

OZNACZANIE MIEDZI NA OCIOSIE I W RDZENIACH WIERTNICZYCH METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

UKD 553.43:550.84:543.426:543.422.8(438.26—17 Lubin i Polkowice)

Racjonalna gospodarka złożem rud miedzi, eksploatowanym w rejonie Lubina i Polkowic, wymaga prowadzenia bieżącej kontroli eksploatacji. Służba geologiczna powinna być aktualnie zorientowana w rozmieszczeniu okruszczenia i jego zmianach, aby nie dopuścić do pozostawienia w złożu partii bilansowych, ani do wybierania partii nieokruszczonych, które obniżają średnią zawartość miedzi w wydobywym urobku. Warunku tego nie można spełnić przy obecnym sposobie rozpoznawania okruszczenia za pomocą próbek bruzdowych z powodu zbyt długiego czasu upływającego od pobrania próbki, do otrzymania wyniku analizy przez służbę geologiczną.

W związku z tym konieczne wydaje się opracowanie metody bezpośredniego oznaczania zawartości miedzi w rudzie w warunkach naturalnych, czyli w złożu. Badania nad tym zagadnieniem zostały podjęte w Instytucie Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w 1963 r. (2). Na ich podstawie stwierdzono, że najbardziej przydatna jest metoda radioizotopowej fluorescencji rentgenowskiej. Prace te kontynuowano w latach następnych; główny wysiłek skierowany był na eliminację wpływu zmiennej matrycy na wynik oznaczania miedzi w rudzie oraz na określenie dokładności analizy na próbkach litych (8, 9). Jednocześnie próbowano zastosować metodę analizy aktywacyjnej neutronami termicznymi z użyciem izotopowych źródeł neutronów do oznaczania zawartości miedzi w rudzie udostępnionej krótkimi otworami wierconymi z chodnika (np. otworami strzałowymi). W rezultacie prac teoretycznych i doświadczalnych stwierdzono jednak, że metoda ta w warunkach geologicznych polskich złóż miedzi nie daje wyników zadowalających (10).

Od 1967 r. dalsze badania nad zastosowaniem radioizotopowej rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej do oznaczania zawartości miedzi w warunkach dołowych prowadzone były w Zakładzie Doświadczalnym Kombinat Górniczo-Hutniczego Miedzi w Lubinie. Do badań stosowano zakupiony w Wielkiej Brytanii przenośny analizator fluorescencyjny firmy Hilger i Watts (1). Badania prowadzono kompleksowo, mierząc zawartość miedzi bezpośrednio na ociosie wyrobisk (pomiar dołowy), z którego jednocześnie pobierano próbki bruzdowe. Próbki elementarne badano również fluorescencyjnie w postaci sproszkowanej (pomiar laboratoryjny), porównując obydwa uzyskane wyniki z wynikami analizy chemicznej. Statystyczna analiza rezultatów pomiarów wykazała przydatność metody do określania granicy okruszczenia bilansowego i oznaczania procentowej zawartości miedzi w partiach okruszczonych z taką samą dokładnością, jaka osiąga się stosując opróbowanie klasyczne i analizę chemiczną (5, 7). Zarówno w przypadku pomiarów dołowych, jak i laboratoryjnych, przyrząd powinien zostać wycechowany przy użyciu próbek o znanej zawartości miedzi, pochodzących ze skał występujących w rejonie wykonywania badań. Wskazane jest również stosowanie odrębnych krzywych cechowania dla poszczególnych odmian litologicznych skał, w których występuje okruszczenie.

Jednocześnie prowadzono badania nad zastosowaniem metod fluorescencyjnej do oznaczania miedzi w litych rdzeniach wiertniczych. Stwierdzono dużą jej przydatność, przede wszystkim do prędkiego wyróżniania okruszczonych partii złoża.

