

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА И ОПРОБОВАНИЯ РУД МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

А. Б. Абдыкенов, С. А. Ефименко, Н. Е. Сыздыков

ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Жезказган, Казахстан, serg_yef@mail.ru

Флагман цветной металлургии Казахстана ТОО «Корпорация Казахмыс» (Kazakhmys LLC), входящий в первую десятку крупнейших медных компаний мира (4 филиала, 12 рудников подземной разработки, 5 рудников открытой разработки, 9 обогатительных фабрик, 2 медеплавильных завода, 1 цинковый завод), разрабатывает целую группу медно-полиметаллических месторождений Казахстана.

Руды разрабатываемых месторождений отличаются очень сложным элементным составом: на месторождении медистых песчаников Жезказган запасы утверждены по Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, S; на золото-медно-порфировом месторождении Нурказган – по Cu, Au, Ag, Mo, Se, S; на колчеданно-медно-свинцово-цинковых месторождениях Кусмурын и Акбастау – по Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Se, Te, Mo, S и Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Se, S, Mo, Te; на золото-колчеданно-медно-свинцово-цинковом месторождении Абыз – по Pb, Zn, Cu, Ag, S, Se, Te, Cd, In, Hg; на Саякской группа медно-скарновых месторождений – по Cu, Mo, Fe, Ag, Bi, Te, Se, As; на медно-порфировом месторождении Шатырколь – по Cu, Mo, Ag, Pb, Te, Se. Столь же сложный вещественный состав руд на интенсивно разведываемых месторождениях Актогай и Бошекуль.

Переход к стратегии комплексной переработки руд потребовал коренного технического переоснащения аналитических лабораторий предприятий корпорации. Быстро и относительно дешево переоснащение можно было обеспечить с помощью энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных (EDXRF) спектрометров.

Однако, одновременное высокоточное (по III категории точности по ОСТ 41-08-205-04) определение валовых содержаний элементов в диапазоне от первых ppm до первых десятков процентов в истертых пробах полиметаллических руд месторождений корпорации с помощью EDXRF спектрометров, представляет собой чрезвычайно сложную методическую задачу.

Целями настоящей работы являются: а) обеспечение аналитических лабораторий корпорации EDXRF спектрометрами, способными обеспечить ведение рентгенорадиометрического анализа проб руд (РРАПР) рентгенорадиометрическим методом по III категории точности; б) оснащение горных предприятий корпорации переносными EDXRF спектрометрами, способными обеспечить высокую точность и представительность рентгенорадиометрического опробования руд (РРОР) в условиях естественного залегания и в отбитой горной массе.

Делая выбор, мы руководствовались двумя критериями: а) ориентироваться прежде всего на казахстанских производителей (Программа импортозамещения Республики Казахстан); б) способность производителя обеспечить оперативное сервисное сопровождение своей аппаратуры. В результате, мы остановили свой выбор на спектрометрах: РЛП-21 (лабораторный) и РПП-12 (полевой) ТОО «Физик» (г. Алма-Ата).

Лабораторный EDXRF спектрометр РЛП-21 состоит из датчика, спектрометрического устройства (СУ), персонального компьютера и принтера. В датчике размещаются: СУ, блок возбуждения (4–6 изотопных источников америций-241), промежуточная мишень (Cs или Ва), блок управления, Si-Li полупроводниковый детектор (ППД) площадью 100 мм², механизм перемещения турели с пробами, сосуд Дьюара. РЛП-21 обеспечивает проведение РРАПР на 34 элемента (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, As, Ва, К, Са, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, In, Sn, Sb, Та, Bi, W, U, Th). Последняя модификация РЛП-21 – спектрометр РЛП-21Т. Он конструктивно отличается от РЛП-21: вместо радионуклидов Am-241 используется портативный рентгеновский моноблок; ППД (PIN детектор площадью 5?20 мм² и толщиной 300?500 микрон) с термоэлектрическим охлаждением; исполнение спектрометра – настольное, кюветы

металлические, цельнотянутые, диаметром 25 мм. РЛП-21Т позволяет реализовать РРАП на легкие элементы (S, Si, Al) без использования вакуумной камеры или инертного газа. Анализ легких и остальных элементов разнесен по времени. В режиме «полиметаллы» определяются валовые концентрации 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 «легкие» – 22 элемента (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.

