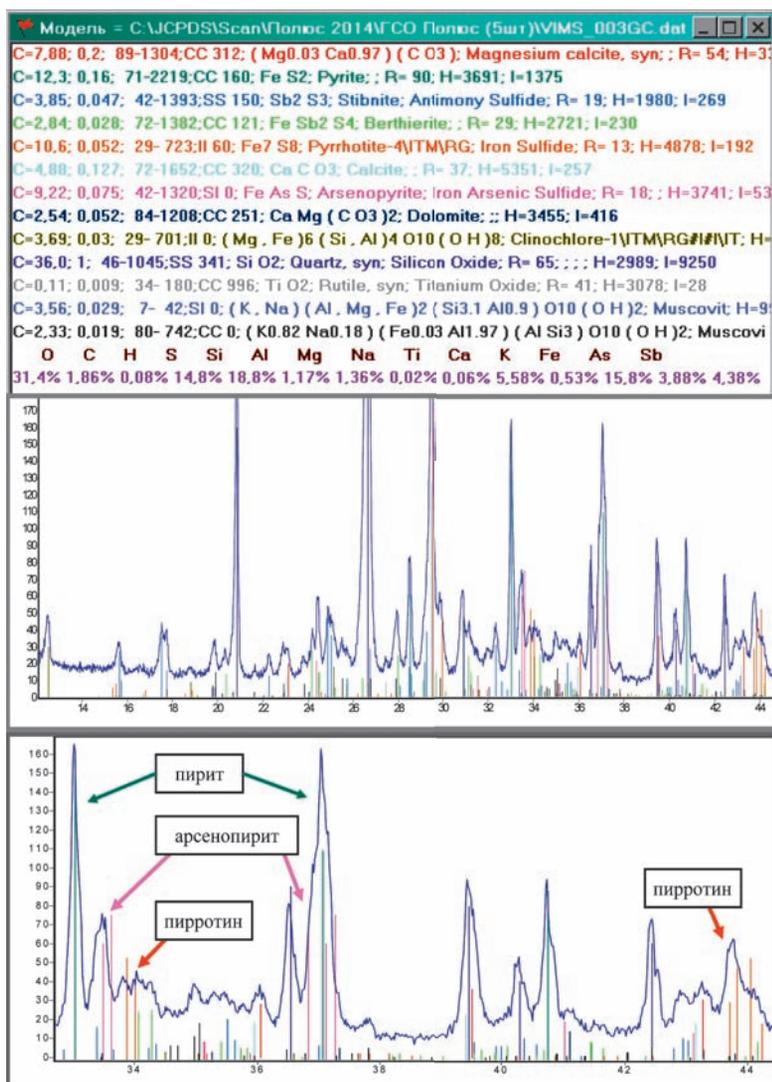


Рис. 1. Дифрактограмма VIMS003GC и ее модельный спектр (увеличение в 6 раз); в цветной таблице левый столбец – концентрация фазы, второй столбец – масштабный коэффициент вхождения ее эталона PDF в дифрактограмму, нижняя строка – расчетный элементный состав образца (масс. %); внизу – фрагмент с дифракционными линиями сульфидов железа; ось абсцисс – угол дифракции 2Q, ось ординат – относительная интенсивность (в ед. [1000*I/Imax])

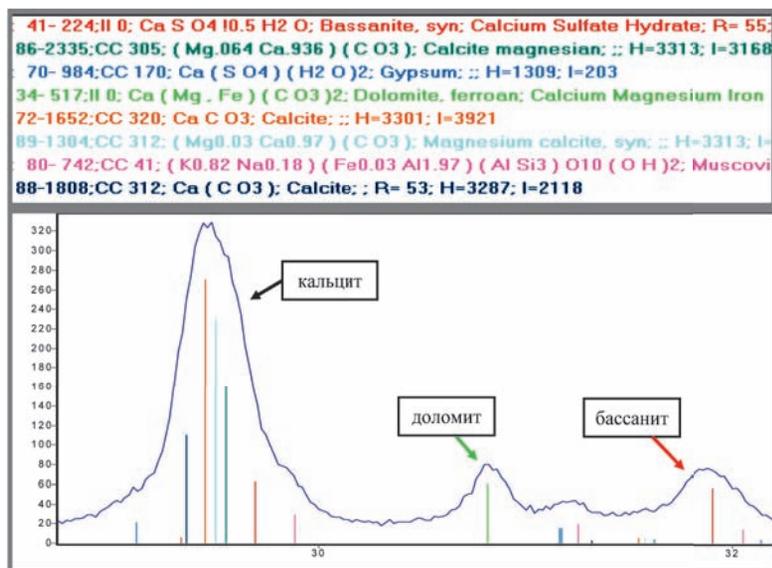


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы СО VIMS005GT и ее модельного дифракционного спектра (увеличение в 3 раза) с дифракционными линиями фаз кальцита и бассанита; ось абсцисс – угол дифракции 2Q, ось ординат – относительная интенсивность

Обсуждение результатов

Обсудим точность и достоверность полученных результатов. На рис. 3 представлены регрессионные графики $Y = A + BX$ зависимости расчетного элементного состава (табл. 3) от аттестованного (табл. 1). Очевидно, в случае полного соответствия составов графики должны быть линейны и проходить через нуль ($A = 0$) под углом 45° ($B = 1$).

Все регрессионные графики на рис. 3 линейны и проходят через нуль в пределах стандартной ошибки определения коэффициента A ($\text{error}(A)$), кроме графика для серы ($A = 0,3$ масс. %). Аналогично коэффициенты B равны 1 в пределах стандартной ошибки $\text{error}(B)$, кроме графиков для серы и углерода. Таким образом, определение серы и углерода по КРФА имеет небольшую систематическую ошибку, около 5 отн. %, связанную с тем, что эти элементы вычленились из нескольких нестехиометрических фаз (табл. 2) и затем суммировались. Следует отметить, что и средняя погрешность аттестации этих элементов составляет 0,1 масс. %. Максимальное значение регрессионного стандартного отклонения для мышьяка составляет 0,17 масс. % или

~10 отн. %. Для остальных же элементов относительное стандартное отклонение составляет ~6 отн. % или ниже. Регрессионные графики для железа и углерода имеют соответственно 1 и 2 явных «выброса», выделенных в табл. 3, отмеченных на рис. 3 красным и не учитываемых при расчете статистических характеристик (у всех выбросов отклонение $|d|$ превышает sd более чем в 20 раз). Наиболее вероятной причиной выбросов может быть содержание части этих элементов в рентгеноаморфных фазах: ~1,9 % железа CO VIMS005GT «хвосты питания сорбции», по-видимому, в форме гидроокиси железа, и по ~3 % углерода в CO VIMS003GC «флотоконцентрат» и VIMS004GC «питание сорбции» – в органических фазах, так как в этих случаях не нарушается баланс между аттестованным химическим составом и измеренным по КРФА фазовым составом. Незначительные величины регрессионных стандартных отклонений (рис. 3) и практическое отсутствие систематической погрешности, характеризуемой близостью коэффициентов B к 1, свидетельствуют о высокой точности измерения концентрации фаз (табл. 2) по вышеописанной методике КРФА, включающей оптимизацию с использованием аттестованного элементного состава.

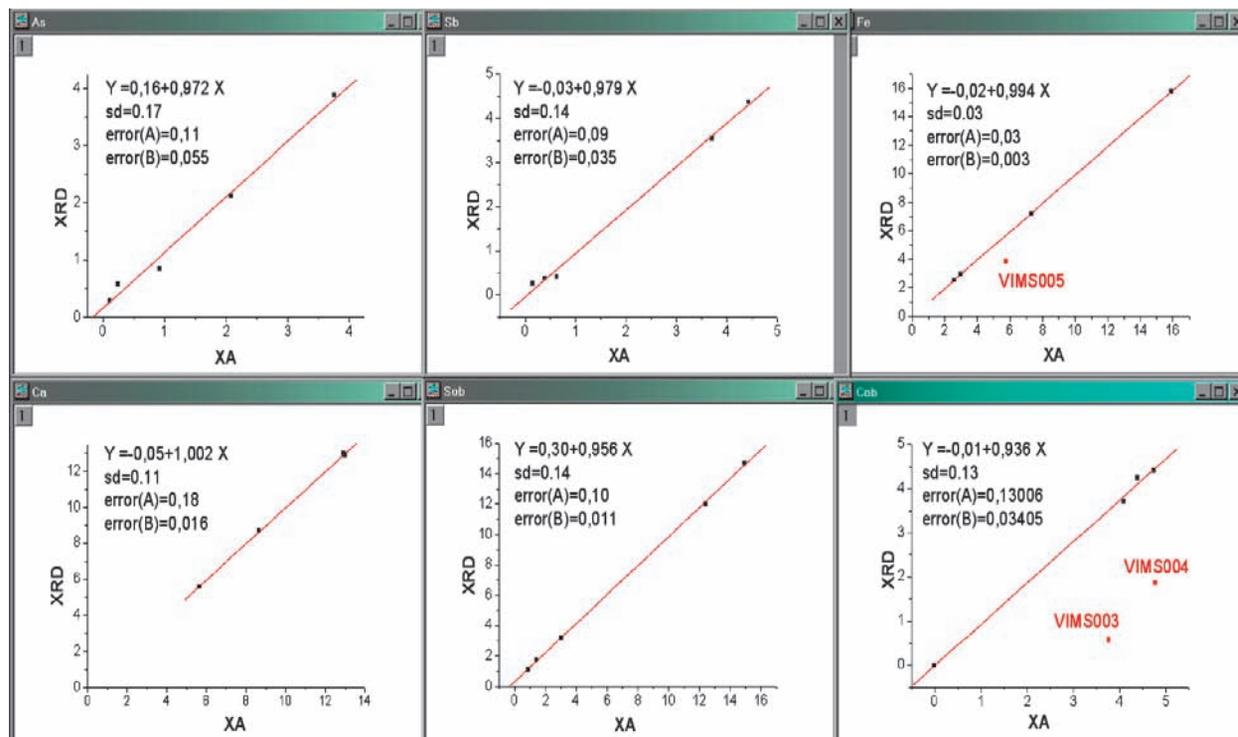


Рис. 3. Графики зависимости концентраций элементов As, Sb, Fe, Ca, S, C (масс. %), рассчитанных из КРФА (XRD, ось ординат), от их аттестованных значений (XA, ось абсцисс); sd – стандартное отклонение

Непосредственным способом оценки случайной погрешности при определении фазовых концентраций может служить построение регрессионных градуировочных графиков фаз. Из теории дифракционного анализа известно [13], что концентрации фаз связаны с интенсивностью их аналитических дифракционных линий уравнениями:

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \mu_m^*}, \mu_m^* = \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha}^* W_{\alpha} \quad (1)$$

где W_{α} , I_{α} и ρ_{α} – концентрация, интенсивность и плотность фазы α соответственно;

K_{α} – константа для фазы α ;

μ_m^* – массовый коэффициент поглощения образца;

N – число фаз в образце;

μ_{α}^* – массовый коэффициент поглощения фазы α , рассчитываемый из табулированных массовых коэффициентов поглощения элементов.

При анализе группы однотипных образцов плотность каждой из фаз в них можно считать постоянной и (1) можно переписать в виде (2):

$$W_{m\alpha} = L_{\alpha} (\mu_m^* I_{m\alpha}), \quad (2)$$

где L_{α} – модифицированная константа для фазы α , определяемая при градуировке,

$W_{m\alpha}$ и $I_{m\alpha}$ – концентрация и интенсивность фазы α в образце m из группы образцов.

На рис. 4 представлены регрессионные градуировочные графики зависимости концентраций фаз, приведенных в табл. 2, от интенсивности их аналитических линий, умноженных на массовые коэффициенты поглощения СО согласно (2). График для кальцита построен по суммарной концентрации его фаз, использованных для моделирования аналитической дифракционной линии кальцита (рис. 2). Наибольшие регрессионные стандартные отклонения, превышающие 1 %, у кварца (3,99 %), кальцита (1,70 %) и мусковита (1,43 %). Последние два образуют, как отмечено выше, твердые растворы, а у кварца это, по-видимому, связано с различием микроструктурных характеристик тонкозернистого и агрегированного кварца, влияющих на интенсивность его дифракционных линий. Тем не менее относительные стандартные отклонения этих фаз достаточно малы – около 10 отн. %. У клинохлора, арсенопирита и пирротина стандартные отклонения составляют около 0,5 масс. %, и эти фазы также образуют твердые растворы, как, по-видимому, и доломит (табл. 2, рис. 2). У прочих же фаз они заметно меньше 0,5 масс. %. Следует отметить, что отсутствие аттестованных значений СО по кремнию и алюминию не позволило

провести в использованной методике КРФА уточнение концентраций кварца, мусковита и других кремнийсодержащих фаз по балансу с элементным составом, и они были определены только по дифракционным характеристикам. Поэтому в данных КРФА не исключена небольшая систематическая погрешность в их концентрациях (например, пропорциональное завышение кварца и занижение мусковита), которая не влияет на результаты анализа рудных минералов.

Линейность градуировочных графиков фаз при незначительных величинах их регрессионных стандартных отклонений служит независимым подтверждением результатов нестандартного КРФА минерального состава СО. Существуют также дополнительные способы повышения точности и достоверности градуировочных графиков фаз. Во-первых, это создание и использование для градуировки большего количества СО с расширенным диапазоном фазового состава. Во-вторых, повышение точности анализа кварца и фаз твердых растворов. Рассмотрим последнее подробнее.

Наиболее технологически важными здесь являются рудные сульфидные минералы, из которых, как отмечено выше, наибольшую сложность для КРФА представляют твердые растворы арсенопирита и пирротина. В базе данных PDF2 ICDD имеется по два с лишним десятка рентгенофазовых эталонов для каждого из этих минералов, наиболее представительные из них приведены на рис. 5, 6.

Из рисунков видно, что все сильные дифракционные линии этих минералов могут расщепляться, а их позиции и интенсивности – изменяться в широких пределах. Это сильно затрудняет выбор аналитических линий для КРФА. Тонкая структура расщепления линий зависит от внутреннего кристаллического строения, симметрии и параметров решетки.

Рассмотрим эти факторы на примере пирротина. В пирротине (Fe_nS_{n+1} или $Fe_{1-x}S$) всегда наблюдается «избыточное» содержание серы: от значения 36,4 % (для FeS) оно доходит до 39–40 %. Наиболее типичным представителем ряда является пирротин Fe_7S_8 . Равновесный химический состав пирротина является функцией температуры и давления. Соответственно в нормальных условиях ряд составов оказываются метастабильными. Идеализированная (без вакансий железа) структура пирротина характеризуется гексагональной решеткой типа никелина (NiAs), пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3mc$ (по. 186), параметры решетки: $a = 6,960(2) \text{ \AA}$, $c = 5,821(1) \text{ \AA}$, $V = 244,20(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. Атомы серы располагаются по типу плотнейшей упаковки, а атомы железа заполняют октаэдрические полости плотнейшей упаковки. Ниже температуры 138 °С происходит

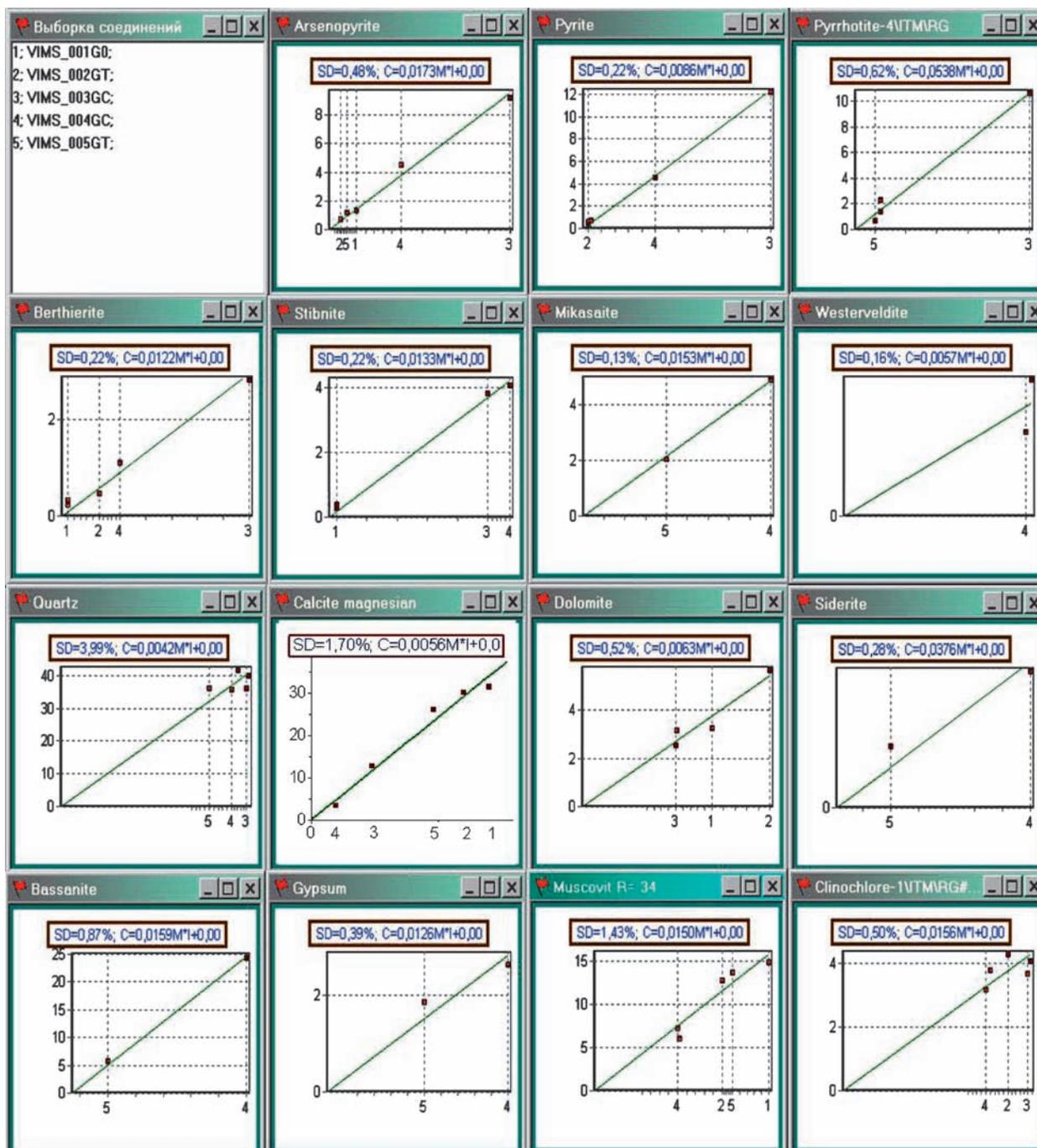


Рис. 4. Регрессионные графики зависимости концентрации фаз, определенных по КРФА, от интенсивности аналитических линий с учетом массовых коэффициентов поглощения C_0 . По оси абсцисс на месте интенсивности линий отмечены номера соответствующих C_0 , указанных сверху слева; по оси ординат – концентрации фаз (масс. %); sd – регрессионное стандартное отклонение

искажение идеализированной структуры FeS . Атомы железа сначала сдвигаются из центров октаэдров, далее может происходить образование вакансий с их частичным выходом из структуры. Считается, что это сопровождается частичным окислением Fe^{2+}

в Fe^{3+} . Вакансии могут упорядочиваться, что вызывает возникновение сверхструктур с кратным увеличением ячейки. Именно этими факторами объясняется разнообразие рентгенофазовых эталонов пирротина. Данные же по кристаллическим структурам пирротинов

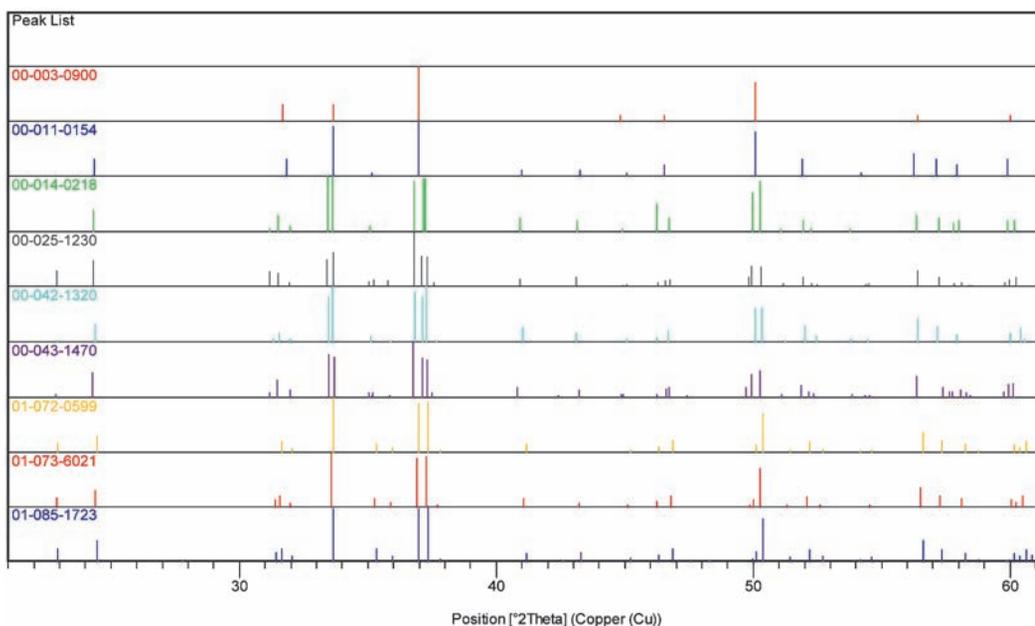


Рис. 5. Сравнение рентгенофазовых эталонов арсенипирита (Arsenopyrite). Слева – номер в PDF2; ось абсцисс – угол дифракции 2θ , ось ординат – относительная интенсивность (в процентах)

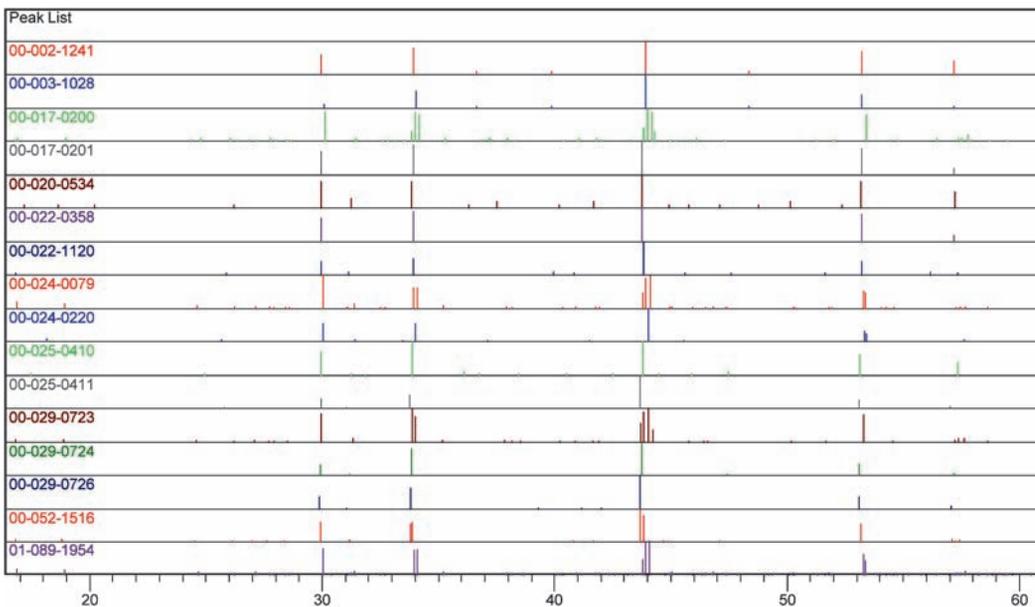


Рис. 6. Сравнение рентгенофазовых эталонов пирротина (Pyrrhotite). Слева – номер в PDF2; ось абсцисс – угол дифракции 2θ , ось ординат – относительная интенсивность (в процентах)

весьма ограничены, что связано с невозможностью получения монокристаллов для изучения структуры метастабильных веществ. Наиболее близким к пирротину в СО по дифракционным характеристикам является пирротин 4с. На рис. 7 приведена структура

пирротина 4с, установленная по порошковым нейтрографическим данным [14], полиэдр $[\text{FeS}_6]$ выделен. Структура характеризуется моноклинной сингонией, пространственная группа симметрии $C2/c$ (no. 15), параметры кристаллической ячейки: $a = 11,8656(4) \text{ \AA}$,

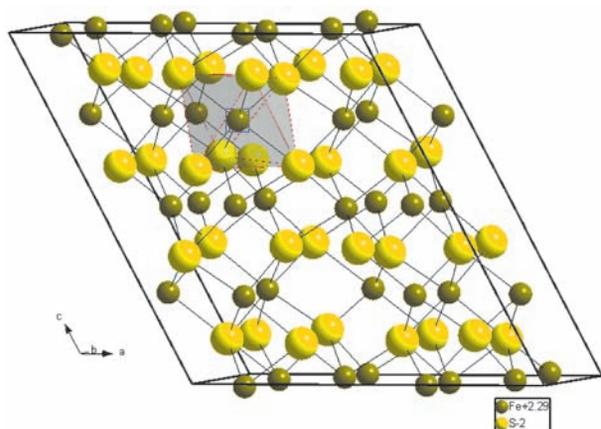


Рис. 7. Кристаллическая структура пирротина $4c \text{ Fe}_7\text{S}_8$. Серым выделен полиэдр $[\text{FeS}_6]$

$b = 6,8482(2) \text{ \AA}$, $c = 12,8958(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118,07(1)^\circ$, $V = 924,58(99) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Для создания рентгенофазового эталона, адекватного дифрактограмме пирротина в СО, необходимо уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки, геометрии расположения в ней атомов Fe и S, и коэффициентов заполнения атомами кристаллографических позиций (для анализа нестехиометрии). Это же относится и к остальным фазам твердых растворов, в первую очередь к арсенопириту, кальциту и мусковиту. На рис. 8 приведены результаты попытки полнопрофильного уточнения СО VIMS003, содержащего наибольшее количество пирротина и арсенопирита (табл. 2), по

методу Ритвельда. С помощью программы DDM [6] по дифрактограмме образца уточнялись параметры решетки и профильные параметры 10 фаз, а также структуры пирротина, арсенопирита и твердого раствора кальцита с магнием $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$. Структура мусковита не уточнялась из-за его малого содержания в образце. На рис. 8 слева указан список фаз, рядом в скобках – вычисленные в DDM концентрации, сверху в центре – список координат атомов и вычисленных коэффициентов N заполнения атомами кристаллографических позиций кальцита, внизу – расчетная и экспериментальная дифрактограммы образца и их разность.

Несмотря на то что расчетная и экспериментальная дифрактограммы соответствуют с довольно хорошей точностью: профильный R -фактор равен 8,69 отн. %, расчетные концентрации, удовлетворительно соответствующие данным КРФА, получены только для нескольких фаз, включая кварц – 33,1 % (36 % в табл. 2; $sd = 4$ % на рис. 4) и кальцит – 12,3 % (12,8 %, $sd = 1,7$ %). При этом для последнего уточнен химический состав: $(\text{Ca}_{0,95},\text{Mg}_{0,05})\text{CO}_3$. Концентрации остальных твердых растворов определились с большой ошибкой: концентрация мусковита оказалась завышенной втрое, а арсенопирита и пирротита занижена более чем вдвое. Поэтому ключевым вопросом для количественного анализа фазового состава СО по методу Ритвельда является уточнение структуры мусковита. Для этого необходим обогащенный образец с его высоким содержанием, так же как и обогащенные образцы с более высоким содержанием пирротина и арсенопирита для надежного уточнения их

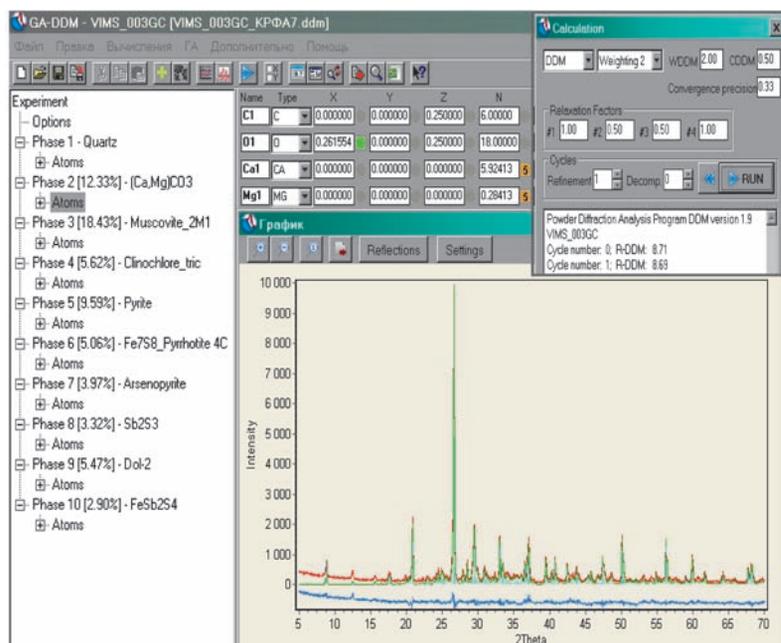


Рис. 8. Интерфейс программы DDM с результатом полнопрофильного уточнения СО VIMS003GC: слева указан список фаз, рядом в скобках – вычисленные концентрации; сверху в центре – список координат атомов и коэффициентов заполнения атомных позиций N для кальцита; внизу – расчетная (зеленая) и экспериментальная (красная) дифрактограммы образца и их разность (синяя); по оси абсцисс – угол дифракции (град.), по оси ординат – интенсивность (имп.); Rwp-фактор DDM – 8,69 отн. %

структуры. К сожалению, недостаток и дисперсность материала СО не позволили нам это сделать в данной работе. Тем не менее определены возможность и методика применения метода Ритвельда для количественного анализа минерального состава и структуры фаз СО и, следовательно, соответствующих им технологических продуктов.

Выводы

Результаты анализа качественного и количественного минерального состава СО технологических продуктов ЗИФ, выполненного бесстандартными методами КРФА, с высокой точностью соответствуют данным аттестации элементного состава СО. По данным КРФА построены линейные градуировочные графики для всех минеральных фаз. Это показывает возможность создания комплекта СОФС из СО элементного состава и, далее, разработки основанной на СОФС градуировочной методики КРФА для контроля количественного минерального состава сульфидной руды и технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик Олимпиадинского ГОК. Опыт вышеупомянутой аналогичной разработки для алюминиевой промышленности показывает, что градуировочная методика КРФА должна использоваться в комплексе с градуировочной же методикой контроля количественного элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа и может быть полностью автоматизирована на базе серийного рентгеновского оборудования.

Выполненные исследования позволяют сформулировать следующие методические принципы разработки СОФС для градуировочных методик КРФА минерального состава.

1. В качестве исходного материала СОФС должен использоваться комплект СО элементного состава,

аттестованный по всем основным элементам (включая кремний и алюминий).

2. Часть материала, используемого для разработки СО элементного состава, должна быть обогащена по содержанию фаз твердых растворов (мусковита, пирротина и арсенопирита) для уточнения их кристаллической структуры по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с целью подготовки точных рентгенофазовых эталонов этих фаз.

3. Определение количественного минерального состава СОФС может быть выполнено с помощью описанной в статье методики бесстандартного КРФА, то есть на основе моделирования дифрактограмм СОФС рентгенофазовыми эталонами минеральных фаз с достижением баланса расчетного фазового и аттестованного элементного составов.

4. Контроль расчетного фазового состава должен выполняться с помощью вышеописанных градуировочных графиков, а также независимого количественного рентгенофазового анализа по методу Ритвельда.

5. Метрологическая аттестация фазового состава СОФС, определенного бесстандартным КРФА, представляет существенную проблему, требующую отдельного обсуждения. Простейшим вариантом является его включение в качестве дополнительной характеристики состава стандартных образцов, аттестованных по элементному составу.

Сформулированные принципы являются достаточно универсальными и могут использоваться для разработки СОФС ряда других минеральных объектов, в частности сульфидных полиметаллических руд и продуктов их обогащения.

Работа выполнена при поддержке гранта ГФ-3 в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету в 2014 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. The XRDF System – A New, On Stream Analyser For Real-Time Process Stream Mineralogy and Elemental Monitoring / J.N. O'Dwyer [et al.] // AXAA-2011 Workshops, Conference and Exhibition. Program and abstract book. P. 52.
2. Bish D.L., Howard S.A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method // J. Appl., Cryst. 1988. P. 86–91.
3. O'Connor B., Hart R. Rietveld-based Quantitative Mineralogy for Mineral Processing // AXAA-2011 Workshops, Conference and Exhibition. Program and abstract book. P. 78.
4. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Регуляризованный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. № 12. С. 21–26.
5. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Интеграция методов группового количественного рентгенофазового анализа и ссылочных интенсивностей // Контроль. Диагностика. 2010. № 12. С. 42–47.
6. DDMSuite – a powder diffraction full-profile analysis system / Y.I. Yakimov [et al.] // Acta Crystallographica A. 2010. Vol. 66. P. 316.

7. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров / И.С. Якимов [и др.] // Стандартные образцы. 2008. № 4. С. 34–42.
8. Система аналитического рентгеновского контроля состава электролита алюминиевого производства / И.С. Якимов [и др.] // Контроль. Диагностика. 2011. № 1. С. 14–18.
9. Стандартные образцы элементного состава технологических продуктов ЗИФ Олимпиадинского ГОК / ФГУП ВИМС, г. Москва. Дата вып.: ноябрь 2013 г. Номера по отраслевому реестру СО: СО № 580-13 – СО № 584.13.
10. Якимов И.С. Информационно-поисковая система рентгенофазового анализа. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2009616184 от 10.11.2009.
11. Базы данных PDF ICDD. URL: www.icdd.com/translation/rus/overview.htm.
12. Якимов И.С. Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов // Контроль. Диагностика. 2010. № 7. С. 12–17.
13. Powder Diffraction Theory and Practice / ed. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge // Royal Society of Chemistry, 2008. doi: 10.1039/9781847558237.
14. Powell A.V. [et al.] // Physical Review. Serie 3B: condensed matter and materials physics. 1978. Vol. 18, 14415.

APPROACH TO DEVELOPMENT OF PHASE COMPOSITION REFERENCE SAMPLES FROM THE REFERENCE SAMPLES OF ELEMENTAL COMPOSITION OF GOLD PROCESSING TECHNOLOGY PRODUCTS

I.S. Yakimov*, S.D. Kirik*, P.S. Dubinin*, O.E. Piksina*, T.A. Babkina**, S.I. Savushkina**

* Siberian federal university
prospekt Svobodnyi, 79, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
E-mail: i-s-yakimov@yandex.ru

** CJSC "Gold mining company 'Polus'"
ulitsa Tsimlanskaia, 37, Krasnoyarsk, 660061, Russian Federation
E-mail: savushkinasi@polyusgold.com

The paper describes the results of standardless quantitative XRD phase analysis (QPA) of 5 reference samples of elemental composition of sulphidic ore and technological products from Olimpiada gold deposit. The conformance between measured mineral composition and certified elemental composition is evaluated. Possibilities of the standardless QPA for determination of phase composition of the reference samples are discussed.

Keywords: elemental composition reference samples, quantitative X-ray diffraction analysis, phase composition reference samples, auriferous sulphidic ores.

- ✓ **When quoting reference:** Yakimov I.S., Kirik S.D., Dubinin P.S., Piksina O.E., Babkina T.A., Savushkina S.I. Metodicheskii podkhod k razrabotke standartnykh obraztsov fazovogo sostava tekhnologicheskikh produktov zolotoizvlekatel'nykh fabric [Approach to development of phase composition reference samples from the reference samples of elemental composition of gold processing technology products]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2015, no. 1, pp. 3–15 (In Russian).

REFERENCES:

1. O'Dwyer J.N., Tickner J.R., Roach G.J., Abernethy D. The XRDF System – A New, On Stream Analyser For Real-Time Process Stream Mineralogy and Elemental Monitoring. *AXAA-2011 Workshops, Conference and Exhibition. Program and abstract book*. Sydney, NSW, Australia, 6–11 February 2011, p. 52.

2. Bish D.L., Howard S.A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl., Cryst.*, 1988, pp. 86–91. doi:10.1107/S0021889887009415.
 3. O'Connor B., Hart R. Rietveld-based Quantitative Mineralogy for Mineral Processing. *AXAA-2011 Workshops, Conference and Exhibition. Program and abstract book*. Sydney, NSW, Australia, 6–11 February 2011, p. 78.
 4. Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularizirovannyi mul'tirefleksnyi metod ssylochnykh intensivnosti dlia kolichestvennogo rentgenofazovogo analiza polikristallicheskih materialov [Regularized multi reflexive method of reference intensities for the quantitative X-ray analysis of polycrystalline material]. *Zavodskaja laboratoriia. Diagnostika materialov – Plant Laboratory. Diagnosis materials*, 2010, no. 12, pp. 21–26. (In Russian).
 5. Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Integratsiia metodov gruppovogo kolichestvennogo rentgenofazovogo analiza i ssylochnykh intensivnosti [The method integration of a group quantitative X-ray analysis and reference intensities]. *Kontrol'. Diagnostika – Control. Diagnostics*, 2010, no. 12, pp. 42–47. (In Russian).
 6. Yakimov Y.I., Solovyov L.A., Zaloga A.N., Yakimov I.S. DDMSuite – a powder diffraction full-profile analysis system. *Acta Cryst. A*, 2010, 66, p. 316.
 7. Yakimov I.S., Dubinin P.S., Zaloga A.N., Piksina O.E. Kirik S.D. Razrabotka otraslevykh standartnykh obraztsov elektrolita aliuminievykh elektrolizerov [Development of departmental reference materials of electrolyte of aluminum electrolyzers]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2008, no. 4, pp. 34–42.
 8. Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E., Kirik S.D., Ruzhnikov S.G. Sistema analiticheskogo rentgenovskogo kontroliia sostava elektrolita aliuminieвого производства [Analytical X-ray control system of electrolyte composition of aluminum production]. *Kontrol'. Diagnostika – Control. Diagnostics*, 2011, no. 1, pp. 14–18. (In Russian).
 9. *Standartnye obraztsy elementnogo sostava tekhnologicheskikh produktov ZIF Olimpiadinskogo GOK [Reference materials of elemental composition of technology pieces from gold-processing plant GOK Olimpiadinskiy]*. Moscow, FGUP VIMS. Release date: November 2013. Branch CRM registry No.: OCO № 580-13 – OCO № 584.13.
 10. Yakimov I.S. [Informatsionno-poiskovaia sistema rentgenofazovogo analiza]. *Svidetel'stvo o gos. registratsii programmy dlia EVM № 2009616184 ot 10.11.2009.* – State Registration Certificate for the computer software No. 2009616184 from 10.11.2009.
 11. The International Centre for Diffraction Data. *www.icdd.com* Retrieved from: www.icdd.com/translation/rus/overview.htm.
 12. Yakimov I.S. Metod klasternoi rentgenofazovoi identifikatsii mnogofaznykh materialov [The method of cluster X-ray identification of multiphase materials]. *Kontrol'. Diagnostika – Control. Diagnostics*, 2010, no. 7, pp. 12–17. (In Russian).
 13. Dinnebier R.E., Billinge S.J.L., ed. Powder diffraction theory and practice. *Royal Society of Chemistry*, 2008.
 14. Powell A.V., Vaquero P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D. *Physical Review. Serie 3B: condensed matter and materials physics* 18 (1978). № 14415.
-