

УДК 543.3.072

ПРИБОРНОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.Ж., Маусымбаева А.Д., Умбетова А.Т.

*Карагандинский государственный технический университет –
вуз Первого Президента РК, Караганда, e-mail: kargtu@kstu.kz*

В статье сообщается о результатах лабораторных исследований состава проб руд месторождения Жезказган на основные (Cu, Pb, Zn) и сопутствующие (Ag, Cd, Re, S, Ge) элементы с помощью лабораторных EDXRF спектрометров РЛП-21 и РЛП-21Т. Рентгенофлуоресцентные спектрометры РЛП-21 и РЛП-21Т (разработка ТОО «Физик», г. Алма-Ата, Казахстан) предназначены для оперативного анализа вещественного состава многокомпонентных полиметаллических руд на основные и сопутствующие компоненты. Научная новизна исследований состоит в разработке методических, математических, аппаратурных и метрологических аспектов решения задачи экспрессного определения содержаний всего списка основных и сопутствующих элементов в рудах месторождения рентгенофлуоресцентным методом для формирования баз данных для системы управления качеством добываемых руд и металлов.

Ключевые слова: месторождение Жезказган, рентгенофлуоресцентный метод, рений, легкие элементы, германий

INSTRUMENT AND METHODOLOGICAL SUPPORT OF ROENTGEN FLUORESCENCE ASSAY OF POLYMETALLIC ORES

Efimenko S.A., Portnov V.S., Tursunbaeva A.K., Mausymbaeva A.D., Umbetova A.T.

*Karaganda state technical university – School of The First President of the Republic of Kazakhstan,
Karaganda, e-mail: kargtu@kstu.kz*

In this item we report the results of laboratory analysis of the sample composition of ores of Zhezkazgan deposit in the main (Cu, Pb, Zn) and associated (Ag, Cd, Re, S, Ge) elements with associated laboratory EDXRF spectrometers. RLP-21 and RLP-21T (designing RLP-21 LTD «Physicist» in Almaty, Kazakhstan) intent for operative analysis of the material composition of multicomponent polymetallic ores in the main and associated components. Scientific novelty of the researchs consist to designing methodical, mathematical, instrumental and metrological aspects of the decision task of the express detection content all list of the main and associated elements in the ores deposits with the roentgen fluorescence method for shaped base data for the system control by the quality mine ores and metallls

Keywords: Zhezkazgan deposit, roentgen fluorescence method, rhenium, light elements, germanium

Самое крупное в Казахстане месторождение медистых песчаников Жезказган входит в первую пятерку медных месторождений СНГ. Руды месторождения характеризуются полиметаллическим составом (промышленные элементы: основные – Cu, Pb, Zn; сопутствующие – Ag, Re, Cd, S). В современных условиях одним из важнейших источников формирования максимальной прибыли от эксплуатации месторождений цветных металлов является полнота и комплексность переработки минерального сырья.

Работа крупного горного предприятия по модели «Полнота и комплексность переработки руд» может быть реализована с помощью системы управления качеством добываемых руд и металлов (СУКДРиМ), ориентированной на добычу всех промышленных компонентов в рудах месторождения. Основой всех известных СУКДРиМ являются формируемые в режиме «on line» информационные массивы данных о содержании промышленных элементов в горном массиве, отбитой горной массе, в рудопотоках всех уровней. Эти массивы способны

сформировать только экспрессные аналитические средства контроля. И здесь у специалистов доминировала такая точка зрения: определение содержаний в рудах всех перечисленных промышленных элементов экспрессными (рентгенофлуоресцентным, в частности) методами – это настолько чрезвычайно сложная научная, методическая, математическая и аппаратурная задача, что ее практическое решение в ближайшей перспективе представляется невозможным. Причина: отсутствие высокопроизводительного аналитического инструментария, способного с достаточной точностью работать с малыми содержаниями Ag, Cd, S и Re в рудах.

Цель исследований:

а) высокоточное (по третьей категории точности – это точность рядового химического анализа) определение содержаний всех промышленных компонентов экспрессным (рентгенофлуоресцентным) методом в условиях действующего крупного горного производства для решения задач в рамках СУКДРиМ в Жезказгане;

б) обеспечение низких пределов обнаружения основных сопутствующих элементов;

в) включение методик и средств аналитического контроля в систему экологического мониторинга корпорации.

Как только к сотрудничеству с геофизической службой ПО «Жезказганцветмет» было привлечено (с 1996 года) ТОО «Физик» (г. Алма-Ата) – безусловный лидер среди разработчиков и производителей современных лабораторных энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров (EDXRF) в Казахстане и девелопера современного программного обеспечения, ситуация с освоением всего списка промышленных элементов для целей СУК-ДРиМ коренным образом изменилась в лучшую сторону.

