

## ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

- Ш. Гэрбиш

Центр ядерных исследований Монгольского госуниверситета  
Улаанбаатар, почтовое отделение 46, ящик 151

Последние достижения науки, техники и технологии привели к бурному развитию различных физических аналитических методов анализа. Среди них особенно выделяется ядерно-физические методы (ЯФМ). ЯФМ анализа привлекают своей экспрессностью, бесструктурностью и точностью в связи с чем их всё чаще используют в медицине, промышленности, геологии, криминалистике и др.

В Лаборатории ядерных исследований Монгольского государственного университета в 1976-1981 годах проведен ряд методических исследований по разработке ядерно-физического и рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) основных и сопутствующих элементов в медно-молибденовых рудах и концентратах на основании договора научно-технического сотрудничества между Монголо-Советским горно-обогатительным комбинатом "ЭРДЭНЭТ" и Монгольским государственным университетом.

### 1. Методика определения основных и сопутствующих элементов в Cu-Mo рудах и концентратах методом РФА

В связи с производственной технологической необходимостью была разработана экспрессная методика одновременного определения основных элементов медно-молибденовой руды, проведен анализ около 500 проб ГОКа в 1977-78 годах. Для определения Cu, Mo в рудах разработана и использована методика внешнего стандарта. Кроме основных элементов, в медно-молибденовых рудах присутствуют сопутствующие элементы Fe, As, Zr, Sr и Rb. При определении этих элементов был использован метод внутреннего стандарта, разработанный нами [1].

Зависимость относительной удельной интенсивности от атомного номера Z для источника Cd-109 показана на рисунке 1 и в таблице 1. Измерение проводилось на спектрометре с Si(Li) детектором с помощью кольцевого Cd-109 радиоизотопного источника с активностью 10-15 мКи. Корреляционное сравнение результатов РФА и химического метода анализа показано на рисунке 2.

## 2. Экспрессная методика определения содержания серебра в концентратах меди

В большинство случаев определение содержания серебра в геологических пробах осуществляется в основном в пробирно-аналитических лабораториях. Однако из-за большой трудоёмкости метод пробирного анализа постепенно вытесняется ЯФ аналитическими методами. Нами проведены исследования по разработке экспрессной методики определения содержания серебра в медных концентратах с помощью радиоизотопного РФА [1,3].

С целью получения флуоресцентного излучения серебра нами использованы радиоизотопный кольцевой источник Am-241 с активностью 30 мКи. Метод основан на измерении интенсивности флуоресцентного характеристического излучения  $K\alpha$  (22.2 кэВ) Ag, под действием гамма излучения с энергией 59.6 кэВ от Am-241 источника. Рентгенофлуоресцентный спектр медного концентрата, измеренный с помощью спектрометра с Si(Li)-детектором показан на рисунке 3.

Для анализа использована толстая проба из порошка медного концентрата, подготовленная методом насыпки в специально сконструированной кольцевой чашечке с тонким майларовым дном толщиной 10 мкм. Спектры флуоресцентного излучения образца медного концентрата сняты на спектрометре с Si(Li) детектором за 1000-2000 секунд. Данная методика позволяет одновременно определять присутствующие элементы, такие как Cu, Fe, Mo, As, Sb и Pb в медном концентрате. Интенсивность  $K\alpha$  (22.2 кэВ) линии Ag определена величиной площади пика, вычисленной комбинированным методом Стерлинского-Квитнера. Площадь пика характеристического излучения  $K\alpha$  (22.2 кэВ) Ag выделена на спектре в 5-6 раз больше, чем  $3\sqrt{N_b}$  во всех образцах, так что можно провести количественное определение серебра с уверенностью 99.7 %. По критерию  $3\sqrt{N_b}$  предел детектирования с помощью этой методики составляет 10 г/т и время анализа одного образца составляет 10-15 минут. Методика опробована для определения содержания серебра в более 100 образцах концентрата меди горно-обогатительного комбината "ЭРДЭНЭТ", отгруженных за ноябрь-декабрь 1980 года.

