

www.rudmet.ru

ISSN 0017-2278

# ГОРНЫЙ ЖУРНАЛ

196 лет

Издается с 1825 года  
(№ 2284)

3.2021



МЫ  
ПРОЕКТИРУЕМ  
БУДУЩЕЕ

РЕКЛАМА

70 лет



ВНИПИ  
ПРОМТЕХНОЛОГИИ  
РОСАТОМ

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

**Т. И. ИВАНОВА**<sup>1</sup>, заведующая лабораторией, канд. геол.-минерал. наук, [IvanovaTI@bv.alrosa.ru](mailto:IvanovaTI@bv.alrosa.ru)  
**В. Н. МАСЛОВ**<sup>1</sup>, ведущий научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук  
**В. Ф. САПЕГА**<sup>2</sup>, заведующий лабораторией минералогических методов анализа

<sup>1</sup>АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

*Рассмотрены примеры успешного применения рентгенодифракционного метода для анализа минерального состава и структурных особенностей образцов горных пород из крупных месторождений различной квалификации. Наглядно продемонстрированы основные аналитические возможности современного аппаратно-программного комплекса отечественного производства на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 и сценарии его использования в горнодобывающей отрасли. Описаны основные этапы анализа, показаны критерии получения достоверных сведений о минеральном составе различных типов руд, в том числе применение полнопрофильного метода Ритвельда для экспрессной диагностики полиморфных и изоморфных разновидностей и для количественной оценки важных микропримесей при их содержании менее 1 масс. %.*

**Ключевые слова:** рентгеновская дифракция, количественный фазовый анализ, минеральный состав пород, метод Ритвельда.

### Введение

При проведении всего комплекса горных работ (от поисков месторождений до технологий обогащения) наиболее важную роль играет фактический материал (обломки пород, керн, шлам, шлихи и др.), несущий объективную информацию о составе горных пород, продуктов обогащения и др.

Уникальным методом исследования объектов горнодобывающей промышленности является рентгенодифракционный анализ, позволяющий получать информацию о минеральной составляющей фактического материала по рассеянию рентгеновских лучей на кристаллической решетке.

В геологоразведке, а также при добыче и переработке полезных ископаемых широко применяется качественный и количественный анализ минералогического состава горных пород. Долгое время рентгенофазовый анализ применялся в ограниченном объеме из-за сложностей в определении количественного состава минеральных смесей в силу недостатка вычислительных мощностей компьютерной техники, «медленных» детекторов, отсутствия качественной информации по структурным особенностям кристаллических веществ.

Но в результате развития аппаратно-программных комплексов на базе рентгеновского дифрактометра расширились возможности рентгенофазового анализа, позволив в короткие сроки и с высокой достоверностью устанавливать качественный и количественный состав

геологических образцов, уточняя при этом структурные особенности минералов.

В результате метод рентгеновской дифракции стал базовым (а иногда и единственным) при определении минерального состава геологических проб и продуктов обогащения. Особенно поспособствовало развитию точной диагностики фазового состава широкое применение в последнее десятилетие полнопрофильного метода Ритвельда.

Помимо определения минерального состава, рентгенодифракционный анализ позволяет получить важную информацию о содержании аморфной фазы в образце, метрике кристаллической решетки вещества и ее изменениях при проявлениях изоморфизма и полиморфизма, исследовать твердые растворы и выявлять структурную неоднородность кристаллических материалов, а при наличии дополнительного оборудования непосредственно наблюдать и анализировать фазовые и иные превращения, которые могут происходить в кристаллическом материале под воздействием высоких/низких температур, давления, состава атмосферы (вакуум, инертные газы, влажность) и механического воздействия. Эти исследования важны как для понимания условий образования горных пород, так и для технологического контроля при переработке полезных ископаемых.

Целью данной статьи является демонстрация возможностей современных программно-аппаратных комплексов

на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 применительно к нуждам геологической и горнодобывающей отраслей.

### Геологическое описание объектов исследования

Все экспериментальные данные, приведенные в данной статье, были получены на образцах действующих месторождений, поэтому их названия являются коммерческой тайной. Однако ниже мы приводим краткое описание геологии данных объектов.