В ЭЛГФС ПРАП полиметаллических руд, а также технологических проб обогатительного и металлургического переделов сейчас производится с использованием лабораторных EDXRF спектрометров РЛП-21 и РЛП-21Т.

В процессе вывода ЭЛГФС на РФА по всему списку основных и сопутствующих промышленных элементов месторождения Жезказган, разрабатываемых остальными филиалами ТОО «Корпорация Казахмыс» и экологически вредных элементов были последовательно решены три сложные методические, математические, конструкторские и аппаратурные задачи.

Задача №1: РФА на большую часть списка основных и сопутствующих промышленных элементов, сопутствующих элементов и элементов-загрязнителей окружающей среды. Решение: для решения поставленной задачи был разработан лабораторный спектрометр РЛП-21. Спектрометр РЛП-21 обеспечивает одновременный рентгенорадиометрический анализ (ПРА) проб руд на 34 элемента (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, As, Ba, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, In, Sn, Sb, Ta, Hg, Bi, W, U, Th). Этот список охватывает большую часть основных и сопутствующих промышленных элементов, сопутствующих элементов и элементов-загрязнителей окружающей среды [1–5, 7].

Задача №2: РФА на легкие (S, Si, Al, P) элементы.

Конструкция зондовой части датчика спектрометра РЛП-21 не позволяет реализовать РФА на легкие элементы, так как:

а) условия возбуждения линий рентгеновских флуоресценций S и Si (излучение цезиевой мишени – 31 кэВ, К-края поглощения серы – 2,47 кэВ и кремния – 1,84 кэВ) далеки от оптимальных, а менять мишень в процессе РФА конструктивно невозможно;

б) линии рентгеновских флуоресценций S и Si прекрасно ослабляются в воздухе;

в) комплексирование источника ионизирующего излучения америций-241 с промежуточной мишенью не может обеспечить высокого уровня импульсной загрузки спектрометрического тракта и, следовательно, нужной чувствительности РФА на S и Si.

Решение. Задача решена в два этапа.

Этап №1. Была разработана третья модификация спектрометра РЛП-21Т: рентгеновская трубка (50 Вт), ППД (детектор PIN-диод площадью 5–20 мм² и толщиной 300–500 микрон) с термоэлектрическим охлаждением; кюветы металлические, цельнотянутые, диаметром 25 мм; излучение подается на кювету сверху. Спектрометр РЛП-21Т обеспечил проведение РФА на 27 элементов (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, As, Ba, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Sn, Sb, Bi, W) в режиме «Полиметаллы» и на 25 элементов (Cu, Pb, Zn, Fe, As, Ba, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Bi, W) плюс оценка содержания S, Si, Al) в режиме «Легкие элементы». При ПРА на S, Si, Al ни вакуумный насос, ни инертный газ гелий не нужны. Минимизацию ослабления воздухом рентгеновских флуоресценций S, Si, и Al обеспечивает специальная конструкция зондового устройства датчика. Данная модификация РЛП-21Т повысила информативность РФА (за счет включения в список определяемых элементов S, Si, и Al) в АО «Жезказгангеология» (пробы керна разведочных скважин), а также на Нурказганской и Балхашской обогатительных фабриках ТОО «Корпорация Казахмыс» (пробы промышленных продуктов) [1–5, 7].

Справедливости ради, следует отметить, что точность РФА на легкие элементы в РЛП-21Т (3 модификация) предопределяется крупностью порошкового материала проб и III категория точности по ОСТ-41-08-205-04 может быть обеспечена лишь в случае, когда 98% объема пробы имеют крупность – 0,05 мм. В ЭЛГФС эта модификация РЛП-21Т не применялась.

Этап №2. Для ЭЛГФС с целью обеспечения высокоточного РФА на легкие (Al, S, Si, P) элементы была разработана четвертая модификация спектрометра РЛП-21Т, позволяющая проводить РФА на полиметаллы и легкие элементы в процессе одного измерения. Данная модификация включает миниатюрную рентгеновскую трубку мощностью 50 Вт; дрейфовый полупроводниковый детектор (SDD) площадью 25 мм² и разрешением 150 эВ по линии 5,9 кэВ при импульсной загрузке детектора 100 кГц; промежуточную мишень из теллура. РЛП-21Т обеспечивает проведение РФА на 34 элемента: Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe,

Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, P, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, Ar, Sc, U, Th в одном режиме. Диапазон энергий от 1,49 кэВ ($AlK\alpha$) до 23,0 кэВ ($CdK\alpha$).