PODSTAWY FIZYCZNE METODY

Rentgenowska analiza fluorescencyjna oparta jest na obserwacji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, wzbudzonego w analizowanym o-

środku, np. pierwotnym promieniowaniem X lub gamma. Promieniowanie pierwotne (o energii do 50 keV), przenikając przez próbkę, ulega w niej absorpcji przede wszystkim wskutek efektu fotoelektrycznego. W wyniku tego procesu, w zależności od energii wiązania elektronów w atomach pierwiastków próbki i od energii promieniowania pierwotnego, następuje wybijanie elektronów orbitalnych jako fotoelektronów, co powoduje przejście na opróżnione poziomy elektrony z poziomów wyższych i emisję nadmiaru energii potencjalnej elektronów w postaci fotonów wtórnych. Promieniowanie to ujawnia się jako linia w seriach K, L, M ... atomów budujących próbkę.

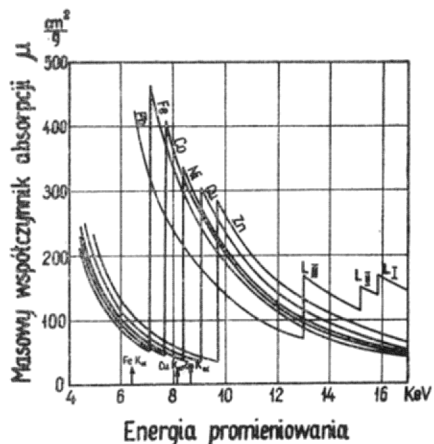
Analiza składu chemicznego badanej próbki polega na pomiarze energii poszczególnych linii promieniowania fluorescencyjnego (identyfikacja pierwiastków) i pomiarze natężenia linii (oznaczanie ilościowe).

Wydzielenie linii charakterystycznej oznaczanego pierwiastka w rejestrowanym promieniowaniu fluorescencyjnym oraz pomiar jej natężenia zazwyczaj nie wystarcza do ilościowego określenia koncentracji tego pierwiastka. Związane jest to z tzw. efektami matrycy, czyli z wpływem różnic chemicznej i fizycznej budowy w różnych miejscach badanej próbki. Efekty matrycy będą więc związane ze zmiennym składem chemicznym próbki, np. spowodowanym domieszkami innych minerałów w skale, zmianą litologii czy zmianą minerału pierwiastka oznaczanego oraz ze zmianą wielkości ziarn minerałów kruszczonych (albo stopnia rozdrobnienia próbki proszkowej). Wpływ zmienności tych parametrów można wyeliminować lub w znacznym stopniu ograniczyć przez zastosowanie innych pomiarów pomocniczych i odpowiednich metod interpretacyjnych (3). Ograniczenie się jedynie do pomiaru natężenia promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka w niekorzystnych wypadkach może prowadzić do znacznych rozbieżności i niekiedy wykonywana analiza daje wynik półilościowy.

Praktyczne wykorzystanie analityczne metody oparte jest zwykle na porównywaniu próbek analizowanych z serią próbek standardowych — wzorców o tej samej matrycy.

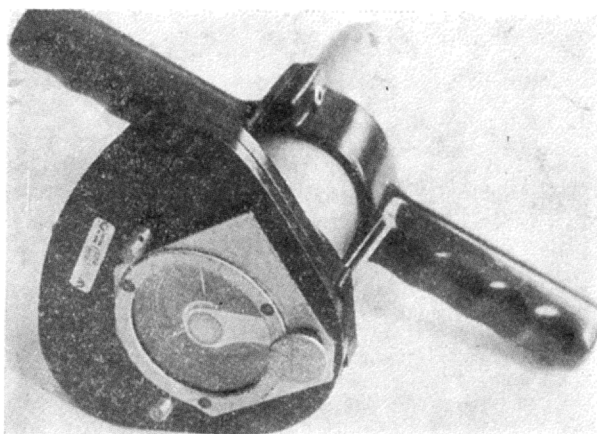
Zastosowanie radioizotopowych źródeł promieniowania, zamiast lamp rentgenowskich oraz niedyspersyjnego sposobu analizy widma rejestrowanego promieniowania, pozwoliły na uproszczenie i zmniejszenie analizatorów fluorescencyjnych i skonstruowanie przyrządów przenośnych. Umożliwia to zastosowanie metody do analizy próbek geologicznych in situ, w odstonięciach, ociosach wyrobisk górniczych, rdzeniach itp.

