

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Разработка методики бесстандартного рентгенофазового анализа минерального
состава сульфидных руд
тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования
код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

_____проф., д-р физ-мат.наук
подпись, дата должность, ученая степень

И.С.Якимов
инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

А.Е. Чадин

инициалы, фамилия

Рецензент

_____м.н.с., канд. хим. наук
подпись, дата должность, ученая степень

Ю.Н. Зайцева

инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме
«Разработка методики бесстандартного рентгенофазового анализа
минерального состава сульфидных руд»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

подпись, дата

И.С. Якимов
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

подпись, дата

И.С. Якимов
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

подпись, дата

И.С. Якимов
инициалы, фамилия

Охрана труда и окружающей среды
наименование раздела

подпись, дата

И.С. Якимов
инициалы, фамилия

Экономическая часть
наименование раздела

подпись, дата

И.С. Якимов
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

И.С. Якимов

инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения
институт
Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____А.Ф. Шиманский
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации

Студенту Чадину Александру Евгеньевичу
фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 17-25М Направление (специальность) 22.04.01

номер код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка методики бесстандартного рентгенофазового анализа минерального состава сульфидных руд»

Утверждена приказом по университету № 16233/с от 09.11.2017 г.

Руководитель ВКР И.С. Якимов, д-р физ-мат. наук, профессор каф.
«Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть, Охрана труда и окружающей среды, Экономическая часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР

подпись

И.С. Якимов

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

подпись,

А.Е. Чадин

инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация на тему «Разработка методики бесстандартного рентгенофазового анализа минерального состава сульфидных руд» содержит 83 страниц текстового документа, 31 использованных источника, 15 таблиц, 14 рисунков, 5 приложений.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, МЕТОД РИТВЕЛЬДА, МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, СУЛЬФИДНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РУДЫ.

Целью данной магистерской работы являлась разработка методики и оценка точности рентгенофазового анализа сульфидных руд и технологических продуктов переработки Норильского горно-металлургического комбината ЗФ «Норникель» с применением метода Ритвельда.

Были проведены исследования качественного и количественного минерально-фазового состава руды и продуктов, взятых из основных мест технологического процесса Талнахской обогатительной фабрики. Исследования проводились методами кластерной фазовой идентификации по программе ИПС РФА и Ритвельда по программе Topas с использованием и уточнением основных параметров рентгенограмм, в которые входят: параметры фона, параметры кристаллических решеток, текстура, координаты атомов, тип излучения, смещение рентгенограммы относительно начала, нулевая ошибка, поляризационный фактор Лоренца. В связи с отсутствием стандартных образцов руды и продуктов оценка точности проведена путем сравнения элементного состава рудных минералов по данным химического анализа с рассчитанным из результатов рентгенофазового анализа.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. Литературный обзор	10
1.1 Градуировочные методы.....	12
1.2 Метод разбавления	13
1.3 Метод корундовых чисел.....	14
1.4 Метод полнопрофильного анализа Ритвельда.....	15
1.5 Технология переработки руды на Норильском горно-металлургическом комбинате (НГМК).....	18
2. Методическая часть	21
2.1 Описание руды.....	21
2.2 Подготовка проб	22
2.3 Программное обеспечение для идентификации и количественного анализа минерального фазового состава	23
3. Экспериментальная часть	29
3.1 Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518.....	29
3.2 Образец Cu – концентрат	34
3.3 Образец Ni-концентрат.....	37
3.4 Образец хвостов после контрольной флотации.....	40
3.5 Обсуждение результатов.....	43
4. Охрана труда	45
4.1 Анализ условий проведения экспериментов	45
4.2 Перечень опасных и вредных факторов при проведении исследовательской работы	45
4.3 Освещение	46
4.3.1 Расчет естественного освещения	47
4.4 Шум и вибрация.....	48
4.5 Микроклимат	48
4.6 Вентиляций.....	49

4.7 Противопожарные меры безопасности	50
4.8 Электробезопасность.....	50
4.9 Мероприятия по охране труда.....	51
5. Экономическая часть	52
5.1 Смета затрат на проведенные исследования	52
5.1.1 Материальные расходы	52
5.1.2 Расходы на оплату труда.....	52
5.1.3 Амортизационные отчисления	53
5.2 Экономический эффект.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56_Toc13493510
ПРИЛОЖЕНИЕ А	1
Технические характеристики оборудования Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER	1
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	3
Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518	3
ПРИЛОЖЕНИЕ В	13
Образец Cu – концентрат.....	13
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	16
Образец Ni – концентрат	16
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	17
Образец хвостов после контрольной флотации	17

ВВЕДЕНИЕ

Сульфидные руды являются важным источником для получения цветных металлов, таких как Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo, Bi, Sb и т.д. В сульфидных рудах ЗФ «Норникель» в качестве примесей присутствуют также Pt, Pd, Au, Ag и другие благородные металлы. В настоящее время месторождения богатых руд истощаются и это повышает требования к контролю качества минерального сырья, получаемого из бедных руд. Поскольку качество и технологические свойства руд и технологических продуктов зависят от их минерального состава, то для контроля качества необходим анализ их минерального состава.

Основным методом анализа минерального состава сульфидных руд является метод рентгенофазового анализа (РФА). Однако, стандартные образцы минерального состава этих руд отсутствуют, поэтому необходимо развивать бесстандартные методы количественного РФА. Наиболее перспективным методом для этой цели является полнопрофильный анализ по методу Ритвельда.

В работе представлена разработка и оценка точности РФА по методу Ритвельда сульфидной руды Октябрьского месторождения ЗФ «Норникель» и продуктов их обогащения, взятых из основных звеньев технологического процесса Талнахской обогатительной фабрики. Для анализа были выбраны образцы исходной руды без обработки, медного и никелевого концентратов, и продукты контрольной флотации. Анализ проводился по программам ИПС РФА с использованием базы данных *PDF-2 ICDD* и *Topas Bruker* метода Ритвельда.

Целью работы являлась разработка методики и оценка точности бесстандартного рентгенофазового анализа сульфидных руд и

технологических продуктов переработки НГМК ЗФ «Норникель» с применением метода Ритвельда.

Задачами работы являлись:

1. Обзор современных методик рентгенофазового анализа для контроля минерального состава;
2. Разработка двухэтапной методики рентгенофазового анализа сульфидной руды и продуктов обогащения, включающей:
 - качественный и первичный полуколичественный рентгенофазовый анализ методом кластерной фазовой идентификации с уточнением фазового состава по данным химического анализа, основанный на использовании программы *ИПС РФА* и базы данных PDF2;
 - бесстандартный количественный рентгенофазовый анализ (КРФА), основанный на использовании программы *Topas Bruker* метода Ритвельда и данных о фазовом составе, полученных по ИПС РФА.
3. Разработка вспомогательной методики применения программы *Topas* для уточнения основных параметров рентгенограмм, в которые входят: параметры фона, параметры кристаллических решеток, текстура, координаты атомов, тип излучения, смещение рентгенограммы относительно начала, нулевая ошибка, поляризационный фактор Лоренца.
4. Применение методики для анализа исходной руды, медного и никелевого концентратов, и продукта контрольной флотации.
5. Оценка точности результатов КРФА путем сравнения основного количественного элементного состава, рассчитанного из фазовых концентраций, с данными их химического анализа.

1. Литературный обзор

Каждая твердая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую ей кристаллическую решетку. Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решетка является дифракционной картинной. Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа-Брэгга[1,2](схема Вульфа- Брэгга представлена на рис.1):

(1.1)

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи; θ – угол под которым наблюдается дифракция; n – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»); λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

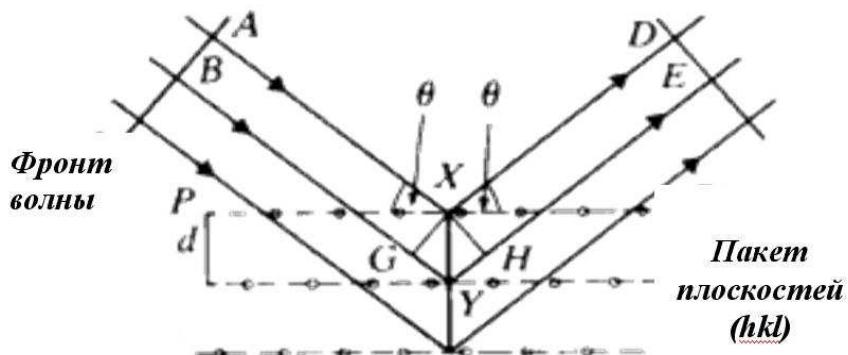


Рисунок 1 - Схема дифракции рентгеновских лучей Вульфа-Брэгга.

Если в качестве объекта использовать порошок или мелкоцирсталический материал с различным образом ориентированными кристалликами, то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет

определяться значением d , а последнее – геометрией кристаллической решетки. Интегральная интенсивность рефлекса I_{HKL} , полученного от плоскостей с индексами (hkl) в n – ом порядке «отражения», причем $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, определяется выражением:

(1.2)

где C – общий для всех линий дифрактограммы множитель, зависящий от длины волны излучения; S – структурный фактор;

,

f_j – атомная амплитуда рассеяния, зависящая от порядкового номера элемента; x_j , y_j , z_j – координаты базисных атомов; P_{hkl} – фактор повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей, дающих одну и ту же дифракционную линию. Он зависит от типа кристаллической решетки и сорта плоскостей; e^{-2M} – температурный фактор; $A(\theta)$ – фактор поглощения, зависящий от исследуемого вещества, длины волны излучения и метода съемки. Интенсивность рефлекса зависит, кроме указанных выше факторов, от режима работы рентгеновского аппарата: тока через трубку; напряжения на трубке; размера щелей, режима работы счетчика квантов рентгеновского излучения, скорости вращения образца и счетчика, скорости протяжки диаграммной ленты. Интенсивность рефлекса в первую очередь зависит от количества данной фазы. Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В таком случае дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм всех имеющихся в исследуемом образце фаз. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси[3].

Методы КРФА[3,4,5] предлагают большое количество способов решения задачи, наиболее распространенные методы подразделяются на следующие группы:

1. Градуировочные методы;
2. Методы, модифицирующие состав анализируемого образца;
3. Бесстандартные методы;
4. Бесстандартные расчетные методы;

1.1 Градуировочные методы

Градуировочные методы, основанные на использовании градуировочных (калибровочных) графиков фаз от интенсивности их аналитических дифракционных линий[6]. Графики строятся по градуировочным образцам с известным количественным фазовым составом. Аттестованные градуировочные образцы называют стандартными образцами фазового состава (*СОФС*). К градуировочным методам относят *метод внутреннего и метод внешнего стандарта(эталона)*.

Метод внутреннего стандарта в данном методе образец, представляющий собой порошок, в который подмешивается известное количество эталонного вещества от 10 до 20%. Зная отношение интенсивностей рентгеновских линий определяемой фазы к интенсивности линий эталона, количество которого известно, определяют весовую долю исследуемой фазы. В качестве фазы внутреннего стандарта используют стабильные порошки чтобы добавляемое вещество не вступало в реакцию с исследуемым образцом. Для полного анализа по методу градуировочного графика используется основное уравнение КРФА, учитывая, что плотность константа.

$$, \quad (1.4)$$

где C_{ij} и I_{ij} – концентрация и интенсивность фазы j в образце i , L_j градуировочный коэффициент для фазы j , $-$ массовый абсорбционный коэффициент i -го образца.

Представленное уравнение (4) для фазы внутреннего стандарта выглядит следующим образом:

$$, \quad (1.5)$$

Концентрация внутреннего стандарта в пробе определяется по формуле (1.6).

$$— , \quad (1.6)$$

Метод внешнего стандарта данный метод аналогичен методу внутреннего стандарта используется в том случае, когда нет возможности исследовать образец в порошковом виде. Тогда эталон в виде тонкой полоски наклеивается на поверхность исследуемого образца и отправляется на анализ. Так же по аналогии строятся градуировочные графики фаз для определения фаз в пробах. В данном методе используется уравнение (1.4) в двух вариациях:

- Массовые коэффициенты практически одинаковы уравнение (1.7),

$$(1.7)$$

- Массовые коэффициенты поглощения образцов различны уравнение (1.8),

$$, \quad (1.8)$$

Методика градуировочных графиков имеет ряд следующих недостатков: требование создания стандартных образцов, анализируемые образцы должны быть в порошковой форме, кроме этого имеется сложность подборки эталонного образца. Стоит учитывать, что при добавление в образец внутреннего стандарта приводит к разбавлению фаз а, следовательно, снижается чувствительность и точность КРФА.

1.2 Метод разбавления

Модифицирующие состав анализируемого образца и, следовательно, направлено изменяющие интенсивности линий фаз, в частности, *метод разбавления пробы и метод добавок определяемой фазы*[7,8]. Метод основан на разбавлении пробы в определенное число раз веществом с известным массовым коэффициентом поглощения. В результаты разбавления возможны следующие изменения: концентрация исходной фазы, массовый коэффициент пробы и интенсивность аналитического пика. Данный метод применим только для проб с высокой концентрацией.

1.3 Метод корундовых чисел

Бесстандартные методы, основанные на использовании ссылочных интенсивностей, т.е. интенсивностей измеренных линий фаз образца, приведенных к масштабу интенсивности линий какой-либо отдельной (ссылочной) фазы, в частности, *метод корундовых чисел* [9,10,11] с использованием корунда в качестве ссылочной фазы. Данный метод является полуколичественной оценкой, и наиболее распространенным методом КРФА. Корундовые числа это отношение максимальных линий фаз и эталонной фазы корунда в соотношении 1:1. Данные о корундовых числах накапливаются в базах данных. В качестве эталонной фазы обычно используется Al_2O_3 α - модификации.

Основное уравнения КРФА записывается в следующем виде:

$$C_{ij} = M_i \cdot L_j \cdot I_{ij}. \quad (1.9)$$

Тогда из (9) и определения корундового числа следует:

$$C_j / C_{kop} = I_j^{\max} / I_{kop}^{\max} \cdot L_j / L_{kop} = K_j \cdot L_j / L_{kop} = 1, \quad (1.10)$$

где K_j – корундовое число фазы j .

Из (1.9) также следует, что корундовое число можно выразить через калибровочные коэффициенты L_j фазы j и L_{kop} корунда:

$$K_j = L_{\text{коп}} / L_j . \quad (1.11)$$

Существуют два варианта данного метода.

1) на использовании внутреннего эталона;

2) на использовании фазового баланса, при отсутствии аморфной фазы.

Достоинство данной методики это прямое вычисление фазовых концентраций из интенсивностей и корундовых чисел.

Недостаток методики это использование в расчетах максимальные линии фаз. В случае перекрытия максимальных линий используются максимум аналитических линий, в таком случае при пересчете интенсивностей есть возможность снижения точности.

1.4 Метод полнопрофильного анализа Ритвельда

В настоящие времена метод безэталонного полнопрофильного анализа Ритвельда вытесняет другие методы количественного анализа. Метод Ритвельда обладает следующим рядом достоинств:

- Данный метод не требует создания или наличия эталонного фазового состава;
- Количество анализируемых фаз не имеет значения;
- В процессе анализа уточняются параметры кристаллической структуры образца;
- Есть возможность уточнения текстурных эффектов, ошибок глубины возбуждения;

Экспериментально определяемыми в дифракционном эксперименте физическими величинами являются интегральные интенсивности Брэгговский пиков, несущие в себе информацию о структуре исследуемого объекта. В случае поликристалла интегральная интенсивность I_{hkl} , отвечающая брэгговскому рефлексу от кристаллической плоскости (hkl) выражается следующим образом[12-14]:

$$I_{hkl} = K T_{hkl} j_{hkl} P_{hkl} / F_{hkl}^2 e^{-2W_{hkl}}, \quad (1.12)$$

где К характеризует геометрию прибора, а также зависимость I_{hkl} от постоянных факторов, таких как λ , объем образца, его плотность и т.д.; T_{hkl} - поправка на поглощение, зависящая от состава и формы образца; P_{hkl} - фактор интегральности(при исследовании порошков $P_{hkl} = 1/\sin\theta\sin2\theta$ для “купающихся” образцов цилиндрической формы, и $P_{hkl} = 1/\sin^22\theta$ для плоских образцов перекрывающих весь пучок падающих нейtronов), $e^{-2W_{hkl}}$ - температурный фактор, j_{hkl} - фактор повторяемости кристаллографической плоскости (hkl), обусловленный тем, что ввиду симметрии отдельных монокристаллов, составляющих поликристалл, определенные значения d_{hkl} встречаются чаще других; F_{hkl} - структурный фактор[15].

Распространенным методом анализа дифракционных данных от поликристаллов является метод Ритвельда. В этом методе вводится параметрическое описание интенсивности измеренного дифракционного спектра, которое позволяет применить метод наименьших квадратов (МНК) или любые другие методы минимизации функционалов для определения интересующих исследователя характеристик кристалла. Функционал от параметров обычно записывается в виде:

$$\chi = \sum \omega_i (I_{exp,i} - I_{calc,i})^2 \quad (1.13)$$

где ω_i – вес i точки, I_{exp} – измеренная и откорректированная на эффективный спектр и поглощение в образце интенсивность, I_{calc} – рассчитанное значение интенсивности. Сумма берется по точкам измеренного спектра в каком-то интервале межплоскостных расстояний d_i .

Расчет I_{calc} ведется по формуле:

$$I_{calc}(d_i) = C \sum j_{hkl} / F_{hkl}^2 d_{hkl}^4 \phi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (1.14)$$

где С – нормирующая постоянная, d_{hkl}^4 - величина, пропорциональная фактору Лоренца, ϕ - функция, описывающая форму дифракционных пиков, I_b - фоновая интенсивность. Все характеристики атомов кристалла входят в структурные факторы F_{hkl} [16].