#### Месторождение меди (Россия)

Метаморфогенное месторождение формации медных песчаников, приуроченное к крупному прогибу раннепротерозойского заложения на архейском кристаллическом основании. Центральная часть синклинали сложена свитой метаалевролитов, аргиллитов и песчаников. Залегающая ниже рудовмещающая толща сложена серыми и розовато-серыми ритмично переслаивающимися метапесчаниками, в меньшей степени — алевролитами и аргиллитами. Рудные тела характеризуются согласным залеганием, пластообразно-изометричной, линзовидной, лентовидной формами. В плане они образуют серию рудных полос или лент, вытянутых вкрест простирания прогиба, что свидетельствует о продвигении в этом направлении палеоделты. Главные рудные минералы: халькозин, борнит, халькопирит. Выделяются пирит-халькопиритовые, халькопирит-борнитовые и борнит-халькопиритовые руды.

Руды комплексные, попутные компоненты – серебро, золото и др. Локализованное в раннепротерозойской толще осадочно-метаморфизованных пород месторождение испытало воздействие катагенеза, регионального метаморфизма по тектоническим дислокациям. На месторождении развита зона окисления.

#### **Месторождение золота (Россия)**

Месторождение относится к пирит-арсенопиритовому типу золото-кварцевой малосульфидной формации, к группе месторождений умеренных и значительных глубин. Рудный узел находится в районе развития верхнепермских терригенных отложений и приурочен к крылу крупной антиклинальной складки. Он совпадает с тектоническим блоком, ограниченным ветвями рудоконтролирующего разлома, и обрамляется крупными гранитоидными массивами. В пределах самого узла гранитоидный магматизм проявлен слабо. Рудное поле сложено согласно залегающими (снизу вверх) верхнепермскими породами: алевролитами, гальковыми туфогенными сланцами (или диамиктитами) и песчаниками, алевролитами. Установлена отчетливая вертикальная морфологическая зональность рудной залежи: в верхней части месторождения зоны прожилковой минерализации содержат мощные (до 1–2 м) стволые жилы существенно кварцевого состава, тогда как, начиная с горизонта 600 м и глубже, рудная залежь практически целиком представлена штокверком тонких, в том числе микроскопических, сульфидно-кварцевых прожилков. Залежь отличается преимущественным развитием золото-арсенопирит-анкерит-серцит-альбит-кварцевой ассоциации. Для месторождения отмечается зональность в распределении основных сульфидов (пирита и арсенопирита): для верхних рудных горизонтов характерна ассоциация золота с крупнозернистым арсенопиритом, часто в гнездовых сростаниях с пиритом, на глубине (глубже отметки 600 м) пирит исчезает. Галенит преобладает на верхних горизонтах месторождения, а сфалерит и халькопирит – на нижних.

#### **Месторождение вольфрама (Африка)**

Месторождение вольфрамовых руд находится на стадии разведки и приурочено к кольцевым интрузиям молодых

гранитов (палеозой-юра), рвущих сложены по составу и строению горизонты, сложенные рогами и песчаниками с прослоями мергелистых известняков, к которым и приурочено шеелитовое и вольфрамитовое оруденение.

#### **Месторождение медно-никелевых руд (Россия)**

Месторождение приурочено к никелевым интрузивам основных и ультраосновных пород. Они размещены в пределах туфогенно-осадочной толщи, имеют пластовую или линзовидную форму, согласно с вмещающими породами повторяют очертания крупных складок. Месторождение состоит из шести взаимосвязанных рудных тел удлиненно-линзовидной (пластовидной) формы, расположенных в приподшошной части крупного сложнотектонизированного габбро-перидотитового массива. Размещение рудных тел в массиве тесно связано с его внутренним строением, характеризующимся полосчатым расположением слагающих его пород (от подошвы к кровле): оруденелых серпентинизированных перидотитов и пироксеновых оливинитов (вкрапленных сульфидных руд), безрудных серпентинизированных перидотитов, пироксенитов и габбро. Последние преобладают, составляя в центре месторождения в среднем около 65 % от объема массива, тогда как на долю серпентинизированных перидотитов и оливинитов, включая руды, приходится около 30 %, а на пироксениты – около 5 %. На месторождении по структурной позиции выделяются три основных типа медно-никелевых руд: руды ультраосновной части массива (вкрапленные, густовкрапленные и прожилкововкрапленные в серпентинизированных перидотитах и измененных пироксенитах); руды в тектонической зоне вдоль контактов лежащего бока массива и его ответвлений во вмещающих туфогенно-осадочных породах (брекчеевидные и в подчиненных количествах сплошные); руды во вмещающих туфогенно-осадочных породах (вкрапленные и прожилково-вкрапленные). Главными рудными минералами во всех типах руд являются пирротин, пентландит и халькопирит. В оруденелых серпентинитах к числу главных рудных минералов относится магнетит. В некоторых частях рудных тел обилен пирит. Второстепенные рудные

минералы – виоларит, сфалерит, борнит, кубанит, макинавит, валлериит; относительно редки хлоантит, никелин, кобальтин, миллерит, галенит, платиноиды.