Pierwsze analizatory przenośne skonstruowano w Wielkiej Brytanii w 1965 r. (1). Idea takiego przyrządu została rok wcześniej zaproponowana przez Polaków (4). Obecnie przyrządy te produkowane są w wielu krajach, w tym również w Polsce. Źródło promieniowania pierwotnego stanowią w nich miniaturowe emitory radioizotopowe miękkiego promieniowania gamma lub rentgenowskiego — w wyniku konwersji wewnętrznej, bądź emitory cząstek beta zmieszane z substancją tarczową, w której generowane jest promieniowanie hamowania. Wydzielanie promieniowania charakterystycznego pierwiastka oznaczanego we wtórnym promieniowaniu próbki dokonuje się za pomocą elektronicznej analizy amplitudy impulsów z detektora promieniowania oraz metodą filtrów różnicowych (w starszych przyrządach, np. w analizatorze używanym w opisywanych pomiarach, stosowany był jedynie drugi z wymienionych sposobów).



Ryc. 1. Zależność masowych współczynników absorpcji Fe, Co, Ni, Zn i Pb od energii promieniowania.

Fig. 1. Dependence of mass absorption coefficients of Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb upon radiation energy.



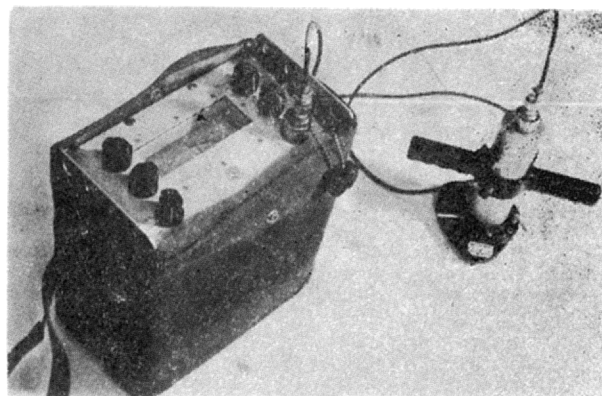
Ryc. 3. Sonda pomiarowa analizatora.

Fig. 3. Measuring probe of the analyser.

Metoda ta polega na kolejnym przesłonięciu detektora foliami metali, których krawędzie absorpcji fotoelektrycznej odpowiadają energiom niższym i wyższym od energii wydzielanej serii oznaczanego pierwiastka. Wyjaśnia to ryc. 1, na której pokazano zależność masowych współczynników absorpcji promieniowania od energii promieniowania dla kilku pierwiastków. Przez odpowiedni dobór grubości pary filtrów, czyli ich zbalansowanie można osiągnąć jednakową absorpcję promieniowania z wyjątkiem przedziału, objętego krawędziami absorpcji tych filtrów. W ten sposób różnica między natężeniem promieniowania mierzonym z zastosowaniem różnych filtrów jest miarą zawartości, np. miedzi w analizowanej próbce.