## 3. Методика экспрессного определения меди и молибдена в концентратах с использованием НАА на быстрых нейтронах

Образцы меди и молибденового концентрата облучались вместе со стандартами на пучке быстрых нейтронов с энергией 14 МэВ и потоком  $5 \times 10^7$  н/кв. см. с. от нейтронного генератора НГ-200 [2,4]. Нейтронно-ядерные характеристики некоторых элементов для быстрых нейтронов даны в таблице 2.

Время облучения выбиралось в 2 и 3 раза больше, чем период полураспада образующегося радиоизотопа определяемого элемента. После охлаждения, необходимого для устранения мешающих активностей, образцы измерялись 10-15 минут на гамма спектрометре с коаксиальным Ge(Li) детектором (ORTEC) и спектры обрабатывались по программе, написанной на языке ORACL на мини ЭВМ PDP-11/04. Гамма спектр медных (а) и молибденовых (б) концентратов, облученных быстрыми нейтронами, показан на рисунке 4. Содержание элементов высчитывалось по программе, написанной на микрокалькуляторе HP-65, а точность методики определения составляет 5%. Содержание меди в концентратах составило в среднем 32%, а молибдена-51%.

#### 4. Методика определения некоторых сопутствующих элементов в концентратах меди и молибдена с помощью НАА

Нами разработана методика определения Au, Sb, As в концентратах меди и Re, Se в концентратах молибдена [2,4,5,6]. Нейтронно-ядерные характеристики Au и Re для тепловых нейтронов даны в таблице 3. Облучение образцов концентратов меди и молибдена со стандартами велось на изотопном источнике нейтронов Cf-252 с выходом тепловых нейтронов  $5 \times 10^7$  нейтрон в секунду. Для определения Au, As, Sb в медном концентрате время облучения составило 10 дней. После трехдневной выдержки измерение активностей образцов проводилось на гамма спектрометре с коаксиальным Ge(Li) детектором с временем измерения-1800 секунд. Участки гамма спектров медного и молибденового концентратов показаны на рисунках 5 и 6. Гамма спектры обрабатывались с помощью мини ЭВМ PDP 11/04. Для определения золота, мышьяка и сурьмы использовались гамма линии 411.8 кэВ от Au-198 (64.8 ч.), 559.2 кэВ от As-76 (26.3 ч.), 564.0 кэВ от Sb-122 (66 ч.). Для определения Re, Se в концентратах молибдена использовались гамма линии 155.1 кэВ от Re-188 (16.7 ч.), 136.0 кэВ от Se-75 (2904 ч.). Измерение образцов концентрата проводилось на гамма спектрометре с тонким Ge(Li) детектором. Определено содержание золота 1-5 г/т в медном концентрате и рений- 550-600 г/т в молибденовом концентрате "ЭРДЭНЭТ", отгруженного за ноябрь-декабрь 1980 года. Чувствительность метода составляла для золота 0.5 г/т и для рений 10 г/т. Результаты определения содержания элементов медной руды, отвального хвоста, основных и сопутствующих элементов медного и молибденового концентратов по ЯФМ даны в таблице 4 и 5.

В результате ЯФМ анализа установлен что медный концентрат-как товарный продукт, содержит такие полезные элементы, как серебро-62 г/т, золото 1-5 г/т, а молибденовый концентрат-рений 550-600 г/т и вредные элементы для окружающей среды As, Sb, Pb и др.[1,6,7 8].

Предложено применение техники ЭД-РФА и НАА с радиоизотопным нейтронным источником Cf-252 для лабораторного и экспрессного анализа ГОКа для комплексного анализа руды, отвального хвоста и концентратов.

Показано также возможность применения в технологических процессах обогащения ГОКа "ЭРДЭНЭТ" автоматизированной системы МЕР Амдел (Австралия), основанной на ЭД-РФА технике. РФА спектр, полученный на МЕР, медно-молибденовой руды ГОКа "ЭРДЭНЭТ" за минуту измерения показан на Рис. 7.