Переносной полевой EDXRF спектрометр РПП-12 предназначен для проведения высокоточного многоэлементного РРОР в естественном залегании (стенки горных выработок, уступы карьеров, естественные обнажения и т.д.), в отбитой горной массе и крупнодробленых пробах (руда в навале, штуфы, керн, пробы бурового шлама), а также для экспресс-анализа порошковых проб руд и горных пород в условиях полевых лабораторий на 4 элемента (с радионуклидом Pu-238 это Cu, Zn, Pb, Fe или Mn, Fe, Cu, Zn). РПП – 12 состоит из датчика, устройства регистрации и обработки (УРО) и комплекта подъёмных штанг. В датчике размещаются источники ионизирующего излучения (1?2 радионуклида Pu-238), пропорциональный детектор излучений СИ-13Р, предварительный усилитель, один аккумулятор. УРО включает: микропроцессор DS5002FP, программируемую логическую интегральную схему (ПЛИС) типа FPGA, анализатор импульсов на 1024 канала преобразований, буфер памяти–1000 спектров, жидкокристаллический индикатор (ТЖК), клавиатуру. Время измерения на одной точке наблюдения –10?60 сек. Штанги обеспечивают подъём датчика на высоту до 8м.

Нахождение интенсивностей линий рентгеновских флуоресценций определяемых элементов в спектрометрах РЛП-21 и РПП-12 осуществляется с помощью минимизации функции среднеквадратического отклонения вида:

$$\chi^2(p) = \frac{1}{n-m} \sum_i \frac{1}{Y(i)} [Y(i) - F(i, p)]^2,$$

где p – вектор искомых параметров, n – число обрабатываемых каналов, m – число искомых параметров, i – текущий номер канала, $Y(i)$ – интенсивность в i -ом канале, $F(i, p)$ – искомый функционал.

Для полного расчета содержаний определяемых элементов используется математическая модель, учитывающая: а) эффекты селективного поглощения и подвозбуждения линиями определяемых элементов, б) эффекты подвозбуждения рассеянным излучением, в) наличие в возбуждающем спектре двух интенсивных линий и многое другое. Для учета изменения геометрических условий измерений, а также массового коэффициента ослабления неопределяемыми элементами используется рассеянное излучение бариевой или цезиевой мишени (основной источник ионизирующего излучения – америций-241) в РЛП-21 и рассеянного излучения радионуклида плутоний-238 в РПП-12.

Математические средства, заложенные в программных продуктах спектрометра РЛП-21, обеспечивают последнему следующие преимущества над EDXRF спектрометрами данного класса:

1. Универсальная методика, обеспечивающая проведение РРАПР по принципу «объекты анализа разные – градуировка одна». Учет матричного эффекта обеспечивается с помощью метода фундаментальных коэффициентов, который предполагает введение поправок на влияние только прямо или косвенно определяемых в процессе РРАПР элементов.

2. Высокоэффективный идентификатор аналитических линий элементов (идентификация линий идет по 14 параметрам), поэтому РЛП-21 без проблем справляется с тестом на ГСО-3596, содержащем As и Pb, линии которых $AsK\alpha$ и $PbL\alpha$ имеют одинаковую энергию (10.5 кэВ): аттестованные содержания – $C_{As} = 1.21 \%$; $C_{Pb} = 0.56 \%$; фактические (по РРАПР) – $C_{As} = 1.21 \%$; $C_{Pb} = 0.57 \%$. Тест на ГСО-3597 ($C_{As} = 3.96 \%$; $C_{Pb} = 0 \%$) также положителен: «ложной» аномалии свинца от мышьяка нет: $C_{As} = 3.92 \%$; $C_{Pb} = 0.009 \%$.

