

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ И УТОЧНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗИСТЫХ РУД НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В статье предложен новый метод моделирования кристаллических структур на примере железистых озерно-болотных руд. Метод основан на рентгеноструктурном и рентгеноспектральном анализе, а также на уточнении кристаллической структуры по порошковым данным. Данный метод позволил показать, что железистые озерно-болотные руды могут быть полезны в металлургии в качестве изготовления фильтров для очистки промышленной воды от тяжелых двухвалентных металлов, медицине, биологии и т.д. Данный комплексный метод применен к рудам подобного класса впервые.

Моделирование кристаллической структуры, железистая руда, рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный анализ.

In the paper a new method of modeling of crystal structures on the example of iron lake and marsh ore is proposed. The method is based on the x-ray structure analysis, the electron probe microanalysis and the refinement of crystal structure on powder data. The method shows that the ferrous lake-marsh ores may be useful in metallurgy as making filters for cleaning industrial water from heavy divalent metals, medicine, biology etc.

Modeling of crystal structure, ferrous ore, x-ray analysis, electron probe microanalysis.

Введение

Данное исследование посвящено проблеме создания точных компьютерных моделей кристаллических структур минералов, входящих в состав природных озерных руд. Железистые природные руды – это вид полезных ископаемых, содержащий в своем составе гидроксиды железа. По внешнему виду такая руда представляет собой плотные тяжелые землистые комья красно-рыжего оттенка. Обычно они содержат 20 – 60 % гидроксида железа. Данная руда практически всегда содержит в виде механической примеси в большом количестве α -кварц и минералы из группы полевых шпатов.

Существует широкий спектр минералов, составляющих природные озерно-болотные руды. Их можно разделить на две большие группы: железистые и марганцево-железистые. К группе железистых можно отнести гетит α -FeO(OH), лепидокрокит γ -FeO(OH), гематит α -Fe₂O₃ и т.д. В прошлом (до XVIII в.) такие руды использовались для получения железа и изделий из него при помощи кричных печей. В настоящее время некоторые рудообразующие минералы и сегодня находят применения в новых отраслях как металлургического производства, так и в биологии, медицине и т.д.

К примеру, очищенный природный гетит и бернессит используются в фильтрах для очистки сточных и промышленных вод [6], а наночастицы гематита и магнетита нашли важное применение в магнитно-резонансной томографии [2] и теории магнитных жидкостей. При этом важнейшим свойством данных минералов, благодаря которому они получили эти новые применения, является нанокристалличность – размер кристаллитов для них не превышает 10 – 12 нм. Поскольку данные рудные минералы находят новое применение в промышленности, возникла необходимость оценить их кристаллическую

структуру: тип, наличие примесей, несовершенств, искажений – все это может влиять на физические и химические свойства, а значит, и на степень востребованности конкретного образца в том или ином производстве.

Задачами данного исследования являются:

1. Предложение и проверка нового метода моделирования и уточнения кристаллической структуры минералов на примере природных железистых руд.
2. Изучение и анализ физических и химических свойств рудных минералов на основе данных моделирования.
3. Получение выводов о точности предложенного метода и практического применения железистых озерных руд.

Метод моделирования

В качестве предлагаемого метода моделирования выступает обобщенный метод, содержащий в себе следующие три условных этапа: рентгеноструктурный порошковый фазово-минералогический анализ исходной пробы, рентгеноспектральный флуоресцентный и микрозондовый анализ, и завершающий этап – моделирование кристаллической структуры рудного минерала и ее уточнение с помощью предложенного программного комплекса по методу Ритвельда.

Поскольку в исходном состоянии рудные образцы были загрязнены сопутствующими минералами – α -кварцем и полевыми шпатами группы альбит-анортит, – то в качестве подготовительной работы была сделана очистка проб с помощью прямой флотации с использованием керосинового агента.