#### **Нефтегазоносное месторождение (Казахстан)**

Юрский сингенетичный регионально-нефтегазоносный комплекс, нижнемеловой эпигенетичный нефтегазоносный подкомплекс и зональный нефтегазоносный комплекс коры выветривания домезозойских образований.

Структуры, контролирующие нефтяные и газонефтяные месторождения, представляют собой сложно построенные куполовидные и брахиантиклинальные складки, имеющие в низах разреза выступы домезозойского фундамента, на которые ложатся верхнеюрские и неокомские слои, унаследовавшие строение поверхности этих выступов в виде брахиантиклинальных и куполовидных структур вплоть до аптско-верхнемеловых. Палеоген-неогеновые породы уже залегают практически горизонтально.

Линейные структуры сформировались в результате тектонической активизации древних разломов. Грабены заполнялись обломочным материалом, поставляемым со складчатых структур обрамления Платформенный чехол бассейна подразделяется на четыре яруса: верхнепалеозойский, триас-юрский, мел-миоценовый и плиоцен-четвертичный.

Нефтяные и газовые залежи относятся к пластовым сводовым с элементами тектонического и литологического экранирования, пластовым тектонически, стратиграфически и литологически экранированным. Редко встречаются залежи, со всех сторон ограниченные (линзовидные) и массивные в коре выветривания фундамента.

Нефтегазосодержащими коллекторами являются чаще всего слабосцементированные песчаники и алевролиты с высокими емкостно-фильтрационными свойствами, в меловых и юрских отложениях, и только в среднем и нижнем триасе коллекторы представлены доломитами, доломитизированными известняками и известняками с прослоями вулканогенных пород (туфы, туфопесчаники, туфоалевролиты).

## Аппаратно-программный комплекс для рентгенодифракционного анализа

Акционерное общество «Инновационный центр «Буревестник» разрабатывает и производит аппаратно-программные комплексы для нужд горнодобывающей отрасли на базе стационарных и настольных рентгеновских дифрактометров. Дифрактометры оборудованы вертикальными  $\theta$ - $\theta$  гониометрами, и в базовой конфигурации обеспечивают стандартную парафокусирующую геометрию по Бреггу-Брентано. Аппараты комплектуются системами быстрой регистрации на основе линейных стриповых позиционно-чувствительных детекторов Mythen 2R 1D/1K производства швейцарской фирмы Dectris.

Аппаратно-программные комплексы на базе многофункциональных рентгеновских дифрактометров ДРОН-8 имеют высокие аналитические характеристики: угловая воспроизводимость гониометра  $0,001^\circ$  при минимальном шаге сканирования  $0,0005^\circ$ ; абсолютная погрешность определения углового положения пиков не более  $\pm 0,01^\circ$ ; среднеквадратичное отклонение интенсивности не более  $\pm 1\%$ ; абсолютная ошибка определения параметров кристаллической решетки  $\pm 0,001$  нм. Дифрактометр оснащен системой быстрой регистрации, автосменщиком образцов, кристаллографическим программным комплексом PDWin, разработанным АО «ИЦ «Буревестник», и специализированными базами данных, что позволяет получить дифракционные картины высокого качества за короткие сроки, обеспечивать потоковые измерения в автоматическом режиме и проводить качественный и количественный рентгенофазовый анализ полиминеральных образцов.

Время, затрачиваемое на полный количественный анализ одной пробы, составляет от 30 до 60 мин в зависимости от измеряемого углового диапазона и степени кристалличности исследуемого материала.

### Качественный фазовый анализ

На первом этапе проводится предварительная обработка дифрактограмм, включающая следующие процедуры:

- аппроксимация фона (полиномом  $n$ -й степени либо пользовательской кривой);
- разделение Ka-дуплетов;



**Рис. 1. Пример предварительной обработки дифрактограммы продукта обогащения золоторудного месторождения (в рамках работы по контролю технологических процессов обогащения):**

1 – обработанная дифрактограмма; 2 – обрабатываемый интервал; 3 – критерий расходимости модельной кривой и экспериментальных данных; 4 – соотношение кристаллической и рентгеноаморфной фаз

- определение угловых положений максимумов;
- аппроксимация профилей рефлексов функцией псевдо-Войта (для всего массива и индивидуально для каждого пика);
- расчет линейных и интегральных интенсивностей рефлексов;
- расчет ПШПВ рефлексов;
- расчет содержания аморфной фазы.