### Литература

1. Ш Гэрбиш, Н. Содном  
Методика энергодисперсивного РФА для определения основных и сопутствующих элементов медно-молибденовых руд.  
Научные сообщения Монгольского государственного университета 1(54), 1978, Улаанбаатар, стр. 3-25.
2. Б. Отгоолой и др.  
Нейтронно-активационный анализ вольфрамитов и медно-молибденовых концентратов с использованием надтепловых нейтронов. Препринт ОИЯИ, 18-81-819, 1981 г. Дубна.
3. Ш. Гэрбиш, Н. Содном  
Методика определения серебра в медном концентрате  
Изобретение, №224, 1981.
4. Ш. Гэрбиш  
Исследование и разработка ядерно-физических методов элементного анализа углей и природных минералов Монголии. Автореферат и диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Дубна, 1989 г.
5. Ш. Гэрбиш, Ш. Ганчимэг  
Многоэлементный анализ продуктов горно-обогажительного предприятия "ЭРДЭНЭТ"  
Изобретение, №611, 1991.
6. Ш. Гэрбиш и др.  
Многоэлементный гамма-активационный анализ медно-молибденовых руд и продуктов их переработки на микротроне.  
Препринт ОИЯИ, Р6-91-193, 1991, г. Дубна, стр. 2-10.
7. Sh. Gerbish et.al.  
Multielemental Photon Activation Analysis of Copper-Molybdenum Ores and products of processing using a microtron bremsstrahlung. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles vol.168, No 2, 1993, pp.503-511.
8. Ш. Гэрбиш и др.  
Ядерно-физические методы определения основных и сопутствующих элементов медно-молибденовых руд и концентратов. В книге: Геологи, эрдэс түүхий эдийн шинжилгээ судалгаа. Улаанбаатар, 1997, х.49.

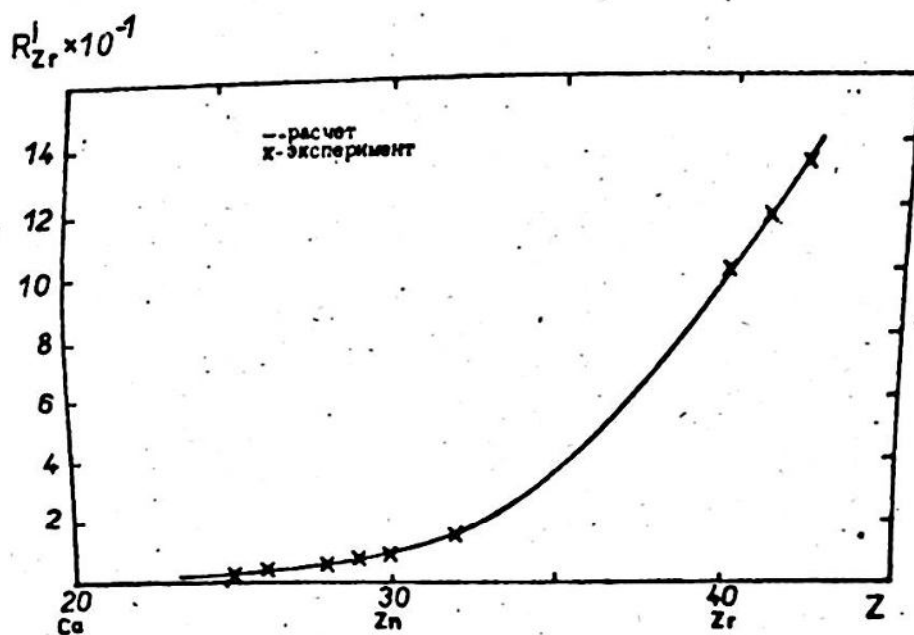


Рис. 1. Зависимость относительной удельной интенсивности от атомного номера  $Z$  для источника  $^{109}\text{Cd}$ .

Таблица 1.