Первый этап метода моделирования – рентгеноструктурный порошковый анализ. Он состоит в снятии дифрактограмм исходных очищенных проб и их фазово-минералогическом анализе. Из снятой ди-

фрактограммы извлекается информация о фазовом составе исследуемой пробы и о размере кристаллитов в ней с использованием формулы Селякова-Шеррера:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер кристаллитов, β – физическое уширение дифракционной линии, измеренное на половине ее высоты, θ – угол дифракции.

Измеряемым параметром здесь является полуширина дифракционной линии (FWHM – ширина, измеренная на половине высоты).

После получения экспериментального дифракционного спектра исследуемых проб, установления их минерального состава и кристаллического состояния, проводится следующий этап: рентгеноспектральный флуоресцентный и микронзондовый анализ. Для общего исследования озерно-болотных руд РСпА требуется для выявления элементов примесей в рудообразующих минералах. Особенно это важно в случае марганцево-железистых руд, поскольку марганцевые минералы по природе своей многообразны и в зависимости от типов примесей в них меняются и их физические и химические свойства. Результатом рентгеноспектральных анализов является набор присутствующих в исследуемой пробе элементов и их процентная концентрация.

Метод Ритвельда – математический метод, реализующийся на основе метода наименьших квадратов и алгоритма Монте-Карло. Метод состоит в минимизации функционала

$$M = \sum_i W_i (y_i(abc) - y_i(calc))^2,$$

представляющего собой сумму взвешенных квадратов разностей наблюдаемых (экспериментальных) и расчетных (теоретических) интенсивностей y в точке i порошковой дифрактограммы [7]. На практике это реализуется сравнением экспериментальной и теоретической дифрактограмм.

Общая последовательность уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда состояла в следующем.

1 шаг. Решение структуры (построение структурной модели). Проводился с помощью программы Fox 1.9. Сюда входят следующие шаги:

а) индентирование (нахождение индексов дифракционных плоскостей в кристалле) экспериментальной дифрактограммы;

б) по данным, полученным при индентировании, проводилось разложение спектра на сумму интегральных интенсивностей (FPD). При этом рассчитываются профильные параметры дифрактограммы и квадраты структурных амплитуд, а также набор факторов недостойности R_{wp} и R_p (данная операция проводилась в программе Fox 1.9 методом Le Bail);

в) построение модели α -FeO(OH): нахождение

расположения атомов в элементарной ячейке методом Монте-Карло, окончательное решение структуры.

2 шаг. Уточнение полученной структурной модели методом Ритвельда (проводилось с помощью программы FullProf):

а) последовательное уточнение профильных общих параметров (положение нуля, сдвиг образца вдоль пучка x -гау, коэффициенты полинома, описывающего фон);

б) последовательное уточнение профильных фазовых параметров (W , V , U , элементарная ячейка, фактор масштабирования, функция, описывающая профиль, учет асимметрии и текстуры);

в) атомные координаты и тепловые параметры;

г) ввод поправок на поглощение и текстуру.

Результатом такого общего метода моделирования кристаллической структуры является трехмерная уточненная модель структуры исследуемого минерала, учитывающая:

– реальное расположение атомов в элементарной ячейке;

– наличие примесей, их тип и количество;

– степень искаженности элементарной ячейки минерала.

Приборы и материалы

Для исследования минерального состава и структурного строения была отобрана проба «Чагодоша», железистая, географически изъятая в русловых отложениях реки Чагодоша, на западе Вологодской области. Выбор пробы основывался прежде всего на ее кристаллохимической чистоте: минимальное содержание сопутствующих минеральных примесей (кварц, полевые шпаты). Представляет собой рыхлую конкрецию оранжево-рыжего цвета.

Данная руда имеет сопутствующие механические загрязнения в виде α -кварца и минералов из группы альбит-анортитных полевых шпатов (Ab-An). Количество кварцевого загрязнителя подавляющее, размеры его кристаллов колеблются в широких пределах. В целом у образца рыхлая механическая структура, и он легко может быть перетерт в небогатенный порошок.