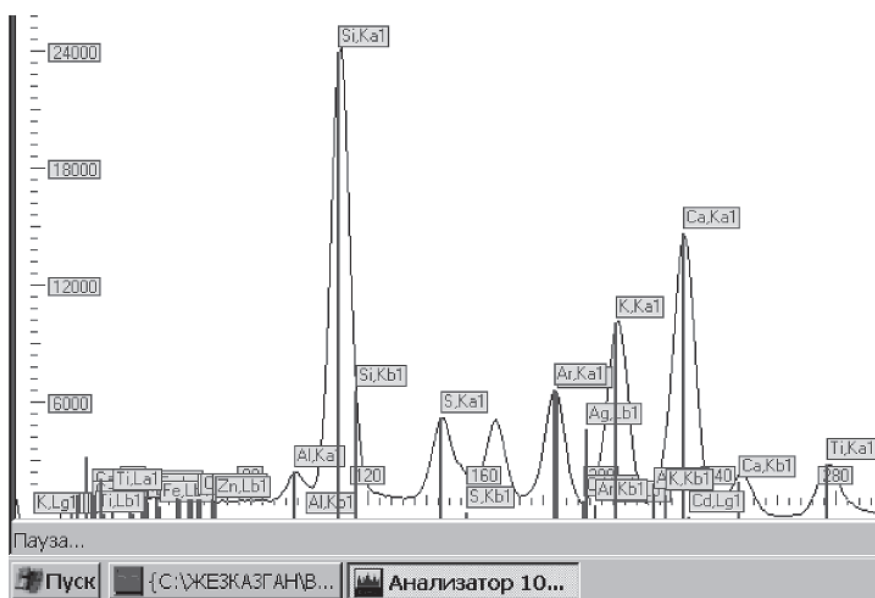
Для обеспечения максимально высокой чувствительности РФА на Al, Si, S, P были реализованы следующие новые технические решения:

1. Применена мощная (50Вт) рентгеновская трубка.
2. Применен SDD детектор с разрешением 150 эВ по линии 5,9 кэВ при импульсной загрузке детектора 100 кГц.
3. Время формирования импульса принято равным 1,6 мкс.
4. Применена оцифровка сигнала.
5. Разработана оптимальная конструкция зондовой части датчика спектрометра

с минимальным ослаблением рентгеновских флуоресценций Al, Si, S, P в воздухе.

6. Для оптимизации условий возбуждения линий легких элементов основная (теллуровая) мишень была дополнена мишенью из калия.

7. Разработано уникальное программное обеспечение. Пакет интегрированных программ обработки вторичных аппаратурных спектров обеспечивает полный учет влияния на результаты РФА пиков линий $AgK\alpha_1$ и $AgK\alpha_2$, возбуждаемых при прохождении рентгеновских флуоресценций элементов сквозь воздух; полный учет влияния на результаты РФА пика линии $KK\alpha_1$ и $KK\alpha_2$ (рисунок) от дополнительной промежуточной мишени; пиков «двойных наложений»; пиков «вылетов».



Спектр пробы руды в области легких (Al, S, Si) элементов [5]

Результаты:

1. Спектр пробы полиметаллической руды (ГСО-2889: S = 1,81%; Si = 28,83%; Al = 5,80%; Ca = 2,93%; Ti = 0,26%) в области легких элементов приведен на рисунке. На спектре четко видны пики линий $AgK\alpha_1$, $AgK\alpha_2$, $KK\alpha_1$ и $KK\alpha_2$. Программное обеспечение РЛП-21Г обеспечивает полный учет влияния этих линий на результаты РФА на легкие элементы.

2. Предварительные метрологические характеристики РФА на Al, S, Si приведены в таблице. Реальные метрологические характеристики указывают на то, что задача высокоточного РФА проб руд на Al, S, Si успешно решена.

Задача №3. РФА на рений.

Задача организации определения валовых содержаний рения в рудах месторождения

Жезказган методом РФА. РФА на рений на EDXRF спектрометре прямым методом – это настолько сложная аналитическая задача, что отсутствуют примеры её успешного решения.

Концентрация рения в рудах месторождения Жезказган низкая и варьируется в диапазоне 0,5–5,0 ppm, что делает проблематичным прямое определение рения методом РФА.

Сложность проблемы усугубляется тем, что, во-первых, необходимо работать с линиями L-серии рения; во-вторых, в рудах месторождения присутствуют элементы, аналитические линии которых:

- а) накладываются на линии L-серии рения;
- б) кларковые содержания этих элементов многократно превышают кларк рения в рудах месторождения Жезказган.