Расчетные и экспериментальные значения

$Z$	Элемент	$R_{Zr}^j$ теор.	$R_{Zr}^j$ эксперим.	$R_{Zr}^j$ эксперим. $R_{Zr}^j$ теор.
23	V	0,0058	0,00695 (3)	+ 2,6
25	Mn	0,0144	0,0136 (3)	- 5,6
26	Fe	0,0219	0,0220 (2)	+ 0,5
28	Ni	0,0469	0,0469 (10)	0,0
29	Cu	0,0664	0,0685 (10)	+ 3,2
30	Zn	0,0894	0,0863 (10)	- 3,5
32	Ge	0,159	0,142 (20)	- 10,7
40	Zr	1,0	1,0	-
41	Nb	1,185	1,207 (7)	+ 1,9
42	Mo	1,395	1,36 (3)	- 1,5

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

Рис. 2. Сравнение результатов рентгено-флуоресцентного и химического методов анализа.

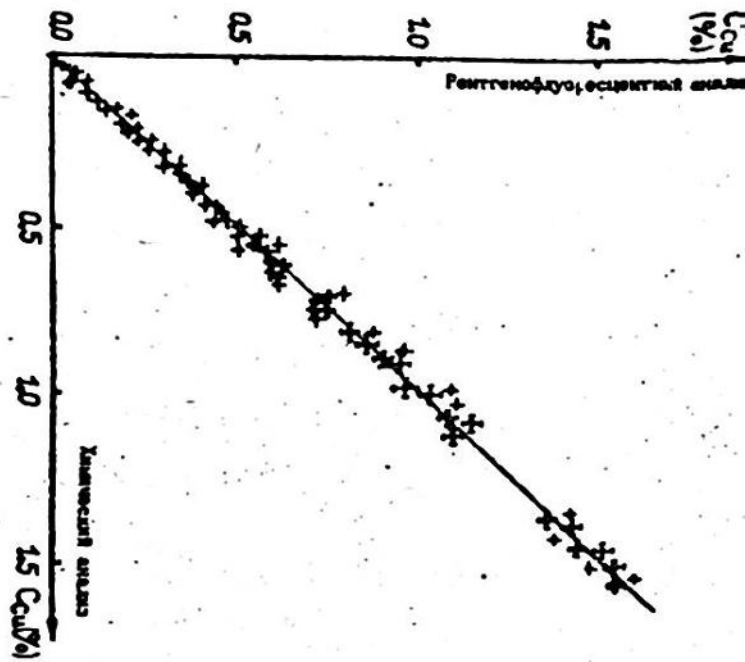


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр мощного конден-  
рага, измеренный с помощью спектрометра с  $Si(Li)$ -  
детектором. (Кольцевой источник  $^{241}Am$  активностью  
 $1,11 \cdot 10^9$  Бк) Время измерения - 1000 с. Концентрация  
серебра 62 г/т.