В методе рентгеноструктурного анализа для съемки дифрактограмм применялись дифрактометры: Ultima IV Rigaku, $U = 20$ кВ, $I = 2$ мА, геометрия съемки по Бреггу-Брентано, излучение $Co-K_{\alpha}$, программный комплекс PDXL и компьютеризированный дифрактометр класса ДРОН, $U = 30$ кВ, $I = 20$ мА, в излучении $Cu-K_{\alpha}$, программные комплексы DifWin для съемки и «Буревестник» для обработки (НПО «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Для рентгеноспектрального исследования применялись аппараты: флуоресцентный спектрометр ARL 9900XP-409, управляющая программа QuantAS (интегральный анализ) и растровый электронный микроанализатор LEO 1455 с энергодисперсионной приставкой INCA ENERGY 350 X-max, программный комплекс NCA (локальный анализ). Рентгеноспектральные исследования были проведены по каналам

Fe, Mn, O, Si, Al, Mg, Ti, K, Ca, F, P, Ba, S.

Для моделирования и уточнения кристаллической структуры рудного минерала по методу Ритвельда был использован программный комплекс, включающий в себя программу создания модели структуры FOX 1.9 и программу ритвельдовского уточнения полученной модели FullProf.

Результаты и обсуждение

Результаты реализации первого этапа предложенного метода моделирования кристаллической структуры рудных минералов заключаются в следующем. При рентгенофазовом исследовании образцов очищенной пробы «Чагодоша» на дифрактограмме (рис. 1) идентифицированы минералы: гетит (α -FeO(OH)), α -кварц и полевые шпаты группы Ab-An (альбит-анортит). Содержание последних в очищенной пробе незначительно.

Также по формуле Селякова-Шеррера выяснено, что размер кристаллитов гетита в данной пробе составляет ~ 10 нм, т.е. рудный минерал здесь находится в нанокристаллическом состоянии [1].

Второй этап предложенного метода решает задачу о качественном и количественном элементном составе исходной пробы. Результаты локального (точечного) рентгеновского спектрального анализа пробы «Чагодоша» приведены в табл. 1. Можно видеть, что содержание Fe и O (ат. %) в пробе отвечает составу FeO(OH). Алюминий, содержащийся в пробе «Чагодоша», возможно, является структурной примесью в гетите, а также компонент минералов полевых шпатов и Al_2O_3 , оставшихся после флотации. Кремний – компонент из остаточных α -кварца и полевых шпатов. Кальций – компонент остаточных полевых шпатов в пробе. Фосфор, вероятно, – сопутствующее загрязнение образца при его предварительной подготовке.

Результаты интегрального рентгеноспектрального анализа пробы Чагодоша в исходном состоянии и после флотационной очистки представлены в табл. 2.

Таблица 1

Локальное рентгеновское спектральное исследование образца «Чагодоша»

Спектр в точке	Fe	O	Al	Si	P	Ca	Mn
1	23,67	69,39	1,46	4,05	0,44	0,22	0,09
2	23,47	62,63	0,28	1,03	0,93	0,21	
3	20,99	63,15	0,42	1,29	0,76	0,18	
4	25,59	62,49	0,96	0,98	0,49	0,31	
5	20,98	59,83	1,18	2,56	0,33	0,20	
6	25,33	57,92	0,54	3,72	0,17	0,23	
7	29,90	54,34	0,81	1,37	0,38	0,19	0,14
8	30,59	53,92	0,77	1,66	0,47	0,19	0,11
9	21,33	58,99	0,98	2,14	0,23	0,17	