Решение. Для реализации РФА на рений необходим EDXRF спектрометр со специ-

альными возможностями. В качестве базы выбран спектрометр РЛП-21Т (четвертая модификация). Из четырех РЛП-21Т, которые запущены в работу в ЭЛГФС, один оснащен

опцией «РРА на Re». Данная опция позволяет определять 19 элементов: Re, Cu, Zn, Pb, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, As, Se, Ba (оценка), S (оценка), W при экспозиции 500 с.

Результаты предварительных испытаний методики РРА на Al, S, Si

ГСО	Тип руды (Месторождение)	N, шт.	Содержания элементов, %					
			Al		Al		Al	
			ГСО	РРА	ГСО	РРА	ГСО	РРА
2887	Медистый песчаник (Жезказган)	49	6,30	6,16	31,68	31,47	0,22	0,24
2888	Медистый песчаник (Жезказган)	45	6,08	6,15	30,91	31,21	0,60	0,61
2889	Полиметаллическая (Жезказган)	46	5,80	5,92	28,83	29,15	1,81	1,77
2891	Концентрат медный (Жезказган)	47	1,88	1,73	10,16	10,22	15,98	16,11
3594	Колчед.-барит-полимет.(Майкаин-В)	47	0,24	0,28	0,46	0,39	41,10	40,94
3595	Колчед.-барит-полимет.(Майкаин-В)	47	0,27	0,24	1,08	0,98	46,80	47,09
3031	Скарновая Cu–Mo (Саяк-3)	48	2,61	2,57	15,69	15,74	2,78	2,88

В процессе решения поставленной задачи были применены следующие новые технические решения, обеспечивающие высокую чувствительность РФА к содержанию рения:

1. Созданы оптимальные условия для возбуждения линий L-серии рения:

а) применена мощная рентгеновская трубка;

б) применена промежуточная мишень из рублидия.

2. РФА базируется на использовании линии $ReL\beta_1$, так как анализ вторичных аппаратурных спектров, полученных на спектрометре РЛП-21Т (вариант «РФА на Re»), показал:

а) на линию $ReLa_1$ точно накладывается линия $ZnKa_1$;

б) на линию $ReL\gamma_1$ накладывается пик линии $AsK\beta$.

3. Программное обеспечение РЛП-21Т обеспечивает уверенное выделение пика линии $ReL\beta_1$ на фоне мешающих излучений линий WLa_2 , $HgLa_1$, $PbLs$ и $GeKa$, при этом в обработку спектров включены все 19 линий L – серий Pb, W, Ta, а также 5 линий K – серий элементов с $Z = 29-35$, учет на результаты РРА на рений линий «двойных наложений», линий «пиков вылетов».

4. Введен режим поддержания на постоянном и высоком (90000имп/с) уровне загрузки спектрометрического тракта РЛП-21Т [8].

Заключение

1. В результате совокупности научных, методических, математических и аппаратурных исследований разработаны методики прямого определения рентгенофлуориметрическим методом содержания всех основных и сопутствующих промышленных элементов в рудах месторождения Жезказган, включая Re, Ag, Cd, Cu, Pb, Zn, S,

и Si, а также других сопутствующих элементов (в том числе, Ge), включая элементы-загрязнители окружающей среды. Методики реализованы на самых современных лабораторных EDXRF спектрометрах РЛП-21 и РЛП-21Т.

2. С внедрением новых методик и лабораторных спектрометров в ЭСГФС стал реальностью переход при анализе на Re, S, Si от объединенных проб, как это делалось до этого, к секционным пробам (по Ag и Cd это уже реализовано). Тем самым начался процесс формирования баз данных, с помощью которых станет возможным более детальное изучение закономерностей распределения этих элементов в рудах месторождения Жезказган.

3. Мониторинг элементного и валового состава руд и концентратов на спектрометрах РЛП-21 и РЛП-21Т многократно превышает возможности химического анализа, который в эпоху выхода из экономического кризиса для многих горных предприятий становится не по карману.

4. Данные РФА позволяют рассчитывать на получение дополнительной прибыли при экспортных операциях с рудой и концентратом в виде доплат за попутные металлы.

5. Высокие цена и спрос на германий являются хорошими стимулами для производства германия в Казахстане. Дело за оценочно-поисковыми исследованиями. Аналитическая база для таких исследований создана.

6. Аппаратурный аспект проблемы геологического и экологического мониторинга решен не выходя за рамки программы Республики Казахстан по импортозамещению.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований МОН РК. Грант 1034 ФИ.