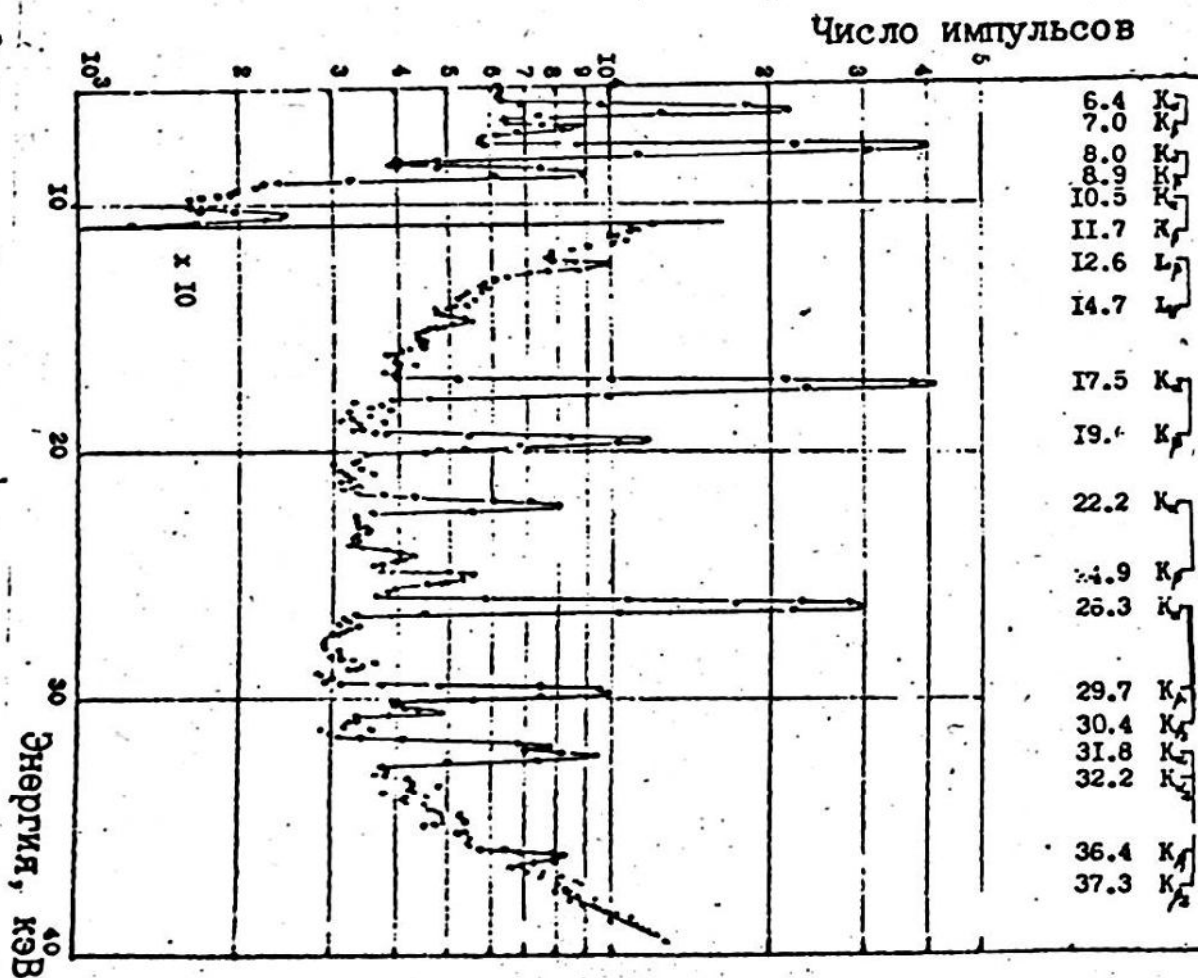


Таблица 2.

Нейтронно-ядерные характеристики					
анализируемые элементы	используемая реакция	сечение реакции, барн	период полураспада, мин.	аналитическая $\gamma$ -линия, кэВ и выходы, (%)	
Cu	$^{63}\text{Cu}(n,2n)^{62}\text{Cu}$	0,50	9,73	511(19,6)	
Mo	$^{92}\text{Mo}(n,2n)^{91}\text{Mo}$	0,10	15,6	511(94) 2631,3(14,6)	
Si	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	0,20	2,31	1779,8(100)	
Al	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	0,07	9,48	834,8(72) 1014,4(28)	
Fe	$^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$	0,10	2,574 ч	846,6(99) 1811,2(30)	