На рис. 1 приведен пример предварительной обработки типичной дифрактограммы полиминеральной пробы. Данные, полученные в ходе предварительной обработки, используются для качественного и полуколичественного фазового анализа образцов методом корундовых чисел (RIR) по базе порошковых данных PDF-2.

Цель данного анализа – идентифицировать все минералы (основные, дополнительные и микропримеси), присутствующие в анализируемой пробе. Для каждого минерала определяются самые

интенсивные аналитические линии (рис. 2) и подбираются такие карточки стандартов, которые позволят надежно идентифицировать его в смеси. При наличии в карточке базы данных корундовых чисел для компонентов смеси можно полуколичественно оценить их концентрацию с точностью 2-3 масс. %. Пример такого анализа приведен на рис. 3.

### Количественный фазовый анализ методом Ритвельда

В основе метода лежит использование интенсивности или числа импульсов в каждой точке дифракционной картины в качестве независимого измерения вместо интегральной интенсивности рефлекса. Для описания профиля дифракционной линии вводятся аналитические функции, характеризующиеся несколькими дополнительными параметрами, которые уточняются вместе со структурными

параметрами. Соответственно, вместо относительно малого количества интегральных интенсивностей дифракционных линий, которое, как правило, не позволяет уточнить структурные параметры всех атомов методом наименьших квадратов, в порошковой дифрактограмме используется большое число независимых измерений. Это дает возможность извлечь максимум информации, содержащейся в данных порошкового рентгendifракционного эксперимента, и уточнить как структурные параметры, так и параметры профиля линии и фона. Таким образом, метод Ритвельда позволяет оценить содержание фазы в поликомпонентной смеси с точностью до 0,1 %.

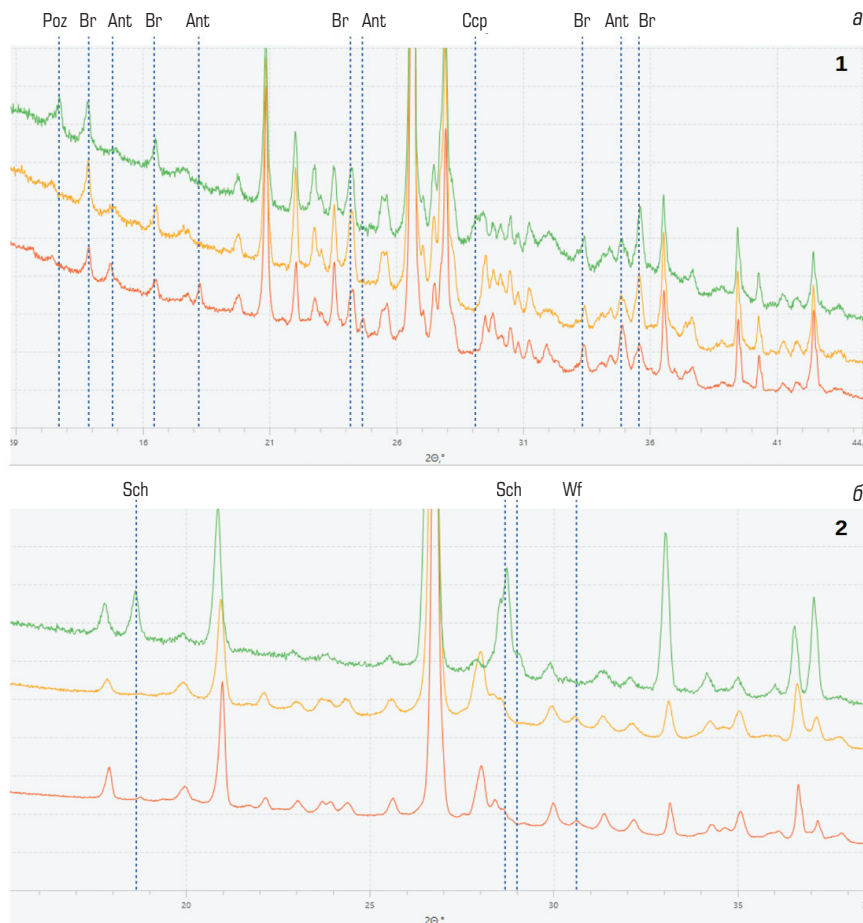
Для расчета рентгенограммы при полнопрофильном анализе методом Ритвельда задают структурные данные для каждого минерального компонента (которые определяются на этапе качественного фазового анализа) из базы COD (Crystallography Open Database) или ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) в виде cif-файлов (Crystallographic Information File).