Таблица 2

Результаты интегрального рентгеноспектрального анализа образца Чагодоша

Элемент	До очистки		После очистки	
	Тыс. имп. с	Концентрация, %	Тыс. имп. с	Концентрация, %
Fe	811,378	96,04	812,693	96,44
Si	22,459	2,66	10,444	1,24
Al	2,244	0,27	2,581	0,31
Ca	1,739	0,21	7,049	0,84
P	1,629	0,19	1,635	0,19
Mn	2,415	0,29	2,886	0,34
K	1,828	0,22	0,996	0,12

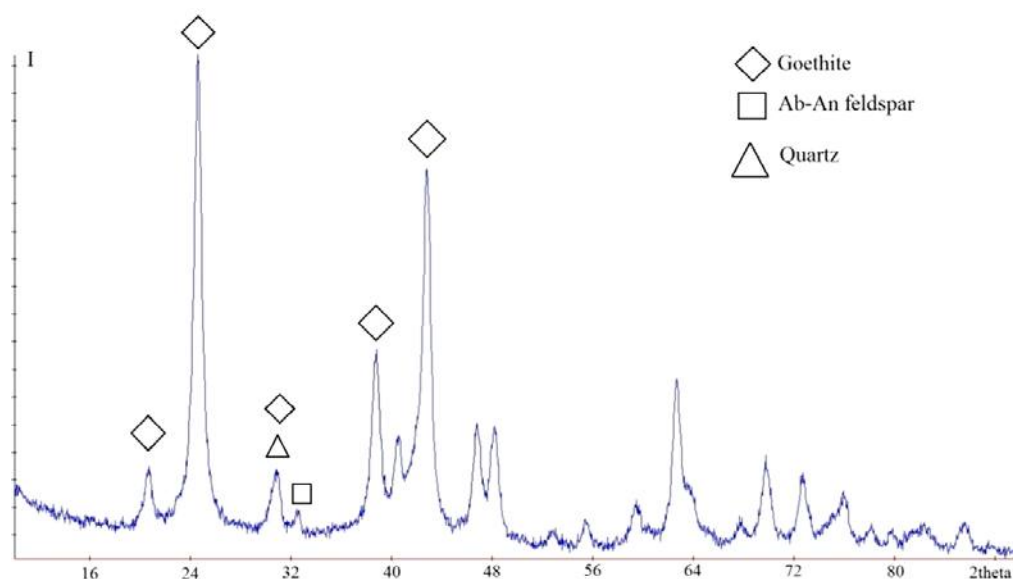


Рис. 1. Дифрактограмма образца Чагодоша (после очистки)

Из табл. 1 и 2 видно, что присутствие алюминия и марганца в пробе связано с тем, что они входят в атомную структуру гетита, где замещают трехвалентные ионы железа.

Третий этап метода моделирования реализует создание модели и процесс ее уточнения методом Ритвельда. Создание «первичной» структурной модели выполнялось в программе FOX 1.9 при следующих параметрах: число основных атомов 2 (Fe и O), число примесных атомов 2 (Al и Mn), использовавшийся алгоритм оптимизации модели – алгоритм Монте-Карло, дифрактограмма была проиндиферирована также в программе FOX 1.9. Результат – трехмерная модель кристаллической структуры гетита (представлена на рис. 2). Модель на данном этапе не учитывает количество примесей и их тип, параметры тепловых колебаний атомов, заселенность атомных позиций железа и кислорода.

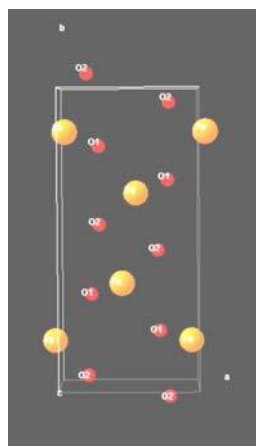


Рис. 2. Модель кристаллической структуры гетита, полученная при обработке экспериментальной дифрактограммы в программе FOX