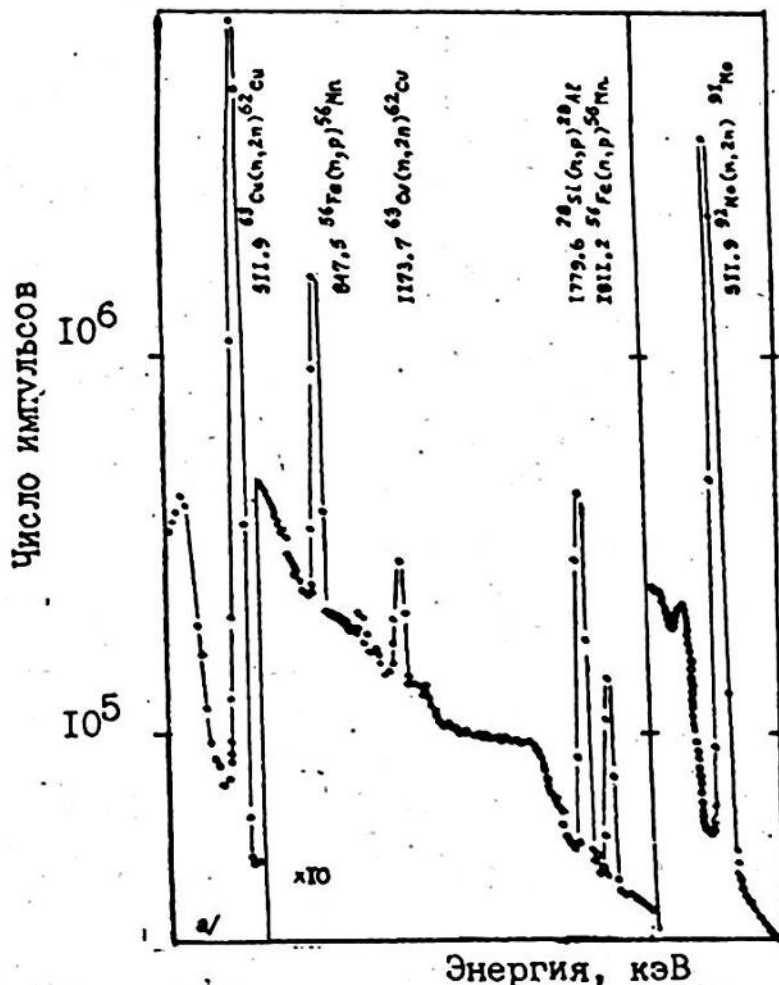


Рис 4. Гамма-спектр медных (а) и молибденовых (б) концентратов, облученных быстрыми нейтронами.  $t_{\text{обл.}} = 10$  мин.  $t_{\text{охл.}} = 2$  мин.  $t_{\text{изм.}} = 5$  мин. Масса пробы 5 г. Ge(Li)-детектор (70 см<sup>3</sup>).

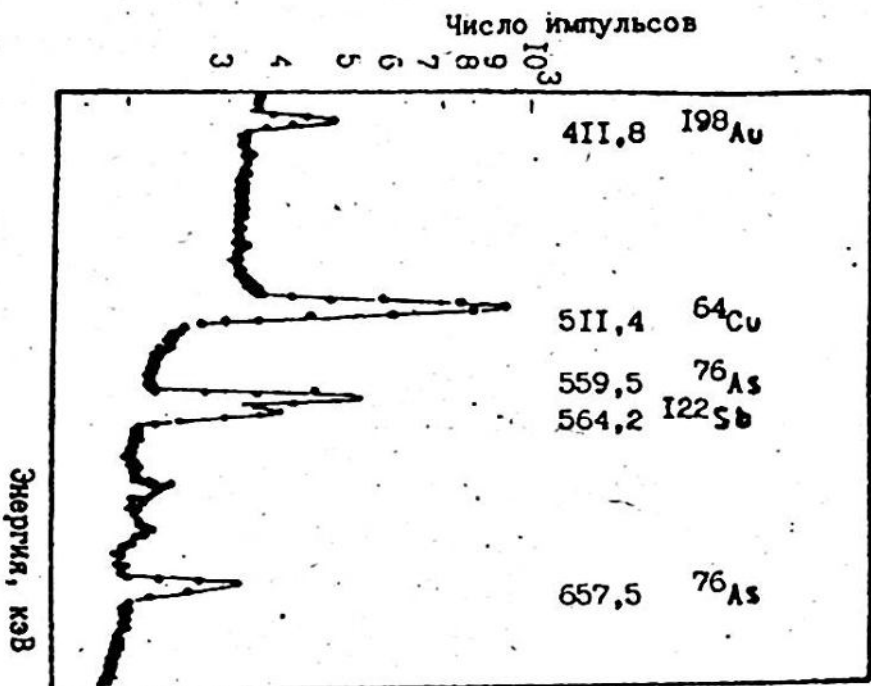


Рис. 5. Участок гамма-спектра мощного концентрата. Для облучения использована установка с радиоизотопным источником  $^{252}\text{Cf}$ .  $t_{\text{обл.}} = 240$  ч,  $t_{\text{охл.}} = 72$  ч,  $t_{\text{изм.}} = 15$  мин. Коаксиальный Ge(Li)-детектор.