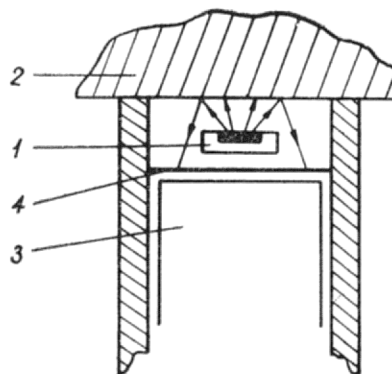
METODYKA POMIARÓW

Pomiary wykonywane były przy użyciu przenośnego analizatora fluorescencyjnego produkcji firmy Hilger i Watts ze źródłem promieniowania ^{238}Pu o aktywności 10 mCi. Promieniowanie charakterystyczne serii „K” miedzi, wzbudzone promieniowaniem serii „L” uranu emitowanym przez źródło, rejestrowane było za pomocą zbalansowanych filtrów niklowego i kobaltowego. Stosowany analizator (nazwa fabryczna: „PIF-Analyser”) przedstawiony jest na ryc. 2 (widok ogólny) i 3 (głowica pomiarowa). Sonda pomiarowa oraz przyrząd rejestrujący (o gabarytach ok.



Ryc. 2. Przenośny radioizotopowy analizator fluorescencyjny „PIF-Analyser”, widok ogólny.

Fig. 2. Portable radioisotope fluorescence analyser „PIF-Analyser”; general view.



Ryc. 4. Schemat budowy głowicy pomiarowej analizatora.

1 — źródło, 2 — próbka, 3 — detektor, 4 — filtry różnicowe.

Fig. 4. Construction scheme of measuring head of the analyser.

1 — source, 2 — sample, 3 — detector, 4 — balanced filters

27×16×30 cm) ważą łącznie ok. 7,5 kg. Na ryc. 4 przedstawiono schematycznie budowę głowicy pomiarowej.

Srednica okienka głowicy wynosi ok. 50 mm; każdorazowo analizowano cieką przypowierzchniową warstewkę skały o wielkości okienka głowicy. Analizowana objętość skały była więc znacznie mniejsza od ilości materiału pobieranego w próbce bruzdowej, co rekompensowano zwiększeniem powierzchni pomiarowej, wykonując ok. 8 pomiarów na każde 20 cm próbki bruzdowej (próbka elementarna). Sredniatych pomiarów uznawano za wynik reprezentatywny dla badanej próbki.

Sposób wykonywania pomiarów dołowych przedstawia ryc. 5. Czas pomiaru jednej próbki elementarnej wynosi poniżej 10 min, całej bruzdy — w zależności od jej długości (miąższości złoża) — 1,5 do 2 h.

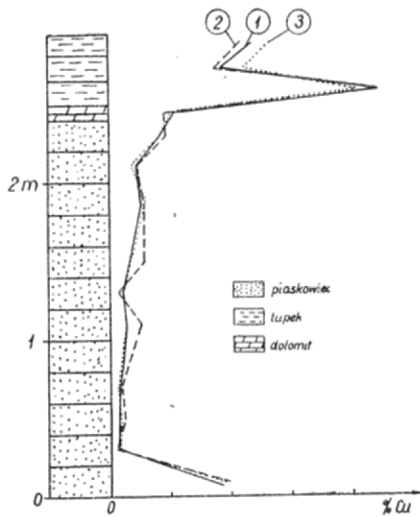
W trakcie wykonywania pomiarów dołowych prawidłowe funkcjonowanie analizatora sprawdzano przy użyciu krążków betonowych z domieszkami koncentratu rudy miedzi. Badany ocios czyszczony był szczotką stalową w celu usunięcia osadzonego pyłu, większe nierówności wygładzono z grubsza za pomocą młotka i przecinaka.

W celu sprawdzenia czy rozbieżności między wynikami pomiarów fluorescencyjnych i analizy chemicznej wynikają z niedokładności metody (tzn. z wielkości błędów spowodowanego efektami matrycy itp.),



Ryc. 5. Pomiar na ociosie.

Fig. 5. Measurement in wall-face.



Ryc. 7. Zawartość miedzi w próbce bruzdowej według:

1 — analizy chemicznej, 2 — analizy fluorescencyjnej, 3 — pomiaru fluorescencyjnego in situ.