Список литературы

1. Ефименко С.А. Применение ядерно-геофизических технологий опробования руд в ТОО «Корпорация Казахмыс» // Горный журнал. – 2009. – № 1. – С. 8–12.
2. Ефименко С.А. Рентгенорадиометрический лабораторный прибор РЛП-21 / С.А. Ефименко, А.Н. Лезин // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 1. – С. 180–181.
3. Ефименко С.А. Ядерно-геофизические методы исследования руд месторождений ТОО «Корпорация Казахмыс» // Н.34 Научно-техническое обеспечение горного производства: Труды Института горного дела им. Д.А. Кунаева: Том 76. – 2008. – С. 196–203.
4. Опробование медных руд месторождений Казахстана рентгенорадиометрическим методом / С.А. Ефименко, В.С. Портнов, А.Ж. Турсунбаева, А.Д. Маусымбаева // Журнал СФУ. Сер. Техн. и технол. – 2009. – Т. 2, Вып. 4. – С. 345–358.
5. Ефименко С.А., Портнов В.С. Ядерно-физические технологии опробования медных и полиметаллических руд месторождений Казахстана. – Караганда: Издательско-полиграфический Центр Казахстанско-Российский университет. – 2010. – С. 550.
6. Младенцев Г.Д. Закономерности распределения свинца и цинка на Жезказганском месторождении // Геология рудных месторождений. – 1976. – № 1. – С. 57–63.
7. Портнов В.С., Ефименко С.А., Турсунбаева А.Ж. Ядерно-геофизическое опробование руд в ТОО «Корпорация Казахмыс» // Научно-техническое обеспечение горного производства: Труды Института горного дела им. Д.А. Кунаева: Том 78. – 2009. – С. 80–86.
8. Сейфуллин С.Ш. Копяткевич Л.В., Асанов М.А. Размещение свинцово-цинковой минерализации в залежах Жезказганского месторождения // Алм.: Изв. АНКазССР, сер. Геол. – 1976. – № 5. – С. 27–31.

References

1. Efimenko S.A. Primenenie jaderno-geofizicheskikh tehnologij oprobovaniya rud v TOO «Korporacija Kazahmys» – Gornyj zhurnal 2009. no. 1. pp. 8–12.
2. Efimenko S.A. rentgenoradiometricheskij laboratornyj pribor RLP – 21. Efimenko S.A., Lezin A.N. – Pribory i tehnika jeksperimenta 2009. no. 1. pp. 180–181.
3. Efimenko S.A. Jaderno-geofizicheskie metody issledovaniya rud mestorozhdenij TOO «Korporacija Kazahmys». N.34 Nauchno-tehnicheskoe obespechenie gornogo proizvodstva: Trudy Instituta gornogo dela im. D.A. Kunaeva: Tom 76. 2008. pp. 196–203.
4. Efimenko S.A., Portnov V.S., Tursunbaeva A.Zh., Mausymbaeva A.D. Oprobovanie mednyh rud mestorozhdenij Kazahstana rentgenoradiometricheskim metodom. Krasnojarsk: Zhurnal SFU. Ser. Tehn. i tehnol. 2009. T. 2. Vyp. 4. pp. 345–358.
5. Efimenko S.A., Portnov V.S. Jaderno-fizicheskie tehnologii oprobovaniya mednyh i polimetallicheskikh rud mestorozhdenij Kazahstana. – Karaganda. Izdatel'sko-poligraficheskij Centr Kazahstansko-Rossijskij universitet. 2010. pp. 550.
6. Mladencev G.D. Zakonomernosti raspredelenija svinca i cinka na Zhezkazganskom mestorozhdenii. Geologija rudnyh mestorozhdenij, 1976 no. 1 pp. 57–63.
7. Portnov V.S., Efimenko S.A., Tursunbaeva A.Zh. Jaderno-geofizicheskoe oprobovanie rud v TOO «Korporacija Kazahmys». Nauchno-tehnicheskoe obespechenie gornogo proizvodstva: Trudy Instituta gornogo dela im. D.A. Kunaeva: Tom 78. 2009. pp. 80–86.
8. Sejfullin S.Sh. Kopjatkevich L.V., Asanov M.A. Razmewenie svincovo-cinkovoj mineralizacii v zalezah Zhezkazganskogo mestorozhdenija. Alm.: Izv. ANKazSSR, ser. Geol., 1976 no. 5 pp. 27–31.

Рецензент –

Данияров Н.А., д.т.н., зам. директора по научной работе ДГП «КазНИИ БГП», г. Караганда.

Работа поступила в редакцию 30.03.2012.