Как правило, предварительно выполняют моделирование рентгенограмм по структурным данным: уточняют наличие преимущественной ориентации у компонентов и ее направление, сравнивают рентгенограммы полиморфных модификаций компонентов и рассчитывают предварительные концентрации компонентов в смесях. Таким образом, создается основа для базы структурных данных минералов, идентифицированных при качественном анализе.

В процессе количественного анализа методом Ритвельда уточняют: место нуля, коэффициенты полинома фона, параметры элементарной ячейки и профили рефлексов (для каждого компонента отдельно), коэффициенты текстуры для отдельных минералов, имеющих преимущественную ориентацию частиц, а также концентрации каждого компонента в смеси.

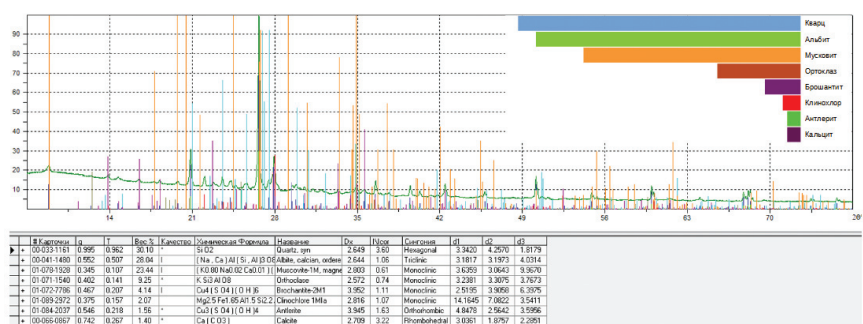
Примеры количественного анализа образцов горных пород и продуктов их переработки с уточнением структурных особенностей слагающих их минералов приведены на **рис. 4–8**.

Важными типоморфными признаками при разведке и добыче месторождений являются формы выделения рудных



**Рис. 2. Примеры идентификации минералов меди в горной породе месторождения меди (а) и вольфрама месторождения вольфрама при их суммарном содержании в горной породе от 0,5 до 3 % (б).**

Poz – позднякит, Br – брошантит, Ant – антлерит, Ccp – халькопирит, Sch – шеелит, Wf – вольфрамит



**Рис. 3. Пример качественного и полуколичественного анализа образца горной породы месторождения меди**

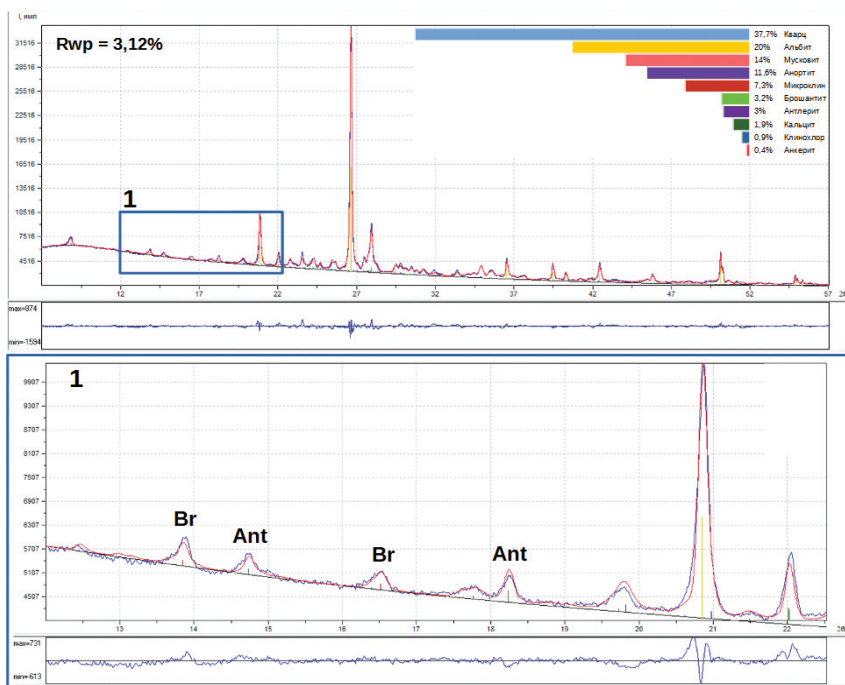
минералов и их полиморфные разновидности, позволяющие делать выводы об особенностях их генезиса. Так, в сульфидных рудах обнаружены две сосуществующие полиморфные модификации