4. III категория точности ПРАПР по ОСТ 41-08-205-04 для: Ag (достигнута в 19 ГСО); Zn (в 17); Pb (в 16); Cu и Fe (в 13); Cd (в 11); Ba (в 10); Sr (в 7); Se (в 6); Mn (в 5); As, In и Mo (в 4); Ni и Sb (в 3); Bi, Ga, Y, Rb, Nb, Th, U (в 1). Спектрометр обеспечивает IV категорию ПРАПР на Ag в ГСО 4822 ДВГ (0.40 ppm) и ГСО 8076 (0.67 ppm).

5. Низкие пределы обнаружения элементов (рассчитаны по критерию 3σ): Ag 1.2 ppm (ГСО-3029; $C_{Ag} = 2.1$ ppm), Cd – 1.35 ppm (ГСО-4822 ДВГ; $C_{Cd} = 5.0$ ppm); Zn 0.0058 % (ГСО-2887; $C_{Zn} = 0.011$ %), Pb 0.0084 % (ГСО-2887; $C_{Pb} = 0.037$ %). РЛП-21 отлично работает на рудах месторождения Нурказган, содержащих в среднем 2.8 ppm Ag.

Отличительные особенности РПП-12 по сравнению с EDXRF спектрометрами данного класса:

1. Это единственный переносной спектрометр, позволяющий опробовать забои и уступы высотой до 7–8 м по вертикальным сечениям без применения специальной техники (самоходные полки, лестницы и прочее).

2. Заметно большая площадь засветки опробуемого объекта по сравнению со спектрометрами «пистолетного» типа с PIN детекторами (15×30 см² против 2×3 см²) и, как следствие, более высокие показатели точности и представительности измерений.

3. Полное решение проблемы взаимного влияния элементов с соседними атомными номерами (Cu и Zn, например) и эффективный учет матричного эффекта по упрощенному варианту способа фундаментальных коэффициентов (на шлакоотвале Балхашского медьзавода РПП-12 уверенно определял 0.25–1.0 % Cu на фоне очень «тяжелой» матрицы: Pb ≤ 20.0 %, Zn ≤ 15.0 %, Fe ≤ 45 %), несмотря на использование пропорционального детектора излучений.

4. Возможность использования в качестве лабораторного спектрометра.

5. Гораздо больший срок службы пропорционального детектора (вместо 1800В на счетчик подается только 1200В).

6. Высокая «живучесть» спектрометра (перезагрузка программного обеспечения в течение нескольких минут), что важно при работе на удаленных рудниках.

7. Наличие опции «блокировка работы прибора» в случае, если предварительная обязательная градуировка прошла не штатно.

В настоящее время на горных и обогатительных предприятиях корпорации задействовано: 7 спектрометров РЛП-21, 8 РЛП-21Т и 1 РЛП-21ТЖ. Общее количество переносных спектрометров РПП – 12, задействованных в производстве, составляет 34.

Выводы

1. С внедрением спектрометров РЛП-21 и РЛП-21Т возможности геологического мониторинга валового и элементного состава медно-полиметаллических руд, а также в промпродуктах обогатительных фабрик существенно возросли. В частности, установлены промышленные содержания Sr и Ta на месторождении Таскура, Mo на месторождениях Кусмурын и Акбастау; исправлены «ложные» аномалии Cu (влияние Mn на результаты химического анализа на Cu) на месторождении Нурказган.

2. Проведение РРО забоев с РПП-12 позволило: выносить на все геологические разрезы содержания Cu, Pb и Zn; оперативно выявлять пятна Pb и Zn во всех забоях, вскрывающих залежи медных руд, с последующей корректировкой процесса откатки руды к рудоспускам (скрыть наличие пятен Pb и Zn невозможно из-за распечатки результатов); оперативно получать в распечатанном виде данные о содержаниях Cu, Pb и Zn в каждой точке наблюдения, по каждому метровому интервалу опробования, по каждому забою.

3. В результате совокупности методических и аппаратных разработок, организационных решений удалось обеспечить ядерно-геофизическим технологиям опробования и анализа руд статус фактически основного инструмента геологического мониторинга разведочных и добычных работ на подземных рудниках огромного горного предприятия – ПО «Жезказганцветмет» и, тем самым, завершить коренную модернизацию системы геологического обслуживания горных работ.