Параметры уточнения при анализе методом Риветльда:

1. k, параметры фона.
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры.
3. Профильные параметры + параметры элементарной ячейки.
4. Текстура.
5. Координаты тяжелых атомов.
6. Координаты легких атомов.
7. ADP/ заселенность тяжелых атомов.
8. ADP/ заселенность легких атомов.

Применение метода Ритвельда для исследования сульфидных руд позволить произвести точную оценку химических составляющих, а так же содержание фаз их модификацию и процентное содержание.

Важный момент при уточнении структуры является четкое разделение интенсивности пиков и интенсивности фона. В некоторых случаях функция фона как нежелательная компонента дифрактограммы может быть проигнорирована и вовсе удалена. Но не стоит забывать, что в основном описание фона является обязательной функцией описания профиля. Особая сложность это описание высокого фона, который может быть вызван следующими факторами:

- Рассеяние в окружении образца (воздух, держатель образца, неудачно подобранные щели на рентгеновской трубке и т.д.)
- Вторичная флюoresценция из-за неправильно подобранного излучения
- Недостаточная кристалличность исследуемой пробы
- Аморфная составляющая в изучаемом образце

Для выполнения анализа с высокой точностью требуется продуманный ход решения задачи. В первую очередь нужно уточнить линейные и стабильные параметры. В самом первом цикле разрешается не уточнять не одного параметра и получив при этом теоретическую рентгенограмму. Далее с помощью уточнения нуля счетчика, параметров ячейки, смещения образца, нужно добиться совпадения теоретической и экспериментальных кривых по

углу. После того как положения пиков верны, можно подгонять интенсивности пиков с помощью уточнения профильных и структурных параметров.

Достоверностью проведенного уточнения является оценка качества R-фактора. R-фактор это уровень соответствия между экспериментальной и теоретической дифрактограммой. Для оценки качества уточненной структуры часто используют Брэгговский фактор R_B и реже структурный фактор R_F данные факторы рассчитываются по следующим формулам[17]:

$$\text{_____} \quad (1.15)$$

$$\text{_____} \quad (1.16)$$

Необходимо помнить, что для гетерогенной смеси считают общие «профильные» R-факторы и структурные R-факторы для каждой компоненты отдельно. Соотношение экспериментального и теоретического R-факторов оценивается показателем *GOF* (*Goodness Of Fit*)[17,18]. При значении равной единицы говорит о том что, процедура уточнения завершена.

$$\text{_____} \quad — \quad (1.17)$$

1.5 Технология переработки руды на Норильском горно-металлургическом комбинате (НГМК)

Талнахская обогатительная фабрика реализует масштабную программу реализации по переработки руд. При переработке руды происходит изменение фазового состава на каждой стадии всего процесса. В качестве исследуемых образцов были взяты руды с разных стадии процесса для контроля минерального сырья. На рисунке 2[19,20] представлена

технологическая схема Талнахского месторождения и выделены те процессы, с которых были взяты образцы.

В качестве образцов были взяты пробы исходной руды, руды после концентрирования и руда после флотации.

Контрольная флотация[21] на данном процессе производиться перефлотация хвостов основной флотации с целью доизвлечения полезных ископаемых. Концентрирование процесс увеличения процентного содержания получаемого продукта.

Продукты с данных процессов имеют разное содержание химических элементов, так же разное содержание по количеству фазовой составляющей, в таком случае применение методики полнопрофильного анализа методом Ритвельда, покажет, что точную оценку можно дать как при малом количестве фаз, так и при большом.

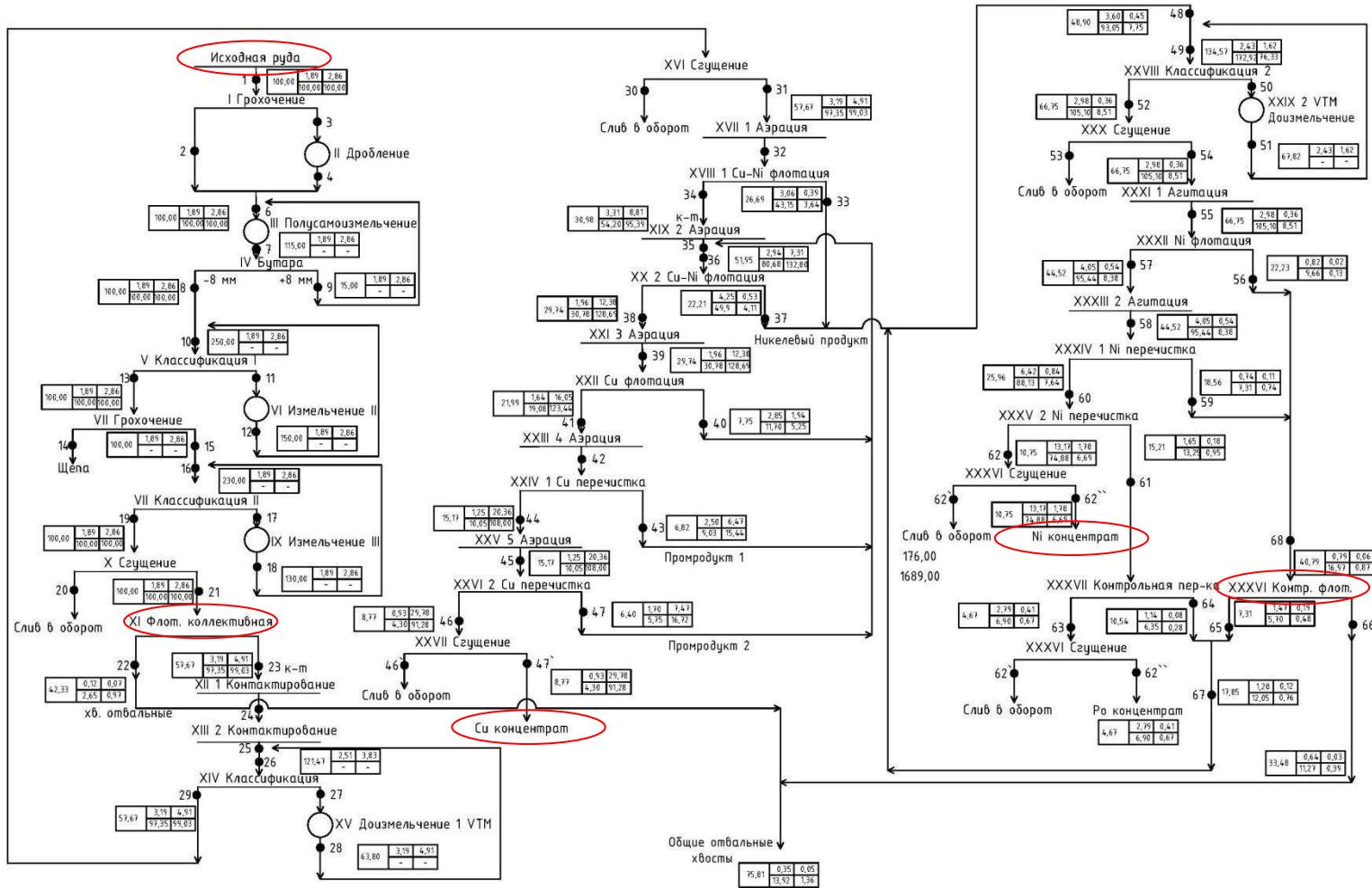


Рисунок 2 – Технологическая схема Талнахской обогатительной фабрики (красным цветом помечены процессы с которых произведен забор образцов).

2. Методическая часть

2.1 Описание руды

Для исследований образцы взяты с предприятия «Норникель», Талнахского рудного узла, Октябрьского месторождения в таблице 2.1 приведены образцы и их химический состав.

Таблица 2.1 – Схема отбора образцов и их химический состав.

Продукт	S	Fe	Co	Ni	Cu
Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518	35,8	54,36	0,17	3,8	5,6
Cu - концентрат	38,8	26,45	0,011	1,84	33,18
Ni - концентрат	38,9	44,04	0,09	14,23	2,65
Хвосты контрольной флотации	44,5	54,3	0,03	0,93	0,13

Данные образцы с Талнахского месторождения взяты из разных процессов обогащения руды представленных на рисунке 2. Данные звенья процессов:

- Руда без реагентов после измельчения,
- Cu концентрат,
- Ni концентрат,
- Хвосты после контрольной флотации,

выбраны для контроля основных элементов минеральных руд.

В начале, исследуется химический и фазовой состав исходной руды. Далее по процессу переработки руды интересуют процессы коллективной и контрольной флотации. Так как на стадии коллективной флотации происходит извлечение минералов с сходными свойствами в общий коллективный концентрат, а на стадии контрольной флотации происходит доизвлечение полезных минералов, тем самым требуется контроль состава чтобы производство имело максимальную эффективность. Контроль концентратов производиться с целью оценки качества проведения всего

процесса, в случае низкого содержание нужного элемента на основе анализа, можно принимать мероприятия по улучшению концентрирования.

2.2 Подготовка проб

Проба изучается в порошковом виде [22]. Для этого изначальная проба была измельчена в ступе в мелкодисперсную фазу, с последующим прессованием в кювете. После тщательной подготовки пробы, проба помещается в дифрактометр *Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER* рисунок 3. Характеристики оборудования представлены в приложение А. Условия съемки всех пяти образцов представлены в таблице 2.2.



Рисунок 3 - Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER.

Таблица 2.2 – условия съемки.

Проба	Scan Range (Диапазон) / deg	Step (Шаг) / deg	Scan speed (скорость съемки) / deg/ min
Cu - концентрат	5 – 70	0,0300	1,500
Ni - концентрат	5 – 70	0,0300	1,500
Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518	5 – 70	0,0300	1,500
Хвосты контрольной флотации	5 – 70	0,0300	1,500

Результатом эксперимента являются полученные рентгенограммы, которые отправляются на последующую расшифровку. Пример рентгенограмм после измерения на дифрактометре представлен на рисунке 4.

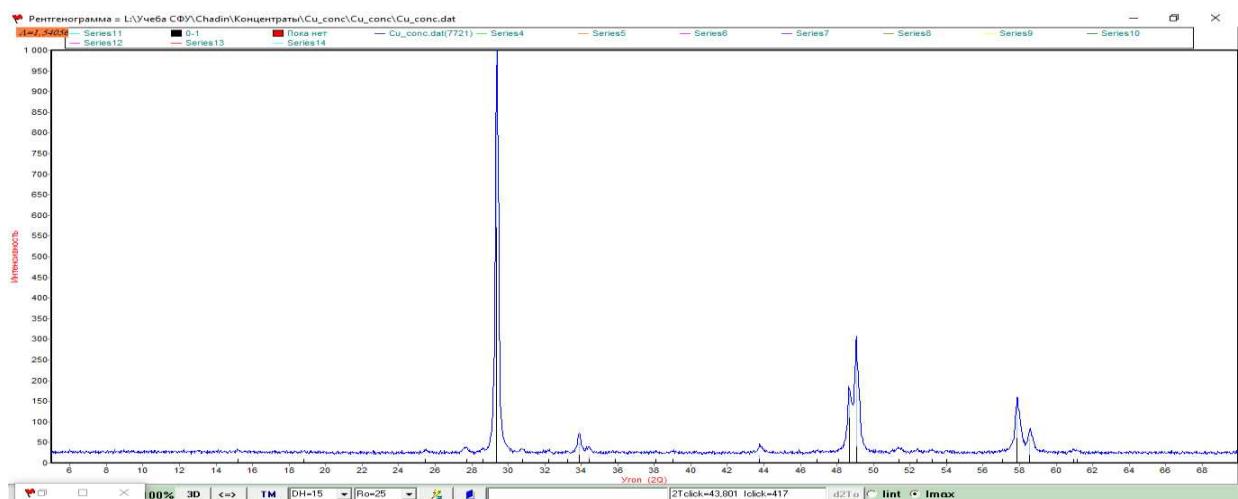


Рисунок 4 – пример рентгенограммы образца Си-концентрат после измерения на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 X-RAY.

2.3 Программное обеспечение для идентификации и количественного анализа минерального фазового состава

Для полного анализа используется следующий пакет программ:

2.3.1 ИПС РФА (информационно-поисковая система РФА) с базой данных (БД PDF2) рентгенофазовых стандартов.

Данная программа позволяет идентифицировать полученную дифрактограмму, идентификация происходит по следующему плану:

1. Первичная обработка спектров, поиск и выделение рентгеновских линий так называемой (штрих-спектром).
2. Обычно при РФА элементный состав уже известен, поэтому задается элементный состав для создания генеральной выборки эталонных спектров фаз из базы данных, для последующего поиска фазового состава.
3. Поиск фазового состава выполняется методом кластерной фазовой идентификации по заданным нерасшифрованным сильным линиям. В этом случае создается кластер спектрально близких фаз-претендентов, в

котором присутствует одна истинная фаза, расположенная в верхней части кластера.

4. Истинная фаза определяется визуально при сопоставлении штрих спектров кластера с экспериментальной рентгенограммой на экране монитора.

5. Из эталонных спектров истинных фаз строится модельный спектр дифрактограммы, масштабные коэффициенты фаз в модельном спектре используются для КРФА по методу корундовых чисел фаз (указанных для эталонных спектров фаз в БД).

6. После того как все фазы найдены, генерируется отчет. Данный отчет содержит список найденных фаз, их приблизительное процентное содержание и расчетный элементный состав образца. Получив данные о фазах можно приступать к последующей обработке.

2.3.1 *PDF-2* [23] база данных рентгенофазовых стандартов. База содержит в себе около 250 тыс. рентгеновских эталонных спектров фаз. Информация о спектрах БД PDF2 представлена на рисунке 5.

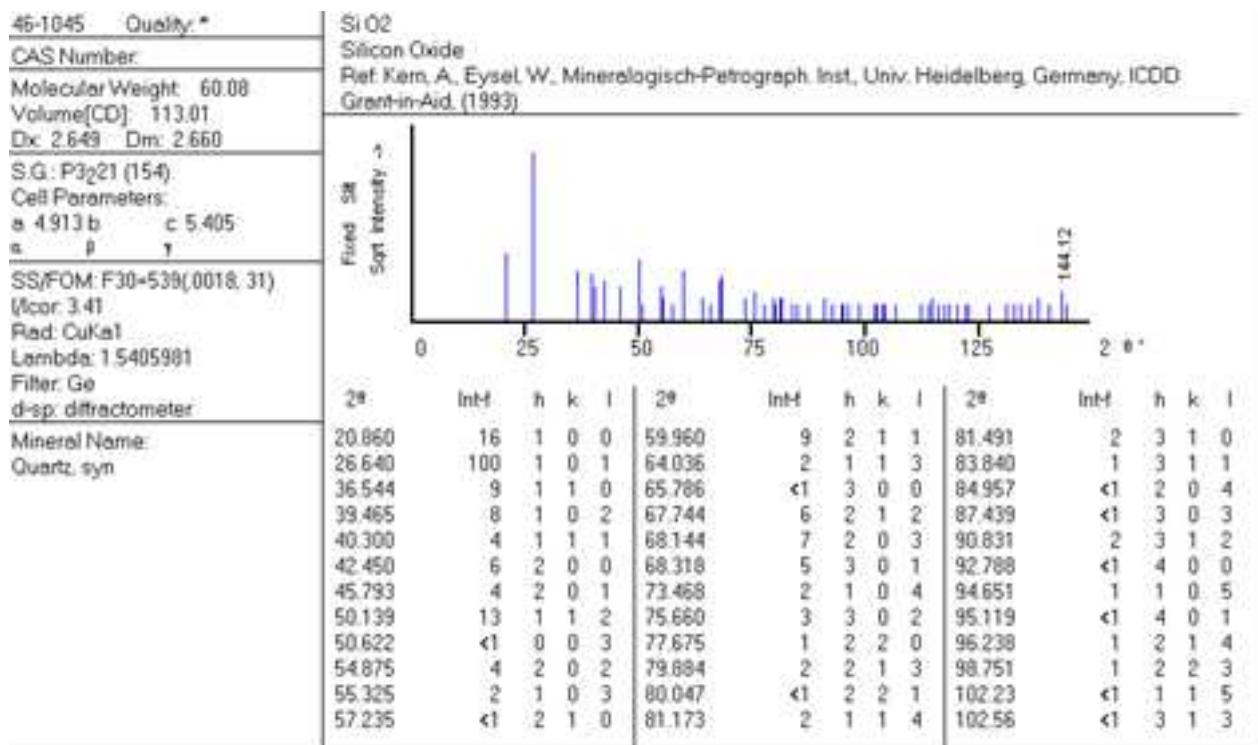


Рисунок 5 – пример карты рентгеновского спектра оксида кремния из *PDF-2*.

2.3.2 *TOPAS-Academic* - это общая программа метода Ритвельда, основанная на методе нелинейных наименьших квадратов, управляемая скриптовым языком. Основное внимание уделяется кристаллографии, химии твердого тела и оптимизации. В основе ТА лежат процедуры минимизации, заключенные в систему компьютерной алгебры; именно этот фундамент делает предметно-зависимые модули, такие как уточнение по методу Ритвельда[24].

Программа TOPAS (*TOtal Patter Analysis Solutions*) – программа профильного анализа, включающая, большинство известных на данный момент методов анализа рентгеновских дифракционных данных.

Как и большинство программ, разрабатывавшихся длительное время, *Topas* работает в двух модах:

GUI (*Graphical User Interface*) – привычный современному кругу пользователей графический интерфейс для ввода параметров съемки, модели структуры и т.д. в виде исходного файла (*.pro)

Launch мода, позволяющая прямое редактирование текста входного файла (*.inp) в текстовом редакторе.