(гексагональная и моноклинная) одного из основных рудных минералов – пирротина, которые однозначно идентифицируются по расщеплению его рефлексов на рентгенограмме (см. рис. 6) и разделяются

при анализе методом Ритвельда с количественной оценкой каждой структурной разновидности. В приведенном примере суммарное содержание пирротина составляет 6,5 %, из них моноклинной разновидности – 3,6 %, а гексагональной – 2,9 %.

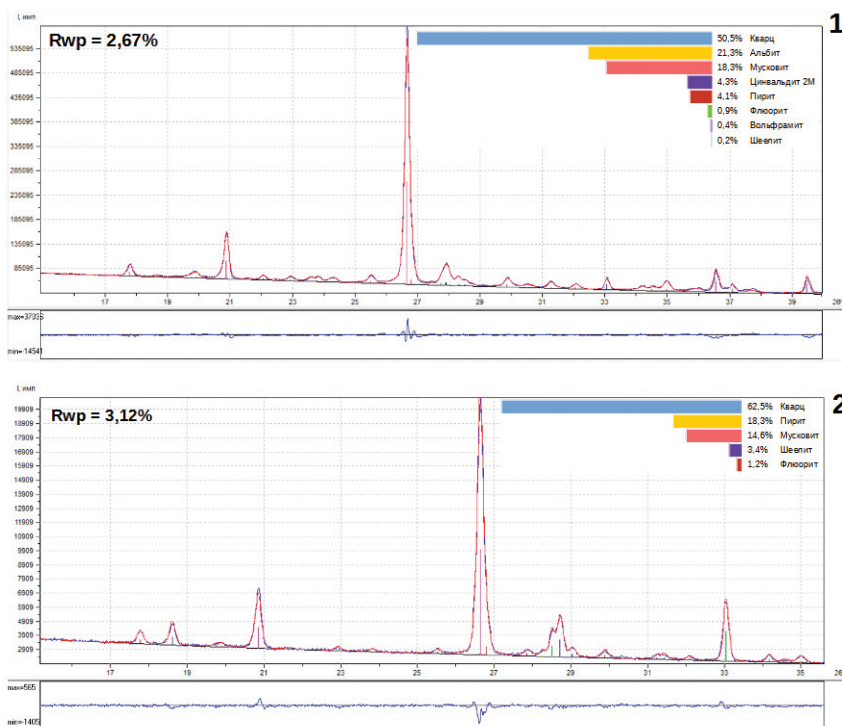
Другим важным типоморфным признаком является состав породообразующих минералов, в частности, изоморфные и структурные разновидности щелочных полевых шпатов и плагиоклазов, указывающие на условия их образования. Структурная упорядоченность, вариации элементного состава и типоморфизм этих минералов изучены очень хорошо, поэтому их идентификация по рентгенограммам с количественной оценкой каждой минеральной фазы весьма полезна при геологоразведочных и горно-обогатительных работах. В примерах, приведенных на рис. 7, золотосодержащая горная порода представлена тремя структурными разновидностями – ортоклазом, альбитом и анортитом с суммарным содержанием около 40 %. Возможность уточнять при количественном анализе параметры элементарной ячейки (рис. 7) позволяют оценить содержание изоморфных элементов (Na и Ca) в структуре плагиоклазов, а учет их текстурных особенностей – дать корректную количественную оценку минеральному составу породы.

Третьим важным фактором при разведке и добыче полезных ископаемых является присутствие в породе дисперсных слоистых силикатов (минералов глины и слюды). Особенно это важно знать при разработке нефтегазоносных месторождений. Для идентификации структурных разновидностей этой группы породообразующих минералов проводят специальную пробоподготовку, включающую гравитационную сепарацию с последующим осаждением глинистой фракции на подложку для получения ориентированного препарата. Такая пробоподготовка возможна благодаря известной способности слоистых силикатов к образованию текстур, а их идентификация весьма удобна по серии ближнеугловых базальных рефлексов (см. рис. 7). При количественном анализе таких проб методом Ритвельда обязательно необходим учет преимущественной ориентации частиц. В приведенном примере анализа ориентированного