Второй шаг – уточнение полученной модели методом Ритвельда в программе Fullprof. Процедура уточнения проходит в несколько циклов, при этом число уточняемых параметров все время возрастает. Для реализации данного шага был разработан уникальный алгоритм – последовательность ввода в процедуру уточнения различных кристаллохимических и структурных параметров. Последовательно вводятся в уточнение:

1. Параметры элементарной ячейки, первый коэффициент полинома фона, параметр W профильной функции.
2. Положение нуля дифрактограммы, второй коэффициент полинома фона, параметр V профильной функции.
3. Фактор масштабирования, третий коэффициент полинома фона, параметр U профильной функции.
4. Координаты позиций тяжелых атомов в элементарной ячейке.
5. Координаты позиций легких атомов в элементарной ячейке.

6. Тепловые параметры тяжелых атомов, четвертый коэффициент полинома фона.

7. Тепловые параметры легких атомов, пятый и последующие коэффициенты фона.

8. Поправка на текстурирование и поглощение.

9. Заселенность атомных позиций для тяжелых атомов.

10. Заселенность атомных позиций для легких атомов.

Результаты уточнения структуры полученного $\text{Fe}_2(\text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из пробы методом Ритвельда: $a = 0,4609$, $b = 0,9944$, $c = 0,3015$ нм, система орторомбическая, пространственная группа Pbnm [5]. В табл. 3 указаны уточненные координаты атомов Fe и O, составляющих молекулу гетита, а также заселенности атомных позиций для примесных атомов Al и Mn, замещающих железо в образце. Значения факторов недоверности составили: $R_{\text{wp}} = 13,2 \%$, $R_{\text{B}} = 3,7 \%$, $S = 1,37$, $R_{\text{p}} = 11,8 \%$, такие значения находятся в пределах ошибки [4].

Таблица 3

Уточненные структурные параметры для минерала $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ – атомные координаты и заселенность атомных позиций

Атом	x	y	z	Заселенность атомной позиции
Fe	0,951	0,146	0,25	0,8943
O	0,289	0,802	0,25	0,9832
O(h)	0,794	0,952	0,25	0,9713
Al	0,951	0,146	0,25	0,0028
Mn	0,951	0,146	0,25	0,0003

На основе уточненных данных была построена реальная кристаллическая структура рудообразующего минерала в образце «Чагодоша» (рис. 3). Структура построена FeO_6 – октаэдрами.

Можно видеть, что структура содержащегося в рудном образце данного гетита слоистая, а также что присутствие примесей замещения (Al, Mn) в структуре гетита незначительно (0,3 и 0,03 % соответственно). Согласно данным уточнения (параметры ячейки, атомные координаты, заселенности), встраивания в решетку гетита атомов включения (P, Si, Ca) не имело места, они, скорее всего, были адсорбированы на поверхности кристаллитов. Примесные атомы Al и Mn могут замещать ионы железа в решетке статистически, без образования сверхструктуры. При сравнении полученных экспериментальных данных с данными картотек JCPDS PDF-2 и AMCS [3] (карточки 3165-3169 и 4538-4542) расхождение экспериментальных данных составило $\approx 0,3 \%$.

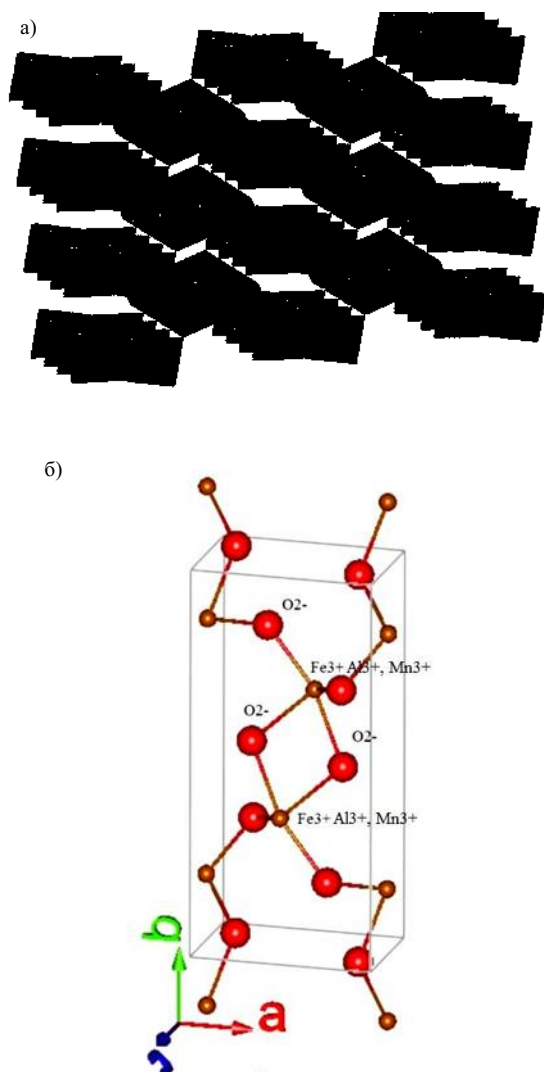


Рис. 3. Уточненная методом Ритвельда структура $\alpha\text{-FeO(OH)}$: а) слоистая в виде октаэдров, б) элементарная ячейка. Ионы Al и Mn замещают Fe

На основе проведенных исследований можно сделать следующее заключение по физическим свойствам данной рудной пробы. Проба «Чагодоша» является очень хорошим сорбентом, благодаря особо кристаллохимически чистому гетиту, составляющему основу ее состава. Поэтому же проба очень однородна и содержит большее количество железа, нежели другие образцы подобных руд.

Выводы:

1. Предложенный метод моделирования трехмерной кристаллической структуры успешно апробирован на примере железистой озерно-болотной руды. Данные по уточнению структуры минерала гетит не выходят за пределы программной ошибки, а также не расходятся сильно с литературными данными.

2. Исследованный рудный минерал – гетит (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+}) O(OH) – является достаточно чистым, с низким содержанием примесей замещения и отсутствием примесей внедрения (P, Ca, K, Na). Будучи хорошим сорбентом, гетит адсорбировал на поверхности небольшое количество сопутствующих элементов (P, Si, S и т.д.). Вследствие этого он может быть использован для получения чистого магнетита (для использования при создании магнитных жидкостей) или для создания фильтров очистки промышленных вод от мышьяка [6] и, возможно, других тяжелых металлов.

3. Предложенный метод моделирования и уточнения кристаллической структуры показал хорошую точность результатов и может быть использован применительно к иным рудам и рудным минералам.

Литература

1. Чуев, А.А. Исследование железистых нанокристаллических озерно-болотных руд / А.А. Чуев, Н.М. Федорчук // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Сборник статей XI Международной конференции; под ред. А.П. Кудинова. – СПб., 2011. – Т. 3.
2. Шимановский, Н.Л. Потенциальные возможности применения суперпарамагнитных наночастиц сложного оксида железа в качестве магнитно-резонансного контрастного средства / [Н.Л. Шимановский и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Сборник статей XI международной конференции. – СПб., 2011. – Т. 3. – С. 309 – 312.
3. American Mineralogist Crystal Structure Database. – URL: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
4. Brian, H. Toby R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? / Brian H. Toby // Powder Diffraction. – V. 21. – Issue 1. – P. 67.
5. Chuev, A. X-ray structure investigation of the minerals from lake-marsh ores / A. Chuev, N. Fedorchuk, M. Petrova // Acta Crystallographica Section A. – 2012. – V. 68. – P. 188.
6. Manning, A.B. Arsenic (III) Oxidation and Arsenic (V) Adsorption Reactions on Synthetic Bimessite / [A.B. Manning] // Environmental Science and Technology. – № 36 (5). – P. 976 – 981.
7. Young, R.A. The Rietveld Method / R.A. Young. – Oxford, 2002.