Возможности *Launch* моды несколько шире, чем GUI моды. Например, *Launch* мода позволяет проводить решение структуры по порошковым данным *ab-initio*, накладывать ограничения на длины связей, уточнять структуру в анизотропном приближении и т. д.

Для проведения количественного фазового анализа необходим существенно более качественный эксперимент, чем для обычного фазового анализа. Для качественной оценки фазового состава с использованием современного дифрактометра обычно достаточно небольшого количества образца, снятого в течение 20-30 минут в области от 3-5 до 60-70° 2θ . Если в задачу входит количественный анализ или уточнение структуры, то для анализа используют обычно количество вещества, достаточное, чтобы полностью заполнить стандартную кювету. Диапазон углов съемки расширяется до 80-120° 2θ , в зависимости от рассеивающей способности

исследуемой пробы. Время подбирается таким образом, чтобы абсолютная интенсивность пиков. В работе Hill & Howard (1987) [25] приводится следующая формула для расчета весовой составляющей (*Weight Fraction*) фазы r в системе из n фаз:

где S – фактор шкалы из уточнения методом Ритвельда; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – молекулярная масса (масса формульной единицы); V – объем ячейки.

Таким образом, при количественном анализе методом Ритвельда: Предполагается, что все фазы хорошо окристаллизованы и включены в уточнение:

- Любая аморфная составляющая не учитывается, а моделируется с помощью фона;

Получаем только относительные содержания фаз:

- Относительные составляющие фаз нормализованы к 100 % масс;
- Содержания могут быть завышены, если присутствует аморфная или не идентифицированная фазы;

Рассчитанные содержания фаз можно считать абсолютными, если концентрация одной из фаз известна (spike phase):

- Количество не идентифицированной или аморфной фаз можно оценить из разности, т. е. непрямым методом;

Если концентрация одной из фаз известна, то она работает как «внутренний стандарт» STD.

План проведения анализа методом Ритвельда в *Topas*:

- В программе Topas Shell генерируется проект представленный на рисунке 6 который содержит в себе все фазы в формате .CIF которые были идентифицированы ранее в программе ИПС РФА, в данном проекте можно изменять параметры фаз для уточнения структуры так же задаются общие параметры для уточнения.

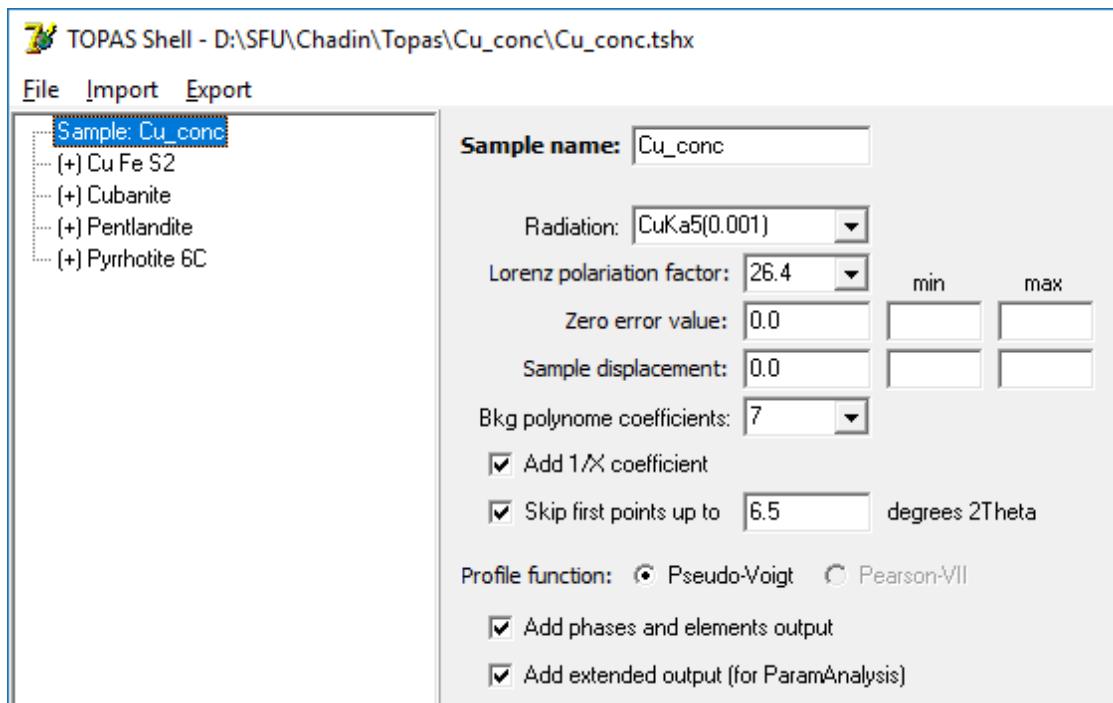


Рисунок 6 – пример проекта КРФА в Topas Shell

Параметры, которые уточняется при создании проекта:

1. Параметры фона;
 2. Параметры кристаллических решеток;
 3. Текстура;
 4. Координаты атомов;
 5. Тип излучения;
 6. Смещение рентгенограммы относительно начала;
 7. Поляризационный фактор Лоренца;
 8. Нулевая ошибка;
- После создания проекта, проект сохраняется, ссылаясь на экспериментальную рентгенограмму файла в формате .xy, после чего загружается программа *TOPAS Academic*.
 - В *TOPAS Academic* после загрузки проекта производиться старт расчета и программа начинает математический расчет.

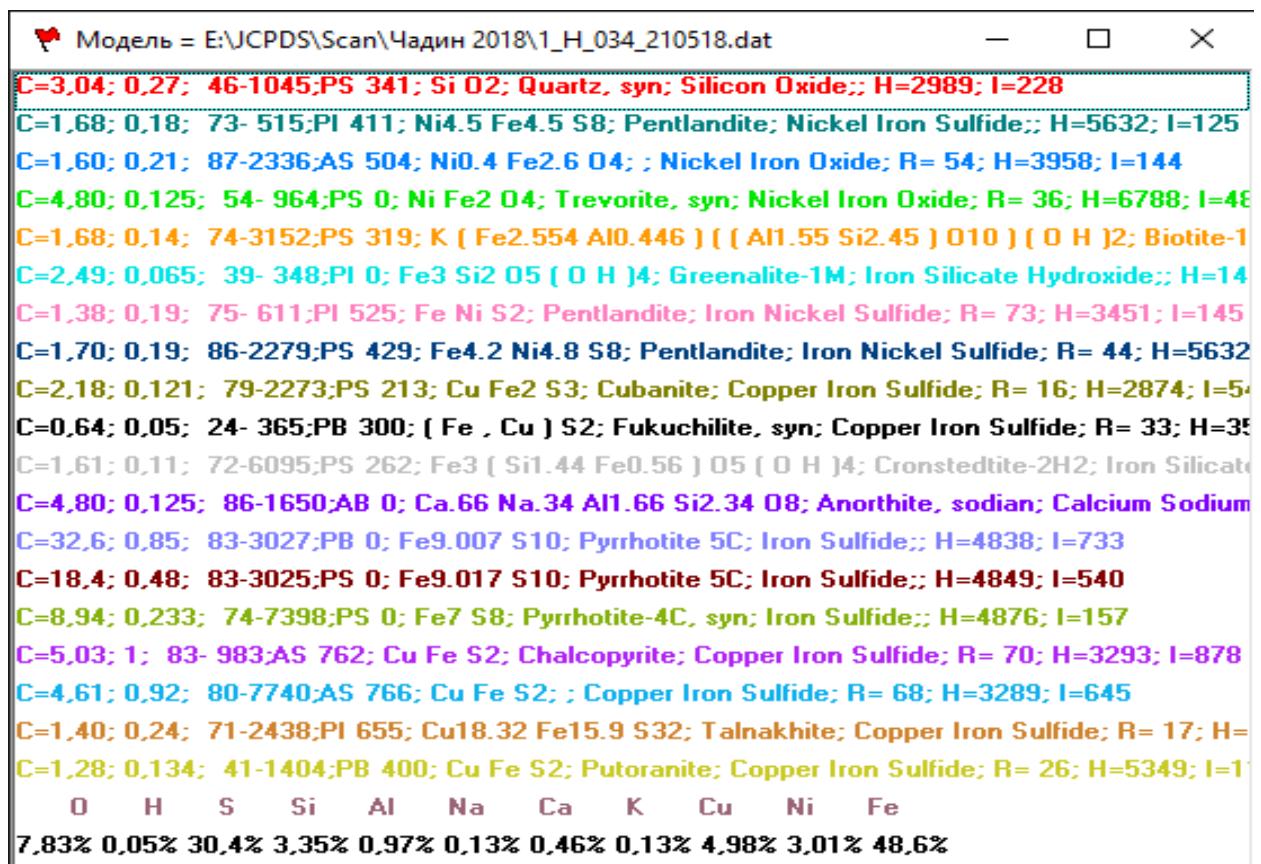
- Отчет данной программы генерируется в файле с расширение *.out*, где содержаться все данные и фазовых составляющих, а так же рассчитанные ошибки. Так же на главном экране визуально можно оценить совпадение расчетной и экспериментальной рентгенограммы.

3. Экспериментальная часть

Апробация методики проводилась на образцах «Октябрьского» месторождения. Представлены данные РФА образцов после анализа с помощью информационно-поисковой системы (ИПС) и после анализа Ритвельда по программе *TOPAS*. Представлено сравнение фазового состава каждого образца по процентному содержанию, полученному каждой программой, а также оценка точности при сравнении элементного состава рудных минералов по данным химического анализа с рассчитанным из результатов рентгенофазового анализа по обеим программам. В конце выполнено обсуждение результатов и описаны выводы.

3.1 Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518

На рисунке 7 представлен результат анализа качественного и количественного анализа фазового состава пробы по программе ИПС РФА.



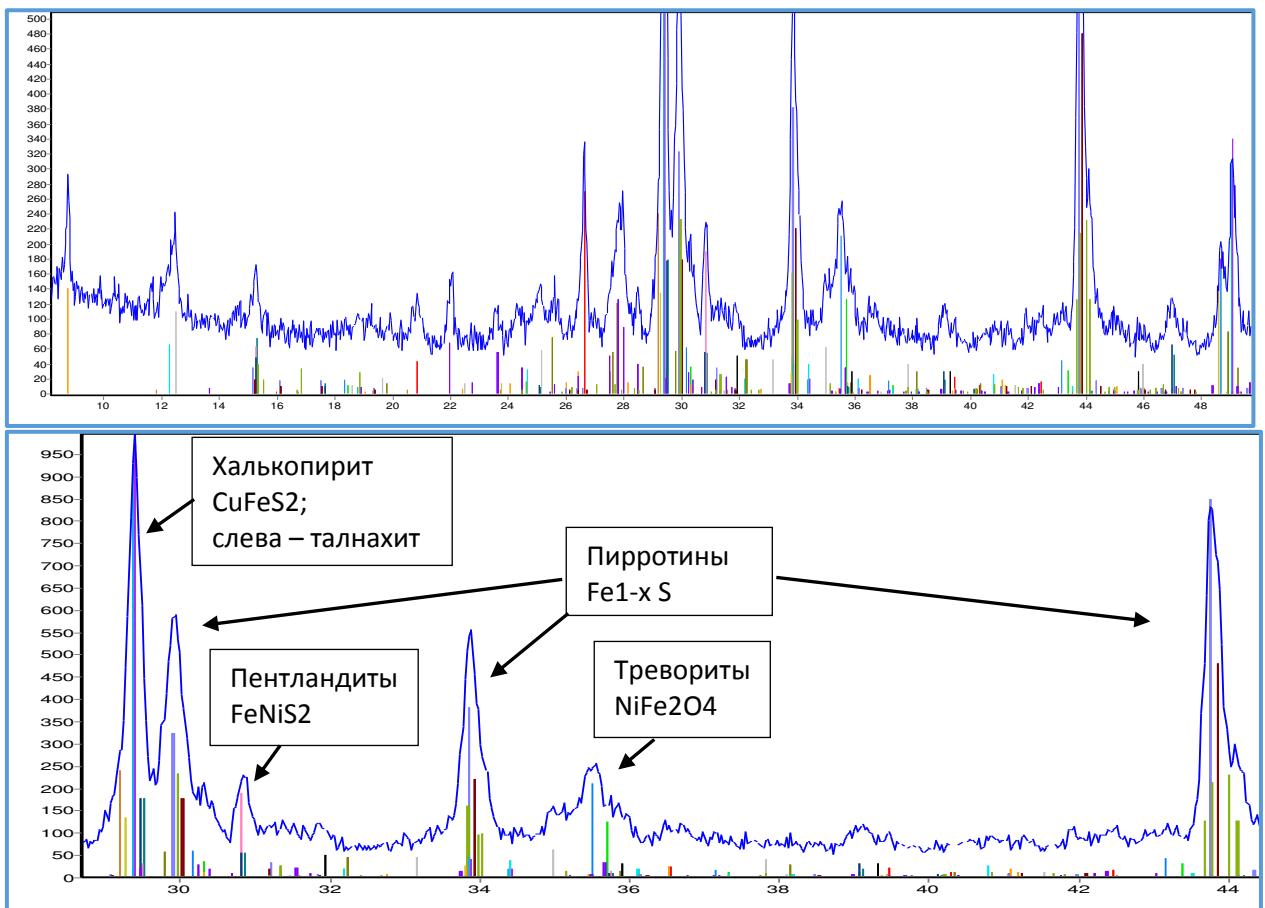


Рисунок 7 – результаты фазового анализа пробы Исходная руда по ИПС

РФА: вверху – таблица фазового состава пробы, левый столбец – концентрации фаз (% масс.), нижняя строка – элементный состав, вычисленный из концентрации фаз (% масс.); в середине – рентгенограмма и модельный спектр пробы (с увеличением в 2 раза);
внизу – фрагмент с главными линиями основных фаз (без увеличения), каждая из фаз имеет несколько модификаций, в т.ч. нестехиометрических.

Фазовый состав руды весьма сложный и включает 19 фаз. Основными рудными минералами пробы являются пирротит, халькопирит, пентландит, треворит. Так же обнаружены нерудные фазы: это анортит, кронштейнит, биотит, греналит, кварц. В пробе содержание сульфидных рудных фаз составляет ~ 85 %. Из них на долю сульфида железа в форме пирротитов - 59,9 % масс, на Ni-содержащие минералы: пентландиты и тревориты - 11,2% масс, на Cu-содержащие минералы: халькопириты, кубанит и талнахиты –

14,5% масс. Нерудные фазы в пробе составляют ~ 15 % масс. Из них основные это анортит – 4,8% масс и кварц – 3,1% масс.

Особенностью фазового состава руды является наличие разных модификаций основных фаз. Так, найдено 3 формы спектрально близких пирротитов. На рис. 7 ясно видны перегибы линий экспериментальной рентгенограммы, вызванные наложениями линий этих пирротитов (каждая – своим цветом, см. табл. фазового состава). Аналогично, и для разных форм пентландитов и треворитов. Такие наложения линий сильно затрудняют количественный РФА этих фаз.

В таблице 3.1 приведено сравнение результатов КРФА руды по программам ИПС и Топаз (метод Ритвельда).

Таблица 3.1 – сравнение фазового состава по ИПС и Топаз (% масс.)

Phase		Содержание, % масс,	
Фаза		Химическая формула	
IPS	Topas		
Fukuchilite	Fukuchilite	(Fe,Cu) S2	0,64
Cubanite	Isocubanite	CuFe2S3	1,28
Anorthite_sodian	Anorthite_sodian	Ca[Al2Si2O8]	4,80
Copper Iron sulfide	Chalcopyrite syn	CuFeS2	4,61
Talnakhite	Talnakhite	Cu18(Fe, Ni)18S32	1,4
Cubanite	Cubanite	CuFe2S3	2,18
Chalcopyrite	Chalcopyrite	CuFeS2	5,03
Cronstedtite_2H2	Cronstedtite_2H2	(Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)3(Si,Fe ³⁺)2O5(OH)4	1,61
Pentlandite	Pentlandite	(Fe,Ni)9S8	1,70
Greenalite-1M	Greenalite	(Fe,Fe)2-3Si2O5(OH)4	2,49
Pyrrhotite_4C	Pyrrhotite_4C	FeS	8,94
Pyrrhotite_5C	Pyrrhotite_5C	FeS	18,4
Pyrrhotite_5C	Pyrrhotite_5C	FeS	32,6
			20,310

Pentlandite	Pentlandite	(Fe,Ni)9S8	1,38	1,502
Biotite-1M	Biotite	K(Mg, Fe)3[(OH, F)2 AlSi3O10]	1,68	5,121
Trevorite syn	Trevorite	NiFe2O4	4,8	5,624
Nickel Iron Oxide	Ni0.4_Fe2.6_O4	O27.51 Fe62.40 Ni10.09	0,21	1,884
Pentlandite	Pentlandite	(Fe,Ni)9S8	1,68	0,877
Quartz syn	Quartz_low	SiO2	3,04	4,568

При анализе по Топаз перекрытые линии родственных фаз в ряде случаев математически разделялись и уточнялись более точно, чем в ИПС, поэтому, например, концентрации 2-х разных халькопиритов сильно отличаются, но их сумма достаточно близка. Кроме того, в связи с тем, что фаз в базе PDF2 значительно больше, чем структур фаз в БД Топаз, в случае несоответствия при анализе по Топаз использовались структуры близких фаз, что также привело к некоторым различиям, что особенно проявилось при анализе 2-й модификации пирротита 5C. Однако, перераспределения концентрации родственных фаз с наложенными линиями взаимно компенсируются, поэтому при сравнении расчетного элементного состава с данными химического анализа получено приемлемое соответствие, как видно из Таблицы 3.2.