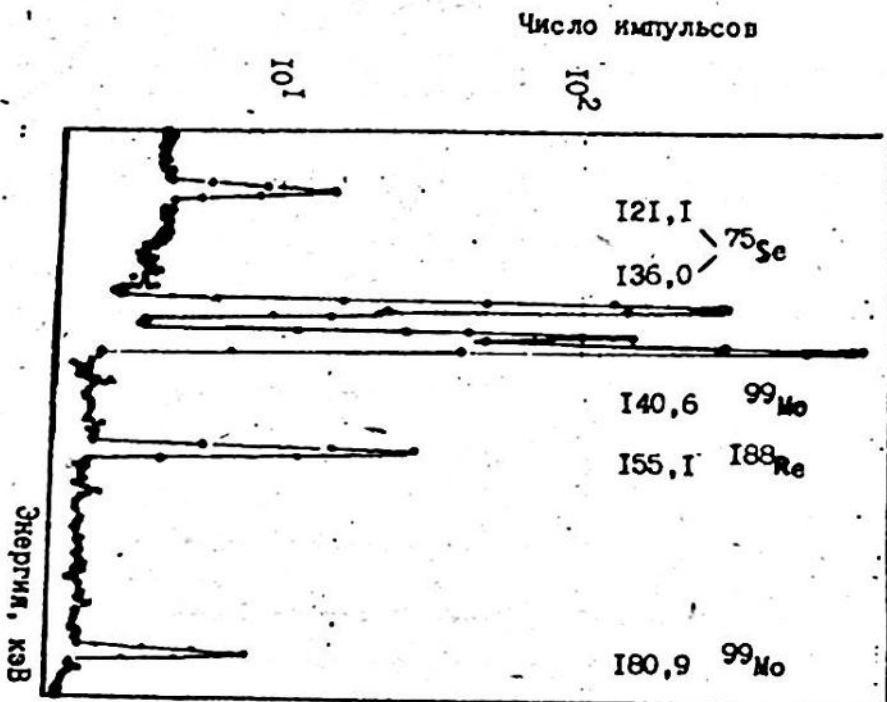


Рис. 6. Участок гамма-спектра молибденового концентрата. Для облучения использована установка с радиоизотопным источником  $^{252}\text{Cf}$ .  $t_{\text{обл.}} = 72$  ч,  $t_{\text{охл.}} = 5$  ч,  $t_{\text{изм.}} = 15$  мин. Тонкий Ge(Li)-детектор.



Таблица 3.

## Нейтронно-ядерные характеристики Au и Re.

Элементы; стабильные изотопы; распространённость, %	Реакция; сечения и резонансные интегралы, барн	Радиоизотопы; периоды полураспада; аналитические $\gamma$ -кванты и их интенсивности
Au $^{197}\text{Au}$ (100)	(n, $\gamma$ ) 98,8 (1551)	$^{198}\text{Au}$ 64,72 ч. 411,8 (95)
Re $^{185}\text{Re}$ (37,07)	(n, $\gamma$ ) 112 (1718)	$^{186}\text{Re}$ 88,94 ч. 137,0 (17)
$^{187}\text{Re}$ (62,93)	(n, $\gamma$ ) 1,6 (297)	$^{188}\text{Re}$ 16,7 ч. 155,1 (15)

Таблица 4.