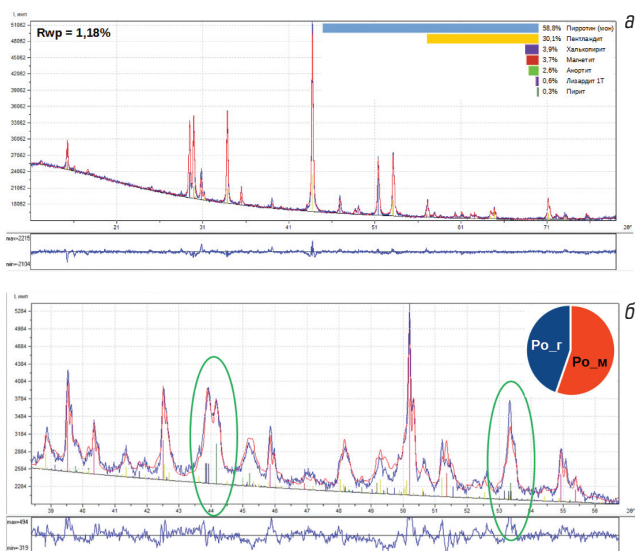
**Рис. 4. Пример количественного анализа методом Ритвельда образца горной породы месторождения меди:**

1 – ближнеугловая область, в которой проявляются главные аналитические линии медьсодержащих минералов – брошантита (Br) и антлерита (Ant); Rwp – финальное значение фактора расходимости, полученное при уточнении, %



**Рис. 5. Пример количественного анализа методом Ритвельда образцов горных пород месторождения вольфрама:**

а – образец с суммарным содержанием шеелита и вольфрамита 0,6 %; б – образец с содержанием шеелита 3,4 % (вольфрамит в этом образце отсутствует)



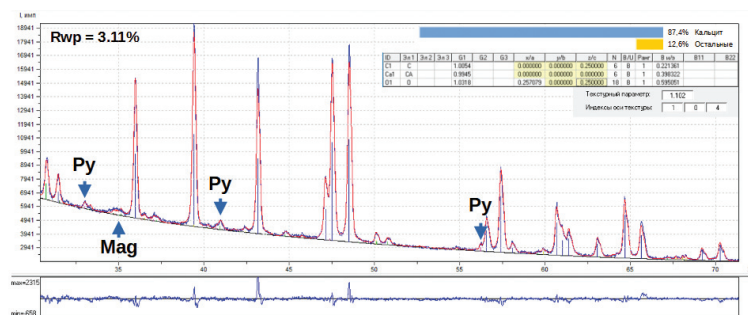
**Рис. 6.** Пример количественного анализа методом Ритвельда образца сульфидной руды месторождения медно-никелевых руд :  
 а – типовой образец сульфидной руды, где суммарное содержание рудных минералов (пирротина, пентландита, халькопирита и пирита) составляет более 93 %;  
 б – проявление полиморфизма у пирротина (Po) [гексагональный (Po<sub>г</sub>) + моноклинный (Po<sub>м</sub>)], идентифицируемое по расщеплению рефлексов (обведены зелеными овалами). Содержание полиморфных модификаций пирротина пересчитано на 100 %

препарата содержание дисперсных минералов составляет около 45 масс.%. Они представлены двумя минералами глини (клинохлором и каолинитом), одним минералом группы слюд (мусковитом) и двумя минералами группы цеолитов (натролит и нозеан).

И наконец, возможность идентифицировать и количественно оценивать рудные микропримеси с содержанием ниже 1 % (см. примеры на рис. 5 и 8) является еще одним несомненным преимуществом полнопрофильного метода анализа рентгенограмм. При этом всегда присутствует возможность при необходимости провести полное структурное уточнение основных минеральных фаз с определением координат атомов, их тепловых параметров и заселенностей их позиций (см. рис. 8), что позволяет получать важную дополнительную информацию для реконструкции условий образования изучаемых пород.



**Рис. 7.** Пример количественного анализа методом Ритвельда образца золотосодержащей горной породы с учетом преимущественной ориентации частиц в слоистых и каркасных алюмосиликатах:  
 1 – идентификация структурной разновидности полевых шпатов [ортотлаз (Or)] и проявление изоморфизма у плагиоклаза [альбит (Ab) + анортит (An)]; 2 – количественный анализ методом Ритвельда глинистой фракции, выделенной из данного образца (Ms – мусковит, Clc – клинохлор, Kln – каолинит)



**Рис. 8.** Пример количественного анализа методом Ритвельда образца карбонатной горной породы нефтегазоносного месторождения, содержащей микропримеси железосодержащих минералов (пирита Py и магнетита Mg) с их суммарным содержанием около 1 %. При анализе уточняли структурные параметры основного породобразующего минерала (кальцита)

### Заключение

Сложно переоценить необходимость получения достоверной информации о минералогическом составе почв, горных пород, продуктов обогащения и др. для нужд горнодобывающей промышленности на разных этапах работ. Единственным прямым способом получения этой информации является метод рентгеновской дифракции, использующий современное аппаратное обеспечение, программное обеспечение и специализированные базы данных.

В данной статье наглядно продемонстрированы основные аналитические возможности и сценарии применения современного аппаратно-программного комплекса отечественного производства на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-8. Данный комплекс позволяет экспрессно и достоверно определять полный минеральный состав поликомпонентной смеси, а применение метода Ритвельда дает возможность распознать наличие важных микропримесей и количественно оценить их содержание до 0,5 %.

## Многофункциональный рентгеновский дифрактометр ДРОН-8

Широкий круг решаемых задач.

Автоматическая юстировка рентгенооптической системы.

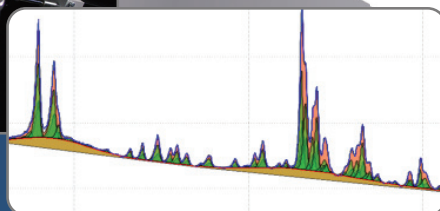
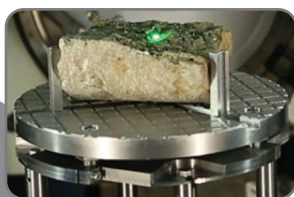
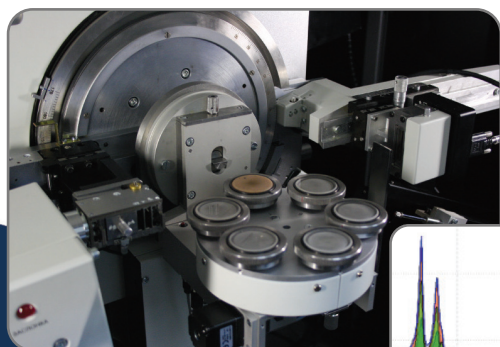
Реализация различных методов рентгенодифракционного анализа.

Анализ объектов различной формы и размера.

Локальный анализ крупногабаритных объектов (диаметр до 300 мм, вес до 50 кг).

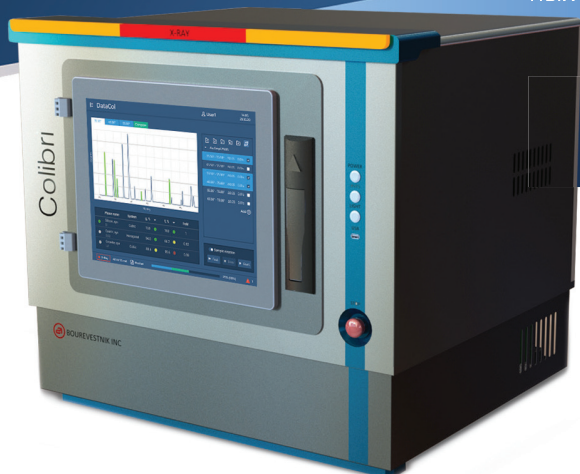
Большой выбор держателей, приставок, рентгенооптических элементов и систем регистрации.

Русскоязычный программный комплекс для сбора и обработки данных.



**Рекомендуемая комплектация для качественного и количественного анализа минерального состава горных пород и техногенных продуктов при разведке и добыче полезных ископаемых:**

- рентгеновский дифрактометр;
- высокоскоростной детектор;
- автосменщик образцов;
- база порошковых данных PDF-2 со специализированными подбазами;
- программы расчета структурных характеристик минералов;
- готовые шаблоны для количественного фазового анализа полнопрофильным методом Ритвельда, включая микропримеси.



## Настольный рентгеновский дифрактометр КОЛИБРИ

Вертикальный  $\theta$ - $\theta$  гониометр оригинальной конструкции с горизонтальным положением образца.

Качество порошковых рентгенограмм не уступает стационарному аппарату.

Встроенная система охлаждения.

Полностью заводская настройка.

Удаленное подключение и управление экспериментом.