Таблица 3.2 - сравнение расчетного элементного состава с данными химического анализа

Элементы	Содержание, % масс		
	Хим. анализ	IPS	Topas
Fe	54,36	48,6	47,1
Ni	3,8	3,01	4,26
Cu	5,6	4,98	5,6
Si	-	3,35	4,8
S	35,8	30,4	24,43
O	-	7,83	8,99
Co	0,17	-	

Al	-	0,97	1,87
Ca	-	0,46	1,94
K	-	0,13	0,4
H	-	0,05	0,05
Na	-	0,13	0,57

На рисунке 8 представлена модельная рентгенограмма исследуемой пробы, уточненная по методу Ритвельда. Величина «профильного – взвешенного» фактора R_{wp} составляет 8,49 %, что является достаточно хорошим результатом. При анализе фазового состава по Ритвельду уточнялись параметры решетки и координаты атомов структуры фаз пробы, представленные в приложении А.

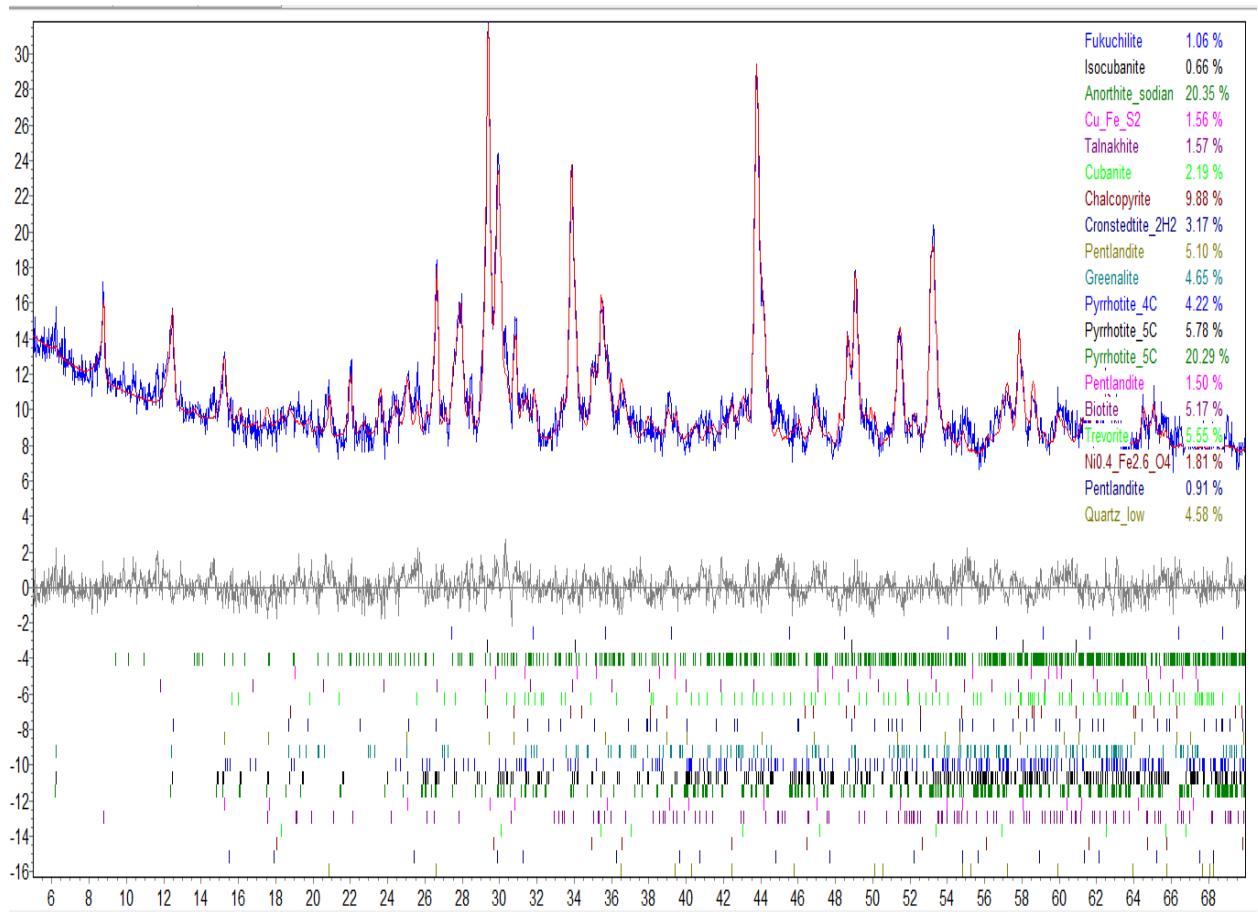


Рисунок 8 - уточненная модель образца руды без реагентов после измельчения 1_H_034_210518 по Topas.

3.2 Образец Cu – концентрат

На рисунке 9 представлен результат анализа качественного и количественного анализа фазового состава пробы по программе ИПС РФА. По исходному химическому анализу, указанному в таблице 3.3 в программе ИПС произведена выборка фаз содержащихся в образцах. Данные после идентификации в ИПС и уточнения в Topas представлено таблице 3.3 и 3.4.

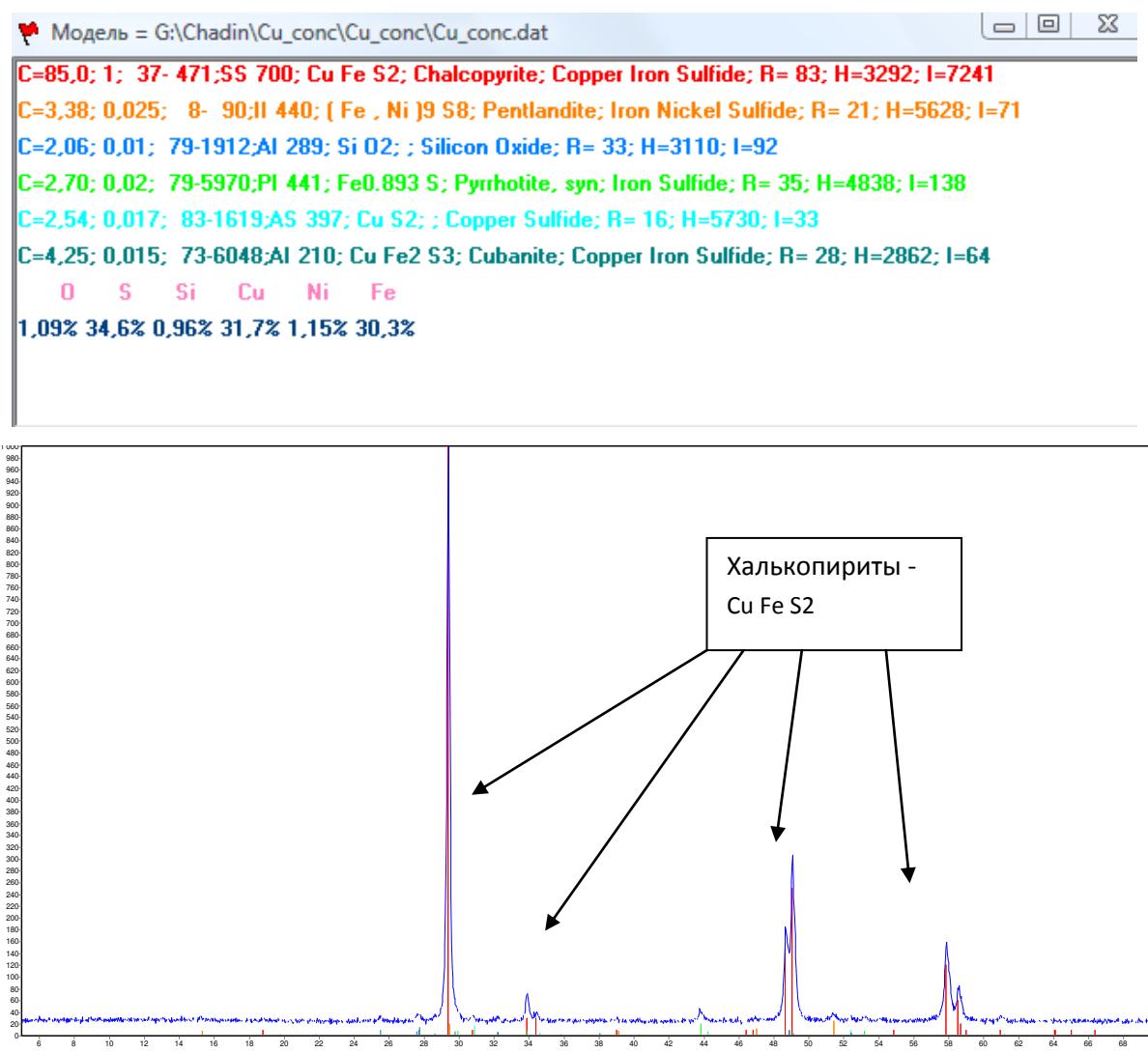


Рисунок 9 – результаты фазового анализа пробы Cu – концентрат по ИПС РФА: вверху – таблица фазового состава пробы, левый столбец – концентрации фаз (% масс.), нижняя строка – элементный состав, вычисленный из концентрации фаз (% масс.);
внизу – фрагмент с главными линиями основных фаз (без увеличения).

Фазовый состав пробы включает в себя 6 фаз. Основные рудные минералы в пробе являются халькопирит, пентландит, пирротит, кубанит. Так же обнаружены нерудные фазы: это кварц. В пробе содержание сульфидных фаз составляет ~ 99,837% масс. Из них на долю сульфида меди и железа в форме халькопирита – 87,1% масс, на Ni-содержащие минералы: пентландиты – 3,2% масс. Нерудные фазы в пробе составляют 0,163% масс, из них это кварц – 0,163% масс.

В таблице 3.3 приведено сравнение результатов КРФА пробы по программам ИПС и Топаз (метод Ритвельда).

Таблица 3.3 – сравнение фазового состава образца Cu – концентрат по ИПС и Топаз (% масс.)

Phase			Содержание, % масс	
Фаза		Химическая формула	IPS	Topas
IPS	Topas			
Chalcopyrite	Chalcopyrite	Cu Fe S2	85,0	87.176
Pentlandite	Pentlandite	(Fe , Ni)9 S8	3,38	3.252
Silicon Oxide	Silicon Oxide	Si O2	2,06	0.163
Pyrrhotite syn	Pyrrhotite	Fe0.893 S	2,70	3.508
Copper Sulfide	Copper Sulfide	Cu S2	2,54	0.638
Cubanite	Cubanite	Cu Fe2 S3	4,25	5.263

Таблица 3.4 - сравнение расчетного элементного состава с данными химического анализа

Элементы	Содержание, % масс		
	Хим. анализ	IPS	Topas
Fe	26.07	30.3	31.82
Ni	1.79	1.15	1.18
Cu	31.65	31.7	31.74
Si	-	0.96	0.08
S	40.46	34.6	35.10
O	-	1.09	0.09
Co	0.009	-	-

На рисунке 10 представлена модельная рентгенограмма исследуемой пробы, уточненная по методу Ритвельда в программном обеспечении *Topas*. Величина «профильного – взвешенного» фактора R_{wp} составляет 7,454%, что свидетельствует о качественной расшифровке и правильном подобранным фазовым составе. При анализе Ритвельда по фазам уточнялись все параметры решетки и координаты атомов, представленных в приложении Б.

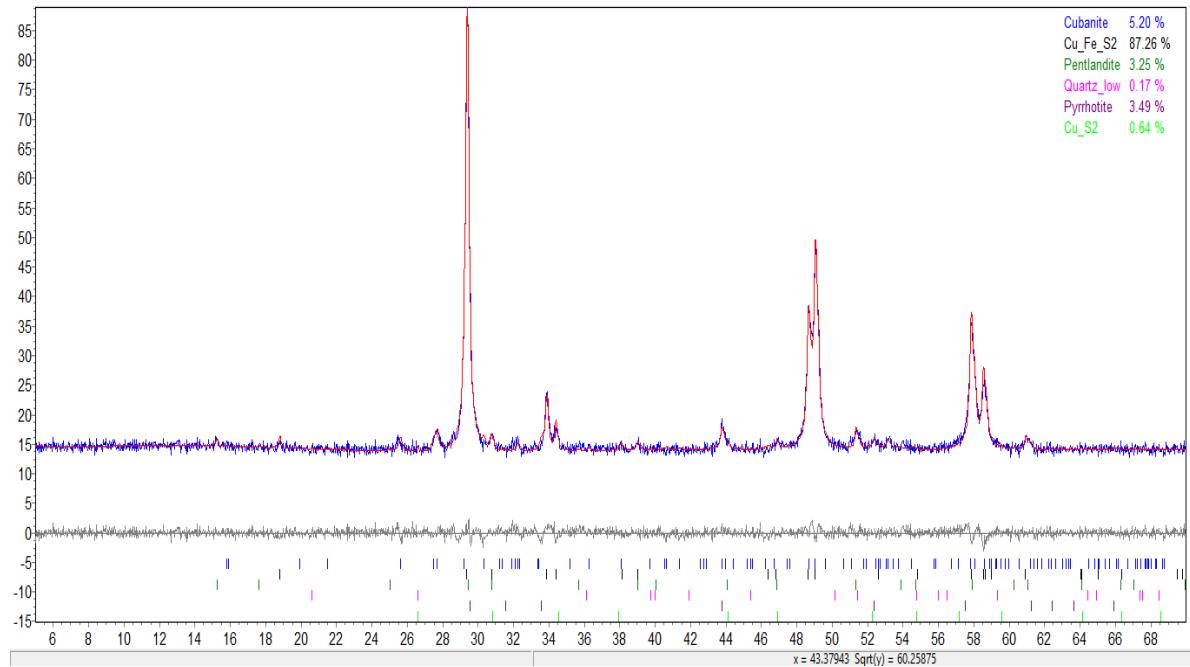


Рисунок 10 – уточненная модель образца Си-концентрат по Торас.

3.3 Образец Ni-концентрат

На рисунке 11 представлен результат анализа качественного и количественного анализа фазового состава пробы по программе ИПС РФА.

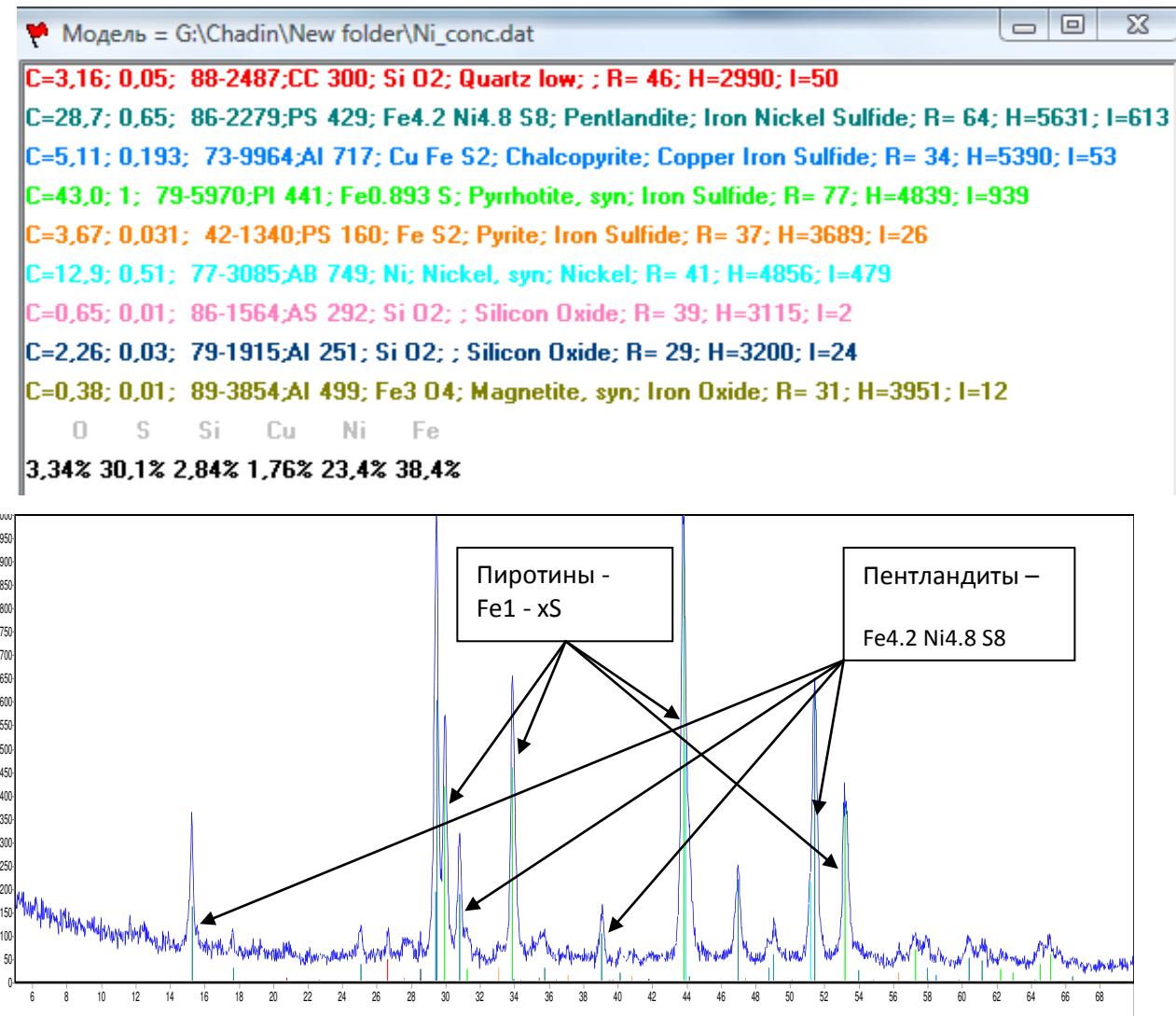


Рисунок 11 – результаты фазового анализа пробы Ni - концентрат по ИПС РФА: вверху – таблица фазового состава пробы, левый столбец – концентрации фаз (% масс.), нижняя строка – элементный состав, вычисленный из концентрации фаз (% масс.);
внизу – фрагмент с главными линиями основных фаз (без увеличения).

Основные рудные минералы в пробе Ni – концентрат являются пирротит, пентландит, халькопирит. Нерудные фазы в пробе это: кварц. Содержание сульфидных фаз ~ 93,22% масс. Из них на долю сульфида железа в форме пирротитов 51,89% масс., на Ni – содержащие минералы: пентландит – 35,224% масс., на Cu – содержащие минералы: халькопирит – 6,106% масс.. Нерудные фазы в пробе представлены в виде кварца – 4,2% масс..

Таблица 3.5 – сравнение фазового состава по ИПС и Топаз (% масс.)

Phase		Содержание, % масс		
Фаза		Химическая формула	IPS	Topas
IPS	Topas			
Chalcopyrite	Chalcopyrite	Cu Fe S2	5,11	6,106
Pentlandite	Pentlandite	Fe4.2 Ni4.8 S8	28,7	35.224
Quartz low	Silicon Oxide	Si O2	3,16	1.627
Pyrrhotite syn	Pyrrhotite	Fe0.893 S	43	51,89
Silicon Oxide	Silicon Oxide	Si O2	0,65	1.761
Silicon Oxide	Silicon Oxide	Si O2	2,26	0.845
Pyrite	Pyrite	Fe S2	3,67	2,365
Magnetite syn	-	Fe3 O4	0,38	-
Nickel syn	-	Ni	0,51	-

При анализа по Топаз использовались не все фазы идентифицированных в ИПС. Фазы магнетит и никель не были использованы, так как в базе данных PDF2 не было найдено таких фаз и более подходящих с близко одинаковыми параметрами, так же концентрация содержания фаз крайне мала.

Таблица 3.6 - сравнение расчетного элементного состава с данными химического анализа

Элементы	Содержание, % масс		
	Хим. анализ	IPS	Topas
Fe	44,04	38,4	44,24
Ni	14,23	23,4	14,89
Cu	2,65	1,76	2,11
Si	-	2,84	1,78
S	38,9	30,1	34,58
O	-	3,34	2,03
Co	0,09	-	-

Изменение параметров решетки и координатов атомов представлены в приложении В. Пиротит имеет завышенное значение, для Ni-концентрата. По анализу можно сказать, что в двух образцах концентратов Cu и Ni есть общие фазы такие как: пиротит, халькопирит, пентландит. Это железо и сера содержащие минералы, являются основными фазами концентратов руд Октябрьского месторождения. На рисунке 12 представлена модельная рентгенограмма исследуемой пробы, уточненная по методу Ритвельда. Величина «профильного – взвешенного» фактора R_{wp} составляет 9,347%, что является достаточно хорошим результатом.

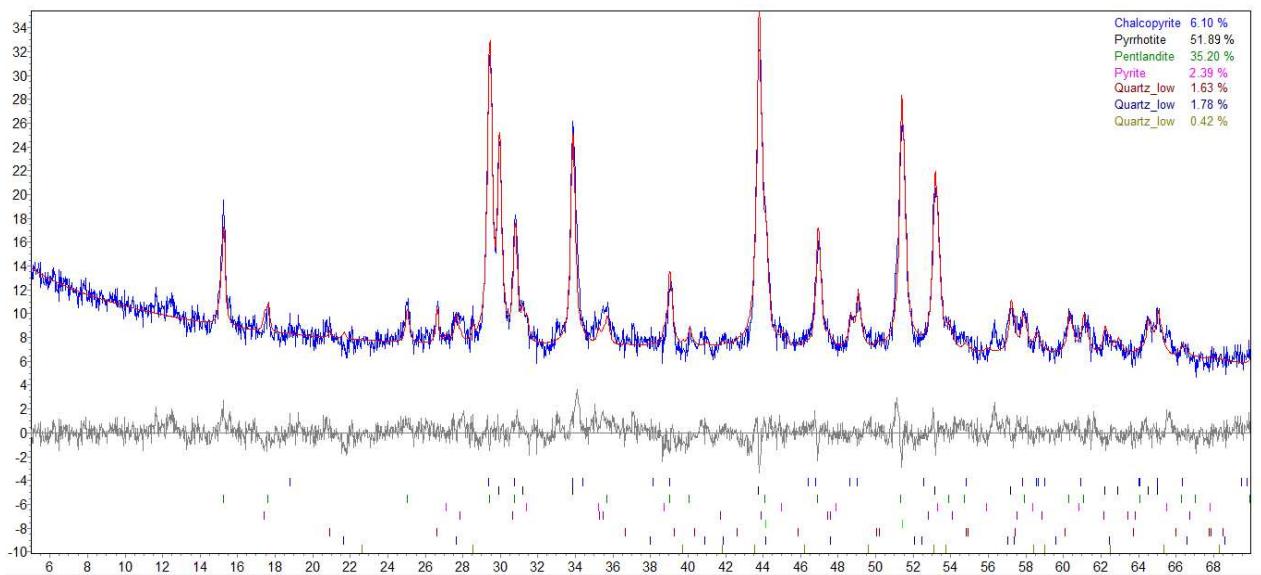


Рисунок 12 - уточненная модель образца Ni - концентрат по Торас.

3.4 Образец хвостов после контрольной флотации

На рисунке 13 представлена расшифровка образца в ИПС РФА. Все полученные расчетные данные представлены в таблице 3.7 и 3.8.

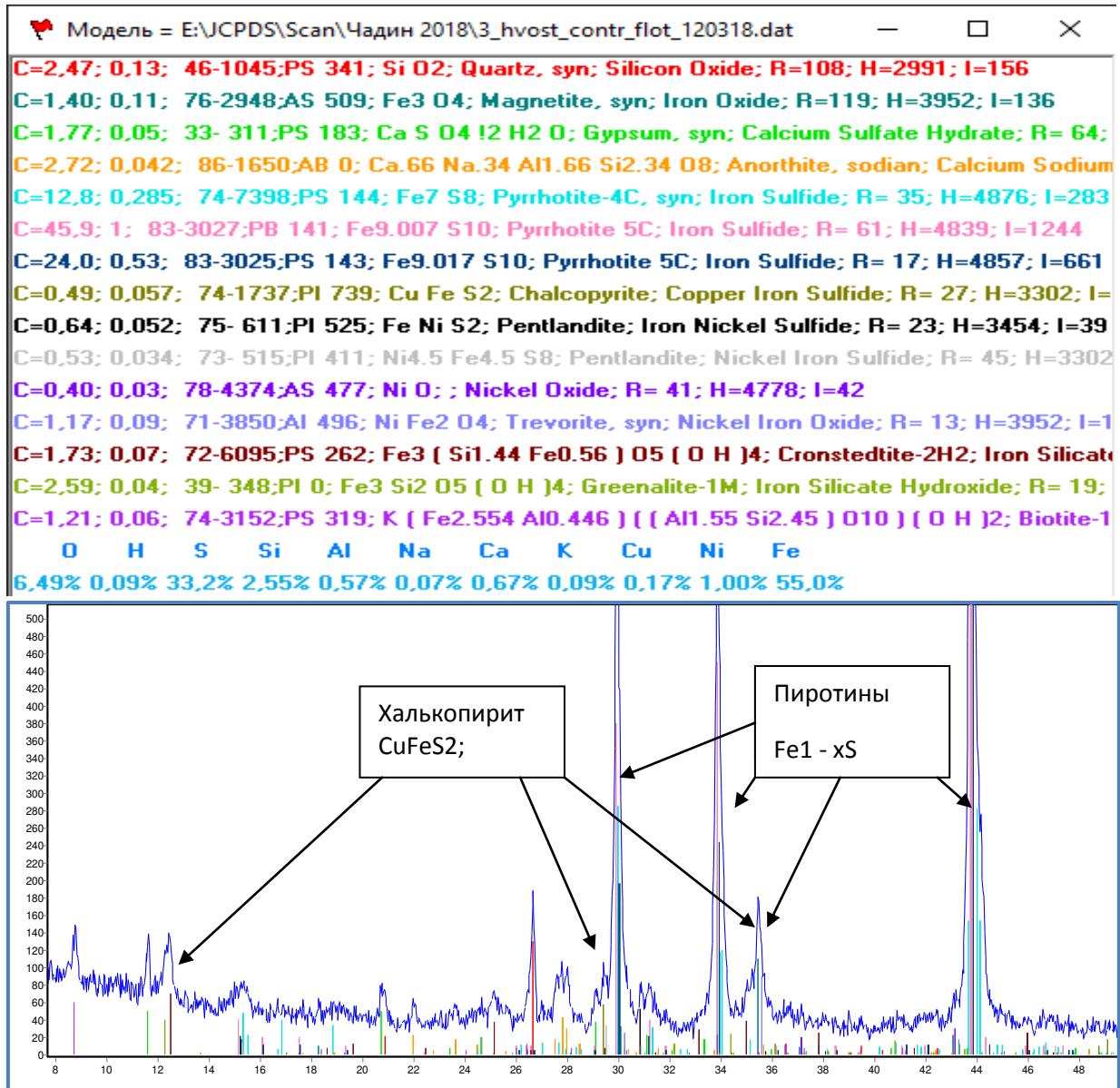


Рисунок 13 – результаты фазового анализа пробы Хвосты контрольной флотации по ИПС РФА:

вверху – таблица фазового состава пробы, левый столбец – концентрации фаз (% масс.), нижняя строка – элементный состав, вычисленный из концентрации фаз (% масс.);

внизу – рентгенограмма и модельный спектр пробы (с увеличением в 2 раза);

По всему образцу доля сульфидных фаз составляет 80,967% масс., основную долю по сульфидам железа занимают пирротиты – 75,487% масс., на Ni-содержащие минералы: треворит, пентландиты и оксид никеля – 6,459% масс..

Нерудные фазы составляют 19,033% масс. из них основные это оксид кварц – 2,618% масс. и анортит – 2,175% масс.. В пробе обнаружены наличие разных модификации основных фаз. Таким образом, найдено 3 формы спектрально близких пирротитов на рисунке 13.

Таблица 3.7 – сравнение фазового состава по ИПС и Топаз (% масс.)

Phase			Содержание, % масс.	
Фаза		Химическая формула	IPS	Topas
IPS	Topas			
Quartz syn	Quartz_low	SiO ₂	2,47	2.618
Anorthite_sodian	Anorthite_sodian	Ca _{0.66} Na _{0.34} Al _{1.66} Si _{2.34} O ₈	2,72	2.175
Chalcopyrite	Chalcopyrite	Cu Fe S ₂	0,49	0.974
Magnetite syn	Magnetite	Fe ₃ O ₄	1,4	1.319
Pyrrhotite_4C syn	Pyrrhotite_4C	Fe ₇ S ₈	12,8	12.443
Pyrrhotite_5C	Pyrrhotite_5C	Fe _{9.007} S ₁₀	45,9	40.353
Biotite-1M	Biotite	K (Fe _{2.554} Al _{0.446}) ((Al _{1.55} Si _{2.45})O ₁₀) (OH) ₂	1,21	3.169
Trevorite syn	Trevorite	Ni Fe ₂ O ₄	1,61	1.731
Gypsum syn	Gypsum	Ca S O ₄ 2H ₂ O	1,77	3.544
Cronstedtite_2H2	Cronstedtite_2H2	Fe ₃ (Si _{1.44} Fe _{0.56}) O ₅ (OH) ₄	1,73	1.165
Greenalite-1M	Greenalite	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,59	3.190
Pyrrhotite_5C	Pyrrhotite_5C	Fe _{9.017} S ₁₀	24	22.591
Pentlandite	Pentlandite	Fe Ni S ₂	0,64	0.663
Pentlandite	Pentlandite	Fe Ni S ₂	0,53	0.753
Nickel Oxide	Oxide Iron Nickel	NiO	0,40	3.312

В связи с тем, что база данных PDF2 значительно больше, чем БД Топаз, фазы такие как: пирротиты, анортит, кронштейндит использовались структуры максимально близких фаз. Таким образом было обеспечено приемлемое соответствие химического анализа как видно из таблицы 3.8.

Таблица 3.8 – сравнение элементного состава образца хвосты контрольной флотации

Элементы	Содержание, % масс.		
	Хим. анализ	IPS	Topas
Fe	54,3	55	53,53
Ni	0,93	1	2,26
Cu	-	-	-
Si	-	2,55	3,14
S	44,5	33,2	31,29
O	-	6,49	6,11
Al	-	0,57	0,5
Ca	-	0,67	2,09
K	-	0,09	0,25
H	-	0,09	0,12
Na	-	0,07	0,37

На рисунке 14 представлена уточненная модель исследуемой пробы по методу Ритвельда. Ошибка «профильного – взвешенного» фактора R_{wp} составляет 9,514 %, что является хорошим результатом и находится в диапазоне до 10%. Ритвельда по фазам уточнялись параметры решетки и координаты атомов, представленных в приложении Г.

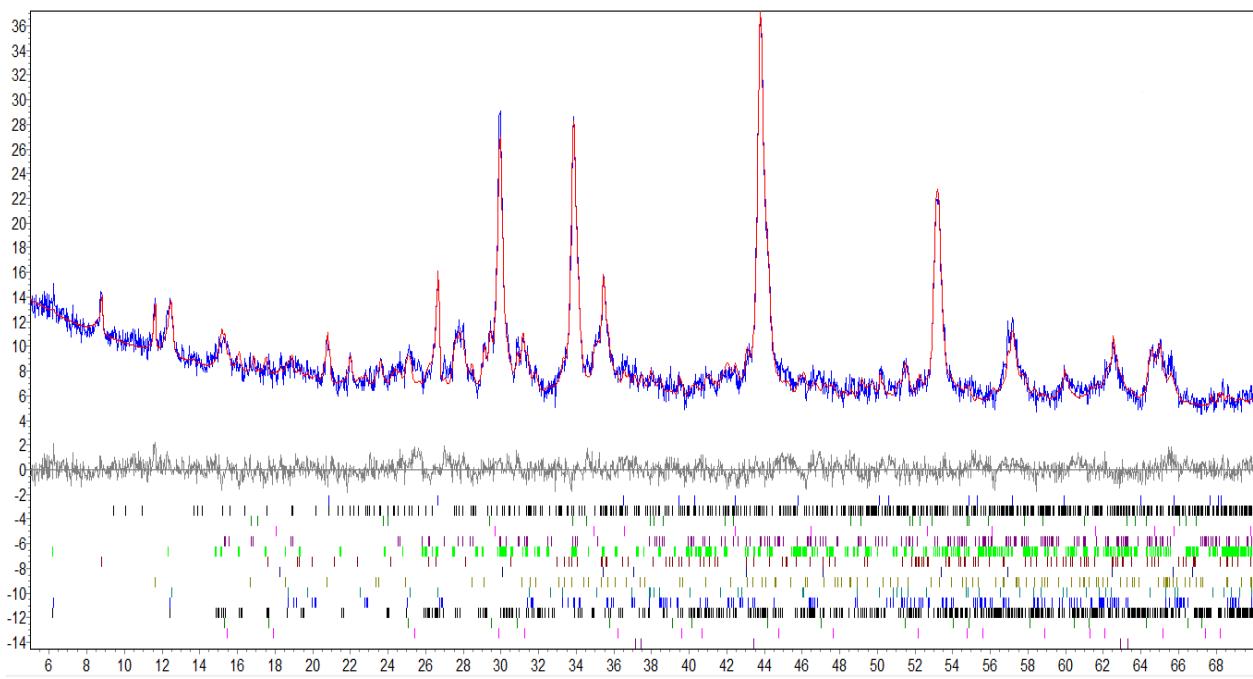


Рисунок 14- уточненная модель образца хвосты контрольной флотаций по Топас.

3.5 Обсуждение результатов

Исследованная методика включает анализ качественного и полуколичественного фазового состава по методу кластерной фазовой идентификации в программе ИПС РФА и, далее, количественного фазового состава по методу Ритвельда в программе Топаз.

В результате анализа всех проб по этой методике выявлены примесные индивидуальные и основные общие фазы, которые присутствуют в каждом образце, но в разном процентном содержании - в зависимости от технологического звена переработки. Многие фазы находятся в нескольких разных модификациях, с разными параметрами решетки. Общие рудные сульфидные фазы это: кубанит, пирротит, халькопирит, пентландит, состоящие из элементов S, Ni, Fe, Cu.

Величины «профильного взвешенного R-фактора (R_{wp}) программы Топаз по всем образцам получены в диапазоне от 7 до 10 % отн., представлены в

таблице 3.9 и показывают достаточно удовлетворительное качество моделирования их рентгенограмм.

Таблица 3.9 - данные факторов R_{wp} по всем исследуемым образцам

№	Проба	Количество фаз	Фактор $R_{wp}, \%$
1	Cu-концентрат	6	7,454
2	Ni-концентрат	7	9,347
3	3_hvost_contr_flot	15	9,514
4	1_H_034_210518	19	8,495

Это обеспечивает и удовлетворительную точность результатов КРФА методом Ритвельда. Точность КРФА косвенно подтверждается и из удовлетворительного соответствия расчетного элементного состава образца с измеренным, даже учитывая то, что каждый химический элемент содержится в нескольких минеральных фазах, в том числе нестехиометрических.

В результате работы можно сделать вывод, что методика применима для анализа сульфидных руд и продуктов НГМК, но требует доработки для повышения точности. Определены следующие направления доработки.

1). Оказалось, что в БД Топаз недостаточное количество адекватных задаче кристаллических структур идентифицированных фаз для моделирования рентгенограмм в Топаз. Поэтому, необходим выбор более адекватных структур в более широкой БД, например, в БД ICSD.

2). Нужно уточнить, правильным ли является моделирование фаз несколькими структурами или же реальные структуры дефектные и перегибы линий на рентгенограмме для этих фаз являются следствием их реальной структуры в рудах НГМК. Для этого требуется выбор и анализ образцов с повышенным содержанием этих фаз, особенно, это касается пирротинов.

4 Охрана труда

Раздел охраны труда состоит из оценки условий проведения экспериментов, техники безопасности, пожарной и взрывной безопасности, производственной санитарии.

4.1 Анализ условий проведения экспериментов

Данная исследовательская работа проводилась в лаборатории кафедры «Физико-химии металлургических процессов и композиционных материалов».

Цель работы - разработка методики бесстандартного метода для контроля минерального состава сульфидных руд с использованием Метода Ритвельда.

Задачи работы:

- Разработка метода бесстандартного КРФА с уточнением фазового состава по данным количественного рентгенофазового анализа;
- Анализ проб сульфидных руд на дифрактометре *Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER*;
- Проведение методики на ПК с использованием специального программного обеспечения;
- Оценка точности данных КРФА;

4.2 Перечень опасных и вредных факторов при проведении исследовательской работы

К перечню опасных и вредных факторов относятся те воздействие которых влияет на работающего в определенных условиях и могут привести к ухудшению здоровья или потери работоспособности.

Весь перечень опасных факторов при проведении исследовательской работы представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – перечень вредных и опасных факторов

Операция технологического процесса	Оборудование	Опасные и вредные факторы					
		Электрический ток	Электромагнитное излучение	Шум	Вибрация	Пыль порошков	Рентгеновское излучение
Пробоподготовка(измельчение руды, формирование пробы)	Шаровая мельница, ступа	+	-	+	+	+	-
Анализ проб на дифрактометре	<i>Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER</i>	+	-	-	-	-	+
Исследование опытов	ПК(Персональный компьютер)	+	+	+	+	-	-

При проведение исследовательской работы все опасные и вредные факторы не превышали установленных нормативов по ГОСТ, СНиП и т.п.. Основные характеристики при проведении исследовательской работы это освещение и микроклимат[26].

4.3 Освещение

Для поддержания нормальной работоспособности в производственном помещении требуется соответствующее освещение. Общая площадь рабочего помещения (лаборатория) составляет 24 м². Естественное освещение осуществляется через боковые окна, общей площадью 6,5 м². Высота помещения 3,2 м. По СНиП 23-05-95[27] исследовательскую работу можно отнести к работе высокой точности, что соответствует по СНиП 23-05-95 3 разряду зрительной работы.

Так как г. Красноярск находится в II поясе светового климата, нормы освещения при искусственном 200 лк. Для этого нужно провести расчет естественного и искусственного освещения.

4.3.1 Расчет естественного освещения

Нормированное значение коэффициента естественной освещенности рассчитывается по следующей формуле:

(4.1)

где n – номер группы обеспеченности естественным светом, Красноярск II группы, $n=2$.

e_n - значение КЕО выбираются по таблице 1,2 по СНиП 23-05-95, КЕО=1,5%.

m_n - коэффициент светового климата, $m_n = 0,9$.

Расчетный коэффициент естественной освещенности при боковом освещении определяется по формуле:

— ————— (4.2)

где S_0 – площадь световых проемов, m^2 ;

S_n – площадь пола помещения, m^2 ;

η_0 - световая характеристика помещения ($=9$);

t_0 – общий коэффициент светопропускания ($t_0 = 0,5$);

r_1 – коэффициент, учитывающий влияние отраженного света при боковом освещении ($r_1 = 2$);

K_3 – коэффициент запаса ($K_3 = 1,3$);

$K_{3,d}$ – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями ($K_{3,d} = 1,4$);

— —————

Согласно полученному значению 1,64% расчетный коэффициент естественного освещения больше нормативного 1,35%, следовательно в помещении обеспечена достаточная необходимая освещенность для работы.

4.4 Шум и вибрация

Шум – неблагоприятные звуки волновых колебаний, которые влияют на работоспособность и здоровье человека. Вибраций – это механические колебания в технике. В данной работе шум и вибраций могут исходить из ПК, дифрактометра и систем вентиляций. По нормам шум не должен превышать 80 дБА. В рабочем помещении лаборатории все шумы и вибрации не превышают нормативные значения.

4.5 Микроклимат

Основное условие для работы сотрудников в производственном помещении это осуществление благоприятного климата для работы по ГОСТ 12.1.005.- 88[28] « Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». В данном стандарте нормируются следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость воздуха, характер одежды, интенсивность производимой работы и характер тепловыделений в рабочем помещений. При длительном неблагоприятном воздействий метеорологических условии на сотрудника снижает производительность труда и ухудшает состояние здоровья. Во время рабочего процесса необходимо поддерживать оптимальную температуру в помещении, при высокой температуре есть вероятность получение теплового удара, при низких температурах возможна вероятность переохлаждения организма, что приведет к простудным заболеваниям. Нормальная температура тела человека $36,6^{\circ}$.

Не мало важным фактором хорошего климата в помещений является влажность воздуха. Повышенная влажность воздуха, это не благоприятный фактор как при высоких температурах так и при низких. При низких

температурах организм отдает тепло в окружающую среду, тем самым система уравновешивается. При высоких температурах тепло тела так же уходит в окружающую среду в виде испарения пота. Таким образом, при длительном пребывании сотрудников на рабочем месте нормальная влажность воздуха по нормативам должна составлять от 30 – 70 %, что является благоприятными условиями и нормальными условиями труда.

Так же для нормальных рабочих условий должно быть циркуляция воздуха в помещений. Перемещение воздуха способствует увеличению скорости испарения с поверхности кожи тела человека.

Все исследовательские работы проводились в холодный период времени, при этом работу следует рассматривать как легкую.

4.6 Вентиляций

Система вентилирования воздушного потока, это самая эффективная система поддержки чистоты воздуха рабочей зоны. Вентиляция осуществляет циркуляцию воздуха в помещении, таким образом, подается свежий воздух, а так же удаляет загрязненный воздух. Вентиляция помещения регламентируется нормативным документом СНиП 2.04.05-91[29].

Вентиляция может быть как естественной (инфилтрация, аэрация), так и механической (общеобменная, местная, смешанная, аварийная и система кондиционирования).

В качестве мероприятий для поддержки чистого воздуха в помещении нужно проводить влажную уборку во избежание сильной запыленности. Так же в жаркий период следует установить системы кондиционирования, в холодный период обеспечить помещение дополнительными системами обогревания.

4.7 Противопожарные меры безопасности

В лаборатории большое количество дорогостоящей электрической техники, а так же горючих веществ. Тем самым есть большая возможность пожароопасной ситуации. Во избежание неблагоприятных и опасных ситуаций проводиться следующий ряд мероприятий:

- Проведение противопожарного инструктажа и занятий по пожарной безопасности;
- Проверка комиссией по пожарной безопасности рабочего помещения на нарушения по технике пожарной безопасности, в случае выявления таких нарушений в лаборатории, немедленно устраниТЬ;
- Установка оборудования для устранения пожарных ситуаций. Необходимое оборудование это щиты в каждом помещении, в которых есть соответствующий инвентарь и огнетушители типа ОУ-2, данные огнетушители пенного типа, так как пена имеет минимальную электропроводимость.

Таким образом, при соблюдений всех установленных правил, гарантируется безопасная работа лаборатории.

4.8 Электробезопасность

Электробезопасность регламентируется стандартом безопасности труда ГОСТ 12.1.009-76[30].

Поражение электрическим током несет большую опасность для здоровья человека. Большую угрозу несет переменный ток при напряжений больше 50 В и постоянный ток при напряжений больше 100 В. При прохождении тока через организм человека вызывает: ожоги в месте соприкосновения части тела и тока, ожоги и обугливание тканей, остановка кровообращения, летальный исход и т.п.

В лаборатории находится большое количество ЭВМ (электронно-вычислительная машина) к таким машинам по данной исследовательской работе относятся ПК, дифрактометр. Следовательно, нужно учитывать

защиту от статического электричества от ЭВМ, статическое электричество возникает при контакте человека с элементом ЭВМ. Данный разряд не представляет опасность для жизни человека, кроме неприятных ощущений.

Для безопасной работы в лаборатории приняты следующие меры:

- На все установки нанесены предупреждающие знаки;
- Все оборудование для дополнительной безопасности окрашено в случае пробоя корпуса это предотвратит прохождение тока ;
- Установлена дополнительная защита на соединительные провода в виде экранов;
- Все установки отключаются одним общим рубильником;
- К работе с установками допускаются только лица достигшие 18 лет прошедшие технику безопасности;
- Вся работа проводиться только в спецодежде;
- Перед началом работы нужно убедиться в исправности оборудования, только тогда начинать работу.

4.9 Мероприятия по охране труда

В исследовательской работе при выполнении всех экспериментов все требования по охране труда были соблюдены.

При работе с мелкодисперсными порошками, работа проводилась в марлевой повязке, халате и перчатках, во избежание попадание пыли в дыхательные пути. Так же при работе с дифрактометром все правила установленные лабораторией были соблюдены во избежание получения травм.

5. Экономическая часть

Экономическая часть исследовательской работы позволяет наглядно оценить расходы, потраченные на исследования, а также рассмотреть дальнейшую цену на внедрение данного метода.

5.1 Смета затрат на проведенные исследования

5.1.1 Материальные расходы

В материальные расходы в данной работе входят расходы на потраченную электроэнергию, так как пробы, взятые на исследования, получены с кафедры обогащения[31]. Стоимость израсходованной электроэнергии определяется по следующей формуле:

(5.1)

где Ц – цена за 1 кВт – час электроэнергии, руб;

N – мощность оборудования, кВт;

τ – время использования оборудования, час;

Затраты на электроэнергию дифрактометра *Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER*:

(5.2)

Затраты на электроэнергию ПК (персональный компьютер):

(5.3)

Итого общая стоимость экспериментов составляет 458,1 рубля.

5.1.2 Расходы на оплату труда

При составлении сметы затрат учитывается заработка плата научного руководителя, консультантов по экономике и охране труда в расчёте на одного дипломника и стипендия дипломника. Заработка плата определяется по формуле:

—
(5.4)

где ЗП_{мес} – заработка плата за месяц, руб;

T_{мес} – плановый фонд рабочего времени, час;

T_p – норма времени на дипломную работу.

$$3\Pi_{\text{очн}} = (14500 / 150) \cdot 26 = 2513 \text{ рубля} \quad (5.5)$$

$$3\Pi_{\text{доп}} = 3\Pi_{\text{очн}} * K_{\text{доп}}, \quad (5.6)$$

$$\text{—}, \quad (5.7)$$

где $T_{\text{отп}}$ – календарное время отпуска, мес;

T_p – количество месяцев работы до отпуска по Трудовому Кодексу;

$K_{\text{доп}}$ – 0,2 - дополнительный коэффициент.

$$3\Pi_{\text{доп}} = 2513 * 0,2 = 503 \text{ рубля} \quad (5.8)$$

Суммарная заработная плата:

$$3\Pi = 3\Pi_{\text{очн}} + 3\Pi_{\text{доп}} = 2513 + 503 = 3016 \text{ рублей.}$$

5.1.3 Амортизационные отчисления

Расходы, связанные с использованием оборудования определяются по следующей формуле:

$$\text{—}, \quad (5.9)$$

где С – стоимость оборудования, руб;

H_a – норма амортизации, %;

$H_a = (1/T) * 100$;

T – нормативный срок использования оборудования при проведении работы, мес;

τ – время использования оборудования при проведении работы, мес.

Все отчисления приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Кол-во	С,руб.	T,мес.	H_a,%	τ,мес.	Общая сумма,руб.
Дифрактометр <i>Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER</i>	1	28000000	30	1,5	0,35	147000
Компьютер	1	15000	150	1,5	0,35	78,75
ИТОГО						147078,75

5.2 Экономический эффект

В данной исследовательской работе исследуется применение метода Ритвельда для изучения сульфидных руд, в качестве сульфидных руд использовались образцы Норильского Горного Металлургического Комбината.

На данный момент сейчас изучение руд проводиться с помощью методов требующих подготовки стандартных образцов, что является дополнительной трудозатратами, а так же не всегда получается подготовить стандартные образцы. По полученным результатам по образцам сульфидных руд наблюдается хорошая точность исследования, следовательно, метод отлично работает. Таким образом, применение данного метода сокращает трудозатраты и время на проведение исследование, а это приводить к уменьшению финансовых затрат по нескольким пунктам, электрозатраты, траты на подготовку образцов и расходных материалов, траты на оплату труда специалиста. Следовательно, исследование сульфидных руд методом Ритвельда является экономически выгодным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выработана методика рентгенофазового анализа сульфидных руд и продуктов их переработки с использованием метода кластерной идентификации и метода Ритвельда для контроля минерального состава сульфидных руд, отмечены достоинства и недостатки методики.

2. Методика применена для анализа образцов из основных звеньев технологической цепочки переработки руды на Талнахской обогатительной фабрике НГМК. Установлены основные минеральные фазы в сульфидных рудах, это пентландит, треворит, кубанит и халькопирит, а также пирротины. Эти фазы содержат в себе основные элементы: S, Fe, Cu, Ni.

3. Апробирован КРФА сульфидных руд и продуктов по методу Ритвельда. Показано, что метод Ритвельда может быть использован для КРФА сульфидных минеральных руд и продуктов НГМК после доработки методики. Определены основные направления такой доработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лиопо, В.А. Рентгеновская дифрактометрия / В.А.Лиопо, В.В. Война / -Гродно: ГрГУ,2003. – С. 31-35.
2. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ, том 1. Москва, МГУ, 1964, 488с
- 3 Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М Хейкер., Л.С. Зевин / Физико-математическая библиотека инженера. - М.: Физматгиз, 1963. -380 с.
- 4 Bish, D.L. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / D.L.Bish, S.A.Howard // J. Appl. Cryst. -1988. -№21. – P.86-91.
- 5 Кокорева И., Щелкунов Г. Рентгеновские методы неразрушающего контроля/ И. Кокорева, Г. Щелкунов// Контроль и измерения, Электроника: Наука, Технология, Бизнес 5/2007.
- 6 Якимов, И.С. Компьютерный качественный и количественный рентгенофазовый анализ/ Дубинин П.С., Якимов И.С., Пиксина О.Е. Учебно-методическое пособие / -Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. – 86 с.
- 7 Зевин Л.С. Количественный рентгенографический фазовый анализ / Л.С. Зевин, Л.Л. Завьялова. – Москва: «Недра», 1974, 182 с.
- 8 Якимов И.С. Разработка методов и интегрированной системы анализа рентгеновских дифракционных данных многофазных материалов для промышленных целей: дис. канд./ технических наук. Красноярск. гос. академия, Красноярск 2000.
- 9 Якимов И.С. Методический подход к разработке стандартных образцов состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик / И.С. Якимов, С.Д. Кирик, П.С.Дубинин, О.Е. Пиксина, Т.А. Бабкина, С.И. Савушкина // Стандартные образцы. № 1. - 2015. – с.3 -15
- 10 РЕНТГЕНОСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. Трушин В.Н., Андреев П.В.,

Фаддеев М.А.. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с.

11

для количественного рентгенофазового анализа поликристаллов / П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. – 2009. – с.71-80.

12 Рентгенографический и электронно-оптический анализ Горелик С. С, Скаков Ю.А., Растворгувев Л.Н. Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд. доп. и перераб. — М.: МИСИС, 1994. —328 с.

13 Young, R.A. Using the Rietveld method // Scholl of Physic. Georgia Institute of Technology Atlanta. G A 30332. CPB Publication 122. 1992. – P.75.

14 М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова / Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие / -СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.

15 Masciocchi N. / The contribution of powder diffraction methods to structurel crystallography: Rietveld and AB-initio techniques // The Rigaku Journal.- 1997.- p. 9-16.

16 V. Esteve, et al. / Quantitative Phase Analysis of Mixtures of Three Components using Rietveld and Rius Standardless Methods. Comparative Results // Cryst. Res. Technol. 35.- 2000.- p. 1183-1193.

17 Юровских А.С. Оценка точности определения содержания кристаллических фаз методом Ритвельда/ А.С. Юровских, А.А. Горбунов// Уральская школа молодых металловедов: сб. статей. – Екатеринбург, 2016. – С. 282-286.

18 Yeo W.S. and Metselaar H.S.C.: Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry Vol.38 (2008), p.341

19 Z. Lidong, Z. Jochen and L. Erich: Surface and Coatings Technology Vol. 168 (2003), p.179

20 Патент РФ № В03В7/00, 20.07.1999. Комбинированные способы (сочетание мокрых и прочих способов) и устройства для разделения материалов, например для обогащения руд или отходов// Патент России № 2133153./ Острожная Е.Е., Малиновская И.Н., Баскаев П.М., Кайтмазов Н.Г., Волянский И.В., Гоготина В.В., Базоев Х.А., Пономаренко В.М., Иванов В.А.

21 Флотационные методы обогащения: учебное пособие по циклу лабораторных работ для студентов специальности 130405.65 «Обогащение полезных ископаемых» / сост. В.И. Брагина, В.И.Брагин, Л.П. Пехова. – Красноярск: ИПК СФУ,2010.-78 с.

22 М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова / Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие / -СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.

23 Базы данных PDF ICDD. URL:
www.icdd.com/translation/rus/overview.htm. [электронный источник].

24 Bruker AXS (2009) Topas V4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany.

25 R.J. Hill and C.J. Howard: Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // J. Appl. Cryst. 1987.P. 467-474.

26 Безопасность жизнедеятельности в дипломном проектировании: Метод. указания по выполнению раздела «Безопасность жизнедеятельности» в дипломных проектах для студентов металлургических специальностей и заочной формы обучения/ Сост. Э.В. Богданова, А.Г. Степанова, Т.Н. Зернова, Л.С.Максименко.- КИЦМ.- Красноярск.-1994.-32 с.

27 СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение

28 ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

29 СНиП 2.04.05-91 от 01.01.1992. Отопление, вентиляция и кондиционирование.

30 ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения

31 Технико экономическое обоснование дипломных проектов/ Л.А. Артамонова, В.В. Балдесов и др. – Москва: «Высшая школа», 1991. – 176с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Технические характеристики оборудования Shimadzu XRD 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER

Рентгеновская трубка	
Материал и тип анода	Cu , Co , Fe , Cr
Размеры фокуса и максимальная мощность	1,0 x 10,0 мм; максимальная мощность 2,0 кВт 0,4 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,2 кВт 2,0 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,7 кВт
Рентгеновский генератор	
Максимальная мощность	3 кВт
Максимальное напряжение	60 кВ
Максимальный ток	80 мА
Защита трубы	Защита от превышения мощности, перегрузок по току и напряжению, перебоев водоснабжения
Механизмы защиты	Механизм блокировки двери, аварийный стоп
Гониометр	
Тип	Вертикальный (θ - θ)
Радиус гониометра	275 мм стандартный (может меняться от 200 до 275 мм)
Максимальный размер образца (Ш*Д*В)	400 x 550 x 400 мм
Автосамплер	5 позиций (опция)
Минимальный шаг сканирования	0,0001 градуса (θ)
Режимы работы	Непрерывное сканирование, пошаговое сканирование, калибровка, позиционирование, осцилляция по оси тета
Скорость сканирования	0,1~50 градусов/мин (θ_s, θ_d), 0,1~100 градусов/мин (2θ)
Детектор / счётчик	
Сцинцилляционный счетчик	Сцинцилятор NaI, количество каналов: 1
<u>OneSight</u> (опция)	Высокоскоростной широкоугольный детектор, количество каналов: 1280
Внешний корпус	

Размеры (Ш*Д*В)	900 x 700 x 1600 мм
Радиационный фон	Менее 1 м Sv /час при максимальной мощности, дифрактометр поставляется с санитарно-эпидемиологическим заключением

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Руда без реагентов после измельчения 1_H_034_210518

Представлены фазы находящиеся в данном образце их изменения, параметры ячейки и координаты атомов, красным цветом выделены характеристики которые при анализе методом Ритвельда в программе *TOPAS* уточнялись.

Таблица 3 – Параметры решетки Fukuchilite; Cubic; (Fe, Cu)S2;
space_group Pa-3;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.62110	5.62110	5.62110	90	90	90

Таблица 4 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	4
Fe1	Fe	0	0	0	4
S1	S	0.3951	0.3951	0.3951	8

Таблица 5 – Параметры решетки Isocubanite; space group F-43m; Cubic; S35,44 Fe41,17 Cu23,39;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.26469	5.26469	5.26469	90	90	90

Таблица 6 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.25	0.25	0.25	4
Cu1	Cu	0.25	0.25	0.25	4
Fe2	Fe	0.75	0.75	0.75	4
Cu2	Cu	0.75	0.75	0.75	4
S1	S	0	0	0	4

Таблица 7 – Параметры решетки Anorthite_sodian; O47,03 Na2,79 Al16,36 Si24,25 Ca9,57; space group I-1;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.17297	12.87949	14.20730	93.30577	115.88499	90.44995

Таблица 8 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ca1	Ca	0,267	0,9831	0,085	4
Na1	Na	0,267	0,9831	0,085	4
Ca2	Ca	0,27456	0,03304	0,4677	4
Na2	Na	0,27456	0,03304	0,4677	4
Ca3	Ca	0,2641	-0,0059	0,5772	4
Na3	Na	0,2641	-0,0059	0,5772	4
Ca4	Ca	0,2696	0,027	0,5474	4
Na4	Na	0,2696	0,027	0,5474	4
Si1	Si	0,00762	0,16079	0,10511	4
Al1	Al	0,004	0,16475	0,6099	4
Al2	Al	0,00071	0,81565	0,11783	4
Si2	Si	0,00071	0,81565	0,11783	4
Si3	Si	0,00469	0,81718	0,6134	4
Al3	Al	0,68774	0,11092	0,15841	4
Si4	Si	0,68774	0,11092	0,15841	4
Si5	Si	0,6809	0,10676	0,65872	4
Si6	Si	0,67851	0,88083	0,18039	4
Al4	Al	0,68331	0,8765	0,67724	4
Si7	Si	0,68331	0,8765	0,67724	4
O1	O	0,0071	0,1284	0,991	4
O2	O	0,9981	0,1279	0,4887	4
O3	O	0,57981	0,99098	0,13964	4
O4	O	0,57736	0,99173	0,63817	4
O5	O	0,819	0,1031	0,0928	4
O6	O	0,8051	0,1033	0,5949	4
O7	O	0,8109	0,8539	0,1262	4
O8	O	0,8192	0,8541	0,6173	4
O9	O	0,013	0,2841	0,1373	4
O10	O	0,0149	0,2942	0,6457	4
O11	O	0,0114	0,6826	0,1087	4
O12	O	0,0116	0,6905	0,603	4
O13	O	0,1935	0,1077	0,1895	4

O14	O	0,2015	0,1052	0,6921	4
O15	O	0,1951	0,8677	0,2178	4
O16	O	0,1861	0,8636	0,713	4

Таблица 9 – Параметры решетки Cu_Fe_S2; Tetragonal; S34,94 Fe30,43 Cu34,63; space group I-42d;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.24345	5.24345	10.19113	90	100.27994	90

Таблица 10 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	4
Fe1	Fe	0	0	0.5	4
S1	S	0.248	0.25	0.125	8

Таблица 11 – Параметры решетки Talnakhite; Cubic; space group I-43m; S33,32 Fe28,87 Cu37,81;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	10.56791	10.56791	10.56791	90	90	90

Таблица 12 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	2
Cu1	Cu	0.2571	0	0	12
Fe2	Fe	0.2571	0	0	12
Cu2	Cu	0.5	0.25	0	12
Fe3	Fe	0.5	0.25	0	12
Cu3	Cu	0.2528	0.2528	0.2528	8
Cu4	Cu	0.5	0	0	6
S1	S	0.1245	0.1245	0.1245	8
S2	S	0.1209	0.3737	0.3737	24

Таблица 13 – Параметры решетки cubanite polymorph; Hexagonal; space group Pcmn; (Cu Fe2) S3;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.58569	11.09050	6.10052	90	90	120

Таблица 14 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0.5836	0.25	0.1227	4
Fe1	Fe	0.41479	0.41293	0.63664	8
S1	S	0.5857	0.25	0.7577	4
S2	S	0.4116	0.41545	0.26703	8

Таблица 15 – Параметры решетки Chalcopyrite; Tetragonal; space group I-42d; S34,94 Fe30,43 Cu34,63;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.29466	5.29466	10.41555	90	90	120

Таблица 16 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	4
Fe1	Fe	0	0	0.5	4
S1	S	0.257	0.25	0.125	8

Таблица 17 – Параметры решетки Cronstedtite_2H2; Hexagonal; space group P63; H0,78 O37,28 Si10,47 Fe51,47;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.48172	14.16268	5.48172	90	90	120

Таблица 18 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.3332	0.0016	0.4	6
Fe2	Fe	0.3332	0.0016	0.4	6
Si1	Si	0	0	0.2027	2
Fe3	Fe	0	0	0.2027	2
Si2	Si	2/3	1/3	0.1997	2
Fe4	Fe	2/3	1/3	0.1997	2
O1	O	0.3274	0.1019	0.1652	6
O2	O	0	0	0.3258	2
O3	O	2/3	1/3	0.3265	2
O4	O	1/3	2/3	0.3274	2
O5	O	0.333	0.334	0.4725	6
H1	H	0.36	0.37	0.536	6

Таблица 19 – Параметры решетки Pentlandite; Cubic; space group Fm-3m; S33,19 Fe30,37 Ni36,43;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	10.06211	10.06211	10.06211	90	90	90

Таблица 20 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.5	0.5	0.5	4
Ni1	Ni	0.5	0.5	0.5	4
Fe2	Fe	0.1261	0.1261	0.1261	32
Ni2	Ni	0.1261	0.1261	0.1261	32
S1	S	0.25	0.25	0.25	8
S2	S	0.2629	0	0	24

Таблица 21 – Параметры решетки Greenalite; space group C12/m1; O39,16 Si15,28 Fe45,56;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.33879	9.04784	14.22898	90	90	89.69499

Таблица 22 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	2
Fe2	Fe	0	0.3333	0	4
Fe3	Fe	0	0	0.5	2
Fe4	Fe	0	0.3333	0.5	4
Si1	Si	0.3328	0.3333	0.1949	8
O1	O	0.3349	0.3333	0.077	8
O2	O	0.3349	0	0.077	4
O3	O	0.094	0.236	0.236	8
O4	O	0.31	0.5	0.236	4
O5	O	0.1656	0.1667	0.4303	8
O6	O	0.1656	0.5	0.4303	4

Таблица 23 – Параметры решетки Pyrrhotite_4; space group C12/c1; S39,62 Fe60,38;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	11.91085	6.88037	12.96265	90	118.43699	90

Таблица 24 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.126	0.0981	0.9908	8
Fe2	Fe	0.256	0.1266	0.2462	8
Fe3	Fe	0.3594	0.1401	0.5	8
Fe4	Fe	0	0.3931	0.25	4
S1	S	0.8957	0.1228	0.8755	8
S2	S	0.3531	0.1251	0.1234	8
S3	S	0.8601	0.1254	0.1378	8
S4	S	0.6024	0.1241	0.6206	8

Таблица 25 – Параметры решетки Pyrrhotite_5C; space group P1211;
S38,93 Fe61,07;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.87895	28.41651	6.85328	90	119.87961	90

Таблица 26 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.4713	0.21548	0.7487	2
Fe2	Fe	0.0019	-0.0884	0.7298	2
Fe3	Fe	0.5093	0.11557	0.7488	2
Fe4	Fe	0.0184	-0.08468	0.2721	2
Fe5	Fe	-0.0109	0.01168	0.7573	2
Fe6	Fe	0.5255	0.31572	0.7502	2
Fe7	Fe	-0.0324	0.01501	0.2167	2
Fe8	Fe	0.9875	0.31558	0.7637	2
Fe9	Fe	0.0026	-0.1806	0.767	2
Fe10	Fe	-0.4744	0.01473	0.7793	2
Fe11	Fe	0.4762	-0.08504	0.7254	2
Fe12	Fe	0.5073	0.01924	0.2395	2
Fe13	Fe	0.0019	0.11622	0.2397	2
Fe14	Fe	0.5015	0.20993	0.2357	2
Fe15	Fe	0.0133	0.21822	0.277	2
Fe16	Fe	0.026	0.21483	0.7422	2
Fe17	Fe	0.4998	-0.18629	0.7462	2
Fe18	Fe	-0.0115	0.11473	0.7447	2
Fe19	Fe	0.529	0.1197	0.272	2
Fe20	Fe	-0.5093	-0.08262	0.2597	2
S1	S	0.3305	-0.0301	0.416	2
S2	S	0.3305	-0.0347	0.9154	2
S3	S	-0.1612	0.1651	0.4158	2
S4	S	0.1649	-0.1376	0.5813	2
S5	S	-0.1694	-0.0402	0.9151	2
S6	S	-0.1693	-0.0344	0.4143	2
S7	S	0.6696	0.2612	0.5851	2
S8	S	0.3326	0.1613	0.9145	2
S9	S	0.1613	0.065	0.0768	2

S10	S	0.1664	0.063	0.5802	2
S11	S	0.3355	0.1656	0.4171	2
S12	S	0.6676	0.265	0.0847	2
S13	S	0.1717	0.264	0.0857	2
S14	S	-0.3386	-0.1342	0.081	2
S15	S	0.1703	0.27065	0.5876	2
S16	S	0.8364	0.1686	0.9153	2
S17	S	0.165	-0.1324	0.0829	2
S18	S	-0.3403	-0.1347	0.5805	2
S19	S	0.6683	0.0689	0.0816	2
S20	S	0.6663	0.0643	0.5838	2

Таблица 27 – Параметры решетки Pyrrhotite_5C; space group P1211;
S38,90 Fe61,10;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.90023	28.67262	6.89182	90	120.05905	90

Таблица 28 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.46648	0.21539	0.7509	2
Fe2	Fe	0.0001	-0.09022	0.7288	2
Fe3	Fe	0.5014	0.11532	0.7334	2
Fe4	Fe	0.0191	-0.08458	0.2765	2
Fe5	Fe	-0.0113	0.01172	0.7661	2
Fe6	Fe	0.5269	0.31543	0.7506	2
Fe7	Fe	-0.03518	0.01518	0.2126	2
Fe8	Fe	0.9841	0.31513	0.7582	2
Fe9	Fe	0.0038	-0.17982	0.7731	2
Fe10	Fe	-0.4702	0.01493	0.7818	2
Fe11	Fe	0.4744	-0.08539	0.7246	2
Fe12	Fe	0.5083	0.01958	0.2333	2
Fe13	Fe	0.011	0.11568	0.2556	2
Fe14	Fe	0.4937	0.21045	0.2252	2
Fe15	Fe	0.01268	0.21833	0.2772	2
Fe16	Fe	0.03225	0.21504	0.7466	2
Fe17	Fe	0.497	-0.18685	0.7388	2
Fe18	Fe	-0.0118	0.11425	0.7441	2
Fe19	Fe	0.4964	0.1149	0.2644	2
Fe20	Fe	-0.5049	-0.08322	0.2569	2
S1	S	0.331	-0.02954	0.4159	2
S2	S	0.3322	-0.03473	0.9162	2
S3	S	-0.1623	0.16557	0.4176	2
S4	S	0.1645	-0.13736	0.5816	2
S5	S	-0.1712	-0.04062	0.9167	2
S6	S	-0.1697	-0.03387	0.4155	2
S7	S	0.669	0.2605	0.5852	2
S8	S	0.332	0.16087	0.9126	2
S9	S	0.1629	0.06521	0.0804	2
S10	S	0.1641	0.06239	0.5809	2
S11	S	0.3337	0.16702	0.4153	2

S12	S	0.6688	0.26564	0.0844	2
S13	S	0.1688	0.26496	0.0849	2
S14	S	-0.3378	-0.13449	0.0812	2
S15	S	0.1709	0.27156	0.5879	2
S16	S	0.8355	0.16862	0.9169	2
S17	S	0.1646	-0.1316	0.0833	2
S18	S	-0.3416	-0.13465	0.579	2
S19	S	0.6674	0.07015	0.0801	2
S20	S	0.6658	0.06412	0.5815	2

Таблица 29 – Параметры решетки Pentlandite; Cubic; space group Fm-3m; S35,89 Fe31,26 Ni32,85;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	10.03723	10.03723	10.03723	90	90	90

Таблица 30 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.25	0.25	0.25	8
Fe2	Fe	0.25	0	0	24
Ni1	Ni	0.25	0.25	0.25	8
Ni2	Ni	0.25	0	0	24
S1	S	0.125	0.125	0.125	32

Таблица 31 – Параметры решетки Biotite; space group C12/m1; H0,40 O38,52 Al10,81 Si13,81 K7,85 Fe28,61;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.43210	9.26201	10.20606	90	99.12487	90

Таблица 32 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Si1	Si	0.5754	0.16681	0.22577	8
Al1	Al	0.5754	0.16681	0.22577	8
Fe1	Fe	0	0.5	0.5	2
Al2	Al	0	0.5	0.5	2
Fe2	Fe	0	0.83199	0.5	4
Al3	Al	0	0.83199	0.5	4
K1	K	0	0	0	2
O1	O	0.82658	0.22975	0.16961	8
O2	O	0.51517	0	0.17068	4
O3	O	0.63165	0.1679	0.39203	8
O4	O	0.12709	0	0.39672	4

H1	H	0.117	0	0.305	4
----	---	-------	---	-------	---

Таблица 33 – Параметры решетки Trevorite; Cubic; space group Fd-3mS;
O27,30 Fe47,65 Ni25,04;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.39780	8.39780	8.39780	90	90	90

Таблица 34 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	8
Ni1	Ni	0.625	0.625	0.625	16
Fe2	Fe	0.625	0.625	0.625	16
O1	O	0.38	0.38	0.38	32

Таблица 35 – Параметры решетки Ni0.4_Fe2.6_O4; Cubic; space group Fd-3mZ;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.51077	8.51077	8.51077	90	90	90

Таблица 36 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.125	0.125	0.125	8
Fe2	Fe	0.5	0.5	0.5	16
Ni1	Ni	0.5	0.5	0.5	16
O1	O	0.255	0.255	0.255	32

Таблица 37 – Параметры решетки Pentlandite; Cubic; space group Fm-3m; S33,23 Fe32,55 Ni34,22;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	9.90132	9.90132	9.90132	90	90	90

Таблица 38 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ni1	Ni	0.5	0.5	0.5	4
Fe1	Fe	0.5	0.5	0.5	4
Ni2	Ni	0.125	0.125	0.125	32
Fe2	Fe	0.125	0.125	0.125	32
S1	S	0.25	0.25	0.25	8
S2	S	0.25	0	0	24

Таблица 39 – Параметры решетки Quartz_low; Hexagonal; space group P3221; O53,26 Si46,74;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	4.91524	4.91524	5.41470	90	120	90

Таблица 40 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Si1	Si	0.4701	0	2/3	3
O1	O	0.4136	0.2676	0.7858	6

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Образец Cu – концентрат

Представлены фазы находящиеся в данном образце их изменения, параметры ячейки и координаты атомов, красным цветом выделены характеристики которые при анализе методом Ритвельда в программе *TOPAS* уточнялись.

Таблица 3 – параметры ячейки халькопирита (Chalcopyrite) Cu Fe S2; Tetragonal; Space group I-42d;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.2893	5.2893	1.4278	90	90	90

Таблица 4 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	4
Fe1	Fe	0	0	0.5	4
S1	S	0.248	0.25	0.125	8

Таблица 5 – параметры ячейки пентландита (Pentlandite) (Fe , Ni)9 S8; Cubic; Space group Fm-3m;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	10.044	10.044	10.044	90	90	90

Таблица 6 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.5	0.5	0.5	4
Ni1	Ni	0.5	0.5	0.5	4
Fe2	Fe	0.1261	0.1261	0.1261	32
Ni2	Ni	0.1261	0.1261	0.1261	32
S1	S	0.25	0.25	0.25	8
S2	S	0.2629	0	0	24

Таблица 7 – параметры ячейки кубанита (Cubanite) Cu Fe₂ S₃; (Space group): Pcmn;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.48675	11.14379	6.11175	90	90	90

Таблица 8 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
S1	S	0.5652	0.25	0.7595	4
S2	S	0.4027	0.4137	0.2667	8
Fe1	Fe	0.4131	0.4131	0.6372	8
Cu1	Cu	0.5797	0.25	0.1207	4

Таблица 9 – параметры ячейки кварца (Quartz_low) Si O₂; Hexagonal; (Space group): P3121;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	4.97195	4.97195	4.97195	90	90	120

Таблица 10 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Si1	Si	0.4532	0	1/3	3
O1	O	0.393	0.2881	0.234	6

Таблица 11 – параметры ячейки пиротита (Pyrrhotite) Fe_{0.893} S; Hexagonal; (Space group): P63/mmc;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	3.49169	3.49169	5.66345	90	90	120

Таблица 12 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	2
S1	S	1/3	2/3	0.25	2

Таблица 13 – параметры ячейки сульфида меди (Copper Sulfide) Cu S2;
Cubic; (Space group): Pa-3;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.80281	5.80281	5.80281	90	90	90

Таблица 14 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	4
S1	S	0.39878	0.39878	0.39878	8

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Образец Ni – концентрат

Представлены фазы находящиеся в данном образце их изменения, параметры ячейки и координаты атомов, красным цветом выделены характеристики которые при анализе методом Ритвельда в программе *TOPAS* уточнялись.

Таблица 3 – параметры ячейки пиротита (Pyrrhotite) Fe_{0.893} S; Hexagonal; (Space group): P63/mmc

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	3.44485	3.44485	5.73450	90	90	120

Таблица 4 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	2
S1	S	1/3	2/3	0.25	2

Таблица 5 – параметры ячейки пирита (Pyrite) Fe S₂; Cubic; (Space group): Pa-3;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.6944	5.6944	5.6944	90	90	90

Таблица 6 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	4
S1	S	0,384	0,384	0,384	8

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Образец хвостов после контрольной флотации

Представлены фазы находящиеся в данном образце их изменения, параметры ячейки и координаты атомов, красным цветом выделены характеристики которые при анализе методом Ритвельда в программе *TOPAS* уточнялись.

Таблица 3 – параметры ячейки corundum; Quartz_low; space_group P3221; Hexagonal;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	4.91660	4.91660	5.40803	90	90	120

Таблица 4 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Si1	Si	0.4701	0	2/3	3
O1	O	0.4136	0.2676	0.7858	6

Таблица 5 – параметры ячейки Anorthite_sodian; O47.03 Na2.79 Al16.36 Si24.25 Ca9.57; space group I-1;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.16953	12.93864	14.23764	93.04602	116.16760	90.55119

Таблица 6 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ca1	Ca	0,267	0,9831	0,085	4
Na1	Na	0,267	0,9831	0,085	4
Ca2	Ca	0,27456	0,03304	0,4677	4
Na2	Na	0,27456	0,03304	0,4677	4
Ca3	Ca	0,2641	-0,0059	0,5772	4
Na3	Na	0,2641	-0,0059	0,5772	4
Ca4	Ca	0,2696	0,027	0,5474	4
Na4	Na	0,2696	0,027	0,5474	4
Si1	Si	0,00762	0,16079	0,10511	4

Al1	Al	0,004	0,16475	0,6099	4
Al2	Al	0,00071	0,81565	0,11783	4
Si2	Si	0,00071	0,81565	0,11783	4
Si3	Si	0,00469	0,81718	0,6134	4
Al3	Al	0,68774	0,11092	0,15841	4
Si4	Si	0,68774	0,11092	0,15841	4
Si5	Si	0,6809	0,10676	0,65872	4
Si6	Si	0,67851	0,88083	0,18039	4
Al4	Al	0,68331	0,8765	0,67724	4
Si7	Si	0,68331	0,8765	0,67724	4
O1	O	0,0071	0,1284	0,991	4
O2	O	0,9981	0,1279	0,4887	4
O3	O	0,57981	0,99098	0,13964	4
O4	O	0,57736	0,99173	0,63817	4
O5	O	0,819	0,1031	0,0928	4
O6	O	0,8051	0,1033	0,5949	4
O7	O	0,8109	0,8539	0,1262	4
O8	O	0,8192	0,8541	0,6173	4
O9	O	0,013	0,2841	0,1373	4
O10	O	0,0149	0,2942	0,6457	4
O11	O	0,0114	0,6826	0,1087	4
O12	O	0,0116	0,6905	0,603	4
O13	O	0,1935	0,1077	0,1895	4
O14	O	0,2015	0,1052	0,6921	4
O15	O	0,1951	0,8677	0,2178	4
O16	O	0,1861	0,8636	0,713	4

Таблица 7 – параметры ячейки Chalcopyrite S34.94 Fe30.43 Cu34.63;
space group P-42m; Tetragonal

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.29708	5.29708	5.18643	90	120	90

Таблица 8 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Cu1	Cu	0	0	0	1
Cu2	Cu	0.5	0.5	0	1
Fe1	Fe	0.5	0	0.5	2
S1	S	0.25	0.25	0.19	4

Таблица 9 – параметры ячейки Pyrrhotite_4C S39.62 Fe60.38; space group C12/c1;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	11.91773	6.89721	12.89460	90	118.01832	90

Таблица 10 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.126	0.0981	0.9908	8
Fe2	Fe	0.256	0.1266	0.2462	8
Fe3	Fe	0.3594	0.1401	0.5	8
Fe4	Fe	0	0.3931	0.25	4
S1	S	0.8957	0.1228	0.8755	8
S2	S	0.3531	0.1251	0.1234	8
S3	S	0.8601	0.1254	0.1378	8
S4	S	0.6024	0.1241	0.6206	8

Таблица 11 – параметры ячейки magnetite Fe2.946 O4; space_group Fd-3mZ; Cubic;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.40217	8.40217	8.40217	90	90	90

Таблица 12 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.125	0.125	0.125	8
Fe2	Fe	0.5	0.5	0.5	16
Fe3	Fe	0.5	0.5	0.5	16
O1	O	0.2564	0.2564	0.2564	32

Таблица 13 – параметры ячейки Pyrrhotite_5C; S38.90 Fe61.10; space_group P1211;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.90475	28.70029	6.89405	90	120.17597	90

Таблица 14 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.4713	0.21548	0.7487	2
Fe2	Fe	0.0019	-0.0884	0.7298	2

Fe3	Fe	0.5093	0.11557	0.7488	2
Fe4	Fe	0.0184	-0.08468	0.2721	2
Fe5	Fe	-0.0109	0.01168	0.7573	2
Fe6	Fe	0.5255	0.31572	0.7502	2
Fe7	Fe	-0.0324	0.01501	0.2167	2
Fe8	Fe	0.9875	0.31558	0.7637	2
Fe9	Fe	0.0026	-0.1806	0.767	2
Fe10	Fe	-0.4744	0.01473	0.7793	2
Fe11	Fe	0.4762	-0.08504	0.7254	2
Fe12	Fe	0.5073	0.01924	0.2395	2
Fe13	Fe	0.0019	0.11622	0.2397	2
Fe14	Fe	0.5015	0.20993	0.2357	2
Fe15	Fe	0.0133	0.21822	0.277	2
Fe16	Fe	0.026	0.21483	0.7422	2
Fe17	Fe	0.4998	-0.18629	0.7462	2
Fe18	Fe	-0.0115	0.11473	0.7447	2
Fe19	Fe	0.529	0.1197	0.272	2
Fe20	Fe	-0.5093	-0.08262	0.2597	2
S1	S	0.3305	-0.0301	0.416	2
S2	S	0.3305	-0.0347	0.9154	2
S3	S	-0.1612	0.1651	0.4158	2
S4	S	0.1649	-0.1376	0.5813	2
S5	S	-0.1694	-0.0402	0.9151	2
S6	S	-0.1693	-0.0344	0.4143	2
S7	S	0.6696	0.2612	0.5851	2
S8	S	0.3326	0.1613	0.9145	2
S9	S	0.1613	0.065	0.0768	2
S10	S	0.1664	0.063	0.5802	2
S11	S	0.3355	0.1656	0.4171	2
S12	S	0.6676	0.265	0.0847	2
S13	S	0.1717	0.264	0.0857	2
S14	S	-0.3386	-0.1342	0.081	2
S15	S	0.1703	0.27065	0.5876	2
S16	S	0.8364	0.1686	0.9153	2
S17	S	0.165	-0.1324	0.0829	2
S18	S	-0.3403	-0.1347	0.5805	2
S19	S	0.6683	0.0689	0.0816	2
S20	S	0.6663	0.0643	0.5838	2

Таблица 15 – параметры ячейки Biotite; Si O2; space group C12/m1;
H0.40 O38.52 Al10.81 Si13.81 K7.85 Fe28.61;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.38737	9.24034	10.22301	90	99.90920	90

Таблица 16 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Si1	Si	0.5754	0.16681	0.22577	8
Al1	Al	0.5754	0.16681	0.22577	8
Fe1	Fe	0	0.5	0.5	2
Al2	Al	0	0.5	0.5	2
Fe2	Fe	0	0.83199	0.5	4
Al3	Al	0	0.83199	0.5	4
K1	K	0	0	0	2

O1	O	0.82658	0.22975	0.16961	8
O2	O	0.51517	0	0.17068	4
O3	O	0.63165	0.1679	0.39203	8
O4	O	0.12709	0	0.39672	4
H1	H	0.117	0	0.305	4

Таблица 17 – параметры ячейки TrevoriteO27.30 Fe47.65 Ni25.04 space group Fd-3mS; Cubic;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	8.40162	8.40162	8.40162	90	90	90

Таблица 18 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ni1	Ni	0	0	0	8
Fe1	Fe	0.625	0.625	0.625	16
O1	O	0.375	0.375	0.375	32

Таблица 19 – параметры ячейки Gypsum; H2.34 O55.76 S18.62 Ca23.28; space group C12/c1;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.25539	15.23154	6.43572	90	126.50445	90

Таблица 20 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ca1	Ca	0.5	0.079556	0.75	4
S1	S	0	0.07724	0.75	4
O1	O	0.03721	0.13198	0.58718	8
O2	O	0.24239	0.02211	0.90917	8
O3	O	0.62022	0.18197	0.07844	8
H1	H	0.749	0.1619	0.251	8
H2	H	0.584	0.2351	0.073	8

Таблица 21 – параметры ячейки Cronstedtite_2H2; Hexagonal; H0.78 O37.28 Si10.47 Fe51.47; space_group P63;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.48029	5.48029	14.15166	90	120	90

Таблица 22 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.3332	0.0016	0.4	6
Fe2	Fe	0.3332	0.0016	0.4	6
Si1	Si	0	0	0.2027	2
Fe3	Fe	0	0	0.2027	2
Si2	Si	2/3	1/3	0.1997	2
Fe4	Fe	2/3	1/3	0.1997	2
O1	O	0.3274	0.1019	0.1652	6
O2	O	0	0	0.3258	2
O3	O	2/3	1/3	0.3265	2
O4	O	1/3	2/3	0.3274	2
O5	O	0.333	0.334	0.4725	6
H1	H	0.36	0.37	0.536	6

Таблица 23 – параметры ячейки Greenalite; O39.16 Si15.28 Fe45.56;
space group C12/m1;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	5.33658	9.34631	14.23318	90	89.84268	90

Таблица 24 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0	0	0	2
Fe2	Fe	0	0.3333	0	4
Fe3	Fe	0	0	0.5	2
Fe4	Fe	0	0.3333	0.5	4
Si1	Si	0.3328	0.3333	0.1949	8
O1	O	0.3349	0.3333	0.077	8
O2	O	0.3349	0	0.077	4
O3	O	0.094	0.236	0.236	8
O4	O	0.31	0.5	0.236	4
O5	O	0.1656	0.1667	0.4303	8
O6	O	0.1656	0.5	0.4303	4

Таблица 25 – параметры ячейки Pyrrhotite_5C; S38.93 Fe61.07;
space_group P1211;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	6.87547	28.51860	6.84706	90	120.55212	90

Таблица 26 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.4713	0.21548	0.7487	2
Fe2	Fe	0.0019	-0.0884	0.7298	2
Fe3	Fe	0.5093	0.11557	0.7488	2
Fe4	Fe	0.0184	-0.08468	0.2721	2
Fe5	Fe	-0.0109	0.01168	0.7573	2
Fe6	Fe	0.5255	0.31572	0.7502	2
Fe7	Fe	-0.0324	0.01501	0.2167	2
Fe8	Fe	0.9875	0.31558	0.7637	2
Fe9	Fe	0.0026	-0.1806	0.767	2
Fe10	Fe	-0.4744	0.01473	0.7793	2
Fe11	Fe	0.4762	-0.08504	0.7254	2
Fe12	Fe	0.5073	0.01924	0.2395	2
Fe13	Fe	0.0019	0.11622	0.2397	2
Fe14	Fe	0.5015	0.20993	0.2357	2
Fe15	Fe	0.0133	0.21822	0.277	2
Fe16	Fe	0.026	0.21483	0.7422	2
Fe17	Fe	0.4998	-0.18629	0.7462	2
Fe18	Fe	-0.0115	0.11473	0.7447	2
Fe19	Fe	0.529	0.1197	0.272	2
Fe20	Fe	-0.5093	-0.08262	0.2597	2
S1	S	0.3305	-0.0301	0.416	2
S2	S	0.3305	-0.0347	0.9154	2
S3	S	-0.1612	0.1651	0.4158	2
S4	S	0.1649	-0.1376	0.5813	2
S5	S	-0.1694	-0.0402	0.9151	2
S6	S	-0.1693	-0.0344	0.4143	2
S7	S	0.6696	0.2612	0.5851	2
S8	S	0.3326	0.1613	0.9145	2
S9	S	0.1613	0.065	0.0768	2
S10	S	0.1664	0.063	0.5802	2
S11	S	0.3355	0.1656	0.4171	2
S12	S	0.6676	0.265	0.0847	2
S13	S	0.1717	0.264	0.0857	2
S14	S	-0.3386	-0.1342	0.081	2
S15	S	0.1703	0.27065	0.5876	2
S16	S	0.8364	0.1686	0.9153	2
S17	S	0.165	-0.1324	0.0829	2
S18	S	-0.3403	-0.1347	0.5805	2
S19	S	0.6683	0.0689	0.0816	2
S20	S	0.6663	0.0643	0.5838	2

Таблица 27 – параметры ячейки Pentlandite; Cubic; S35.89 Fe31.26 Ni32.85; space group Fm-3m;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	10.03303	10.03303	10.03303	90	90	90

Таблица 28 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.25	0.25	0.25	8
Fe2	Fe	0.25	0	0	24
Ni1	Ni	0.25	0.25	0.25	8
Ni2	Ni	0.25	0	0	24
S1	S	0.125	0.125	0.125	32

Таблица 29 – параметры ячейки Pentlandite; Cubic; S35.89 Fe31.26 Ni32.85; space group Fm-3m;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	9.90879	9.90879	9.90879	90	90	90

Таблица 30 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Fe1	Fe	0.25	0.25	0.25	8
Fe2	Fe	0.25	0	0	24
Ni1	Ni	0.25	0.25	0.25	8
Ni2	Ni	0.25	0	0	24
S1	S	0.125	0.125	0.125	32

Таблица 31 – параметры ячейки Ni_O; Hexagonal; space group R-3mH;

Parameter	a	b	c	alpha	beta	gamma
Value	2.93590	2.93590	7.25432	90	120	90

Таблица 32 – координаты атомов

Фаза	Type	X	Y	Z	Site mult.
Ni1	Ni	0	0	0	3
O1	O	0	0	0.5	3

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов
кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« ____ » 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Разработка методики бесстандартного рентгенофазового анализа минерального
состава сульфидных руд
тема

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

22.04.01.03 Перспективные материалы и методы их исследования

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

 проф., д-р физ-мат.наук
подпись, дата должность, ученая степень

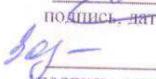
И.С.Якимов

инициалы, фамилия

Выпускник

А.Е. Чадин

Рецензент

 М.Н.С., канд.хим.наук
подпись, дата должность, ученая степень

Ю.Н. Зайцева

инициалы, фамилия

Красноярск 2019