## Результаты протон флуоресцентного анализа основных и сопутствующих элементов медно-молибденовых концентратов ГОКа "ЭРДЭНЭТ"

элементы	концентраты (1996), содержание процентах		
	Mo	Cu	Cu
Mg	0.049(3)	0.28(4)	0.42(5)
Al	0.32 (2)	1.03(4)	2.32(6)
Si	0.70 (3)	2.40(5)	5.99(9)
P	0.59 (5)	0.08(2)	--
S	38.6 (3)	38.1 (4)	40.7(5)
Cl	--	0.033(3)	0.054(6)
K	0.24(3)	0.41 (2)	0.93 (4)
Ca	0.18(3)	0.46 (2)	0.48 (3)
Sc	0.011(2)	--	0.012(1)
Ti	--	0.096(2)	0.19 (2)
Fe	0.46(2)	23.3 (3)	23.0 (3)
Co	0.010(7)	--	--
Cu	0.33 (1)	29.0 (3)	31.0 (3)
Zn	0.012 (4)	0.43(3)	0.67 (4)
As	<0.03	0.44 (1)	0.45 (1)
Rb	<0.02	--	--
Sr	0.07 (1)	<0.01	0.015(7)
Zr	--	<0.01	0.016(9)
Mo	49.1 (7)	0.13 (3)	0.04 (2)
Pb	0.015(1)	0.078(9)	0.083(7)

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

Таблица 5.

Результаты определения ЯФМ анализа медно-молибденовых руд, отвального хвоста, медного и молибденового концентратов ГОКа "ЭРДЭНЭТ"

Элементы	содержание в процентах			
	Медно-молибден. руда	Отвальный хвост	Медный концентрат	Молибденовой концентрат
Cu	0.82 (3)	0.128 (8)	31.87 (36)	1.29 (6)
Mo	0.019 (2)	0.0083 (9)	0.13 (2)	51.50 (15)
Fe	3.03 (2)	3.00 (8)	19.6 (3)	2.37 (5)
As	0.0215(15)	0.0048 (1)	0.28 (5)	0.038 (6)
Sb	0.0025(5)	0.00070 (11)	0.037 (7)	0.0028(4)
Na	1.14 (2)	1.36 (7)	--	--
Mg	0.46 (2)	0.41 (4)	0.016 (5)	--
Ca	0.20 (2)	0.20 (3)	--	--
Ti	0.25 (2)	0.26 (2)	--	--
Mn	0.012 (1)	0.009 (1)	--	--
Cr	0.0022 (2)	0.0018 (4)	--	--
Ni	0.0019 (3)	0.0021 (5)	0.0061(4)	--
Zn	0.011 (1)	0.0075 (11)	0.125 (12)	--
Co	0.0016 (3)	--	0.0081(6)	--
Pb	0.0089 (5)	0.0079 (5)	0.016 (2)	0.020(5)
Zr	0.014 (2)	0.0165 (15)	0.0042(9)	--
Rb	0.0081 (11)	0.0085 (15)	--	--
Ce	0.0053 (9)	0.0036 (5)	--	--
Nd	0.0016 (6)	0.0008 (2)	--	--
Ba	0.101 (14)	0.14 (3)	--	--
Sr	0.0214 (25)	0.021 (2)	--	--
Se	--	--	0.0085 (3)	--
Te	--	--	0.0010 (8)	--
W	0.0027 (9)	0.0009 (4)	--	--
Ge	--	--	0.0009(2)	--
Ag	--	--	0.0062(4)	--
Au	--	--	0.0001-0.0005	--
Re	--	--	--	0.0550-0.0600
Th	0.0004 (1)	0.00020(5)	--	--
U	0.0003 (1)	0.00010(5)	--	--

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

счета

30000

25000

20000

15000

10000

5000

0

FeK $\alpha$ FeK $\beta$ CuK $\alpha$ CuK $\beta$ MoK $\alpha$ MoK $\beta$ 

Комптон рассеивания

AgK $\alpha$ 

Комптон рассеивания

AgK $\beta$ 

энергия, кэВ

Рис. 17.

Рентгенофлуоресцентный спектр медномолибденовой руды Si(Li) – спектрометр (MEP Amdel, Australia).

Образец: Cu – Mo руда – 0,5% Mo; радиоизотопный источник Cd – 109 (20мКи); время измерения – 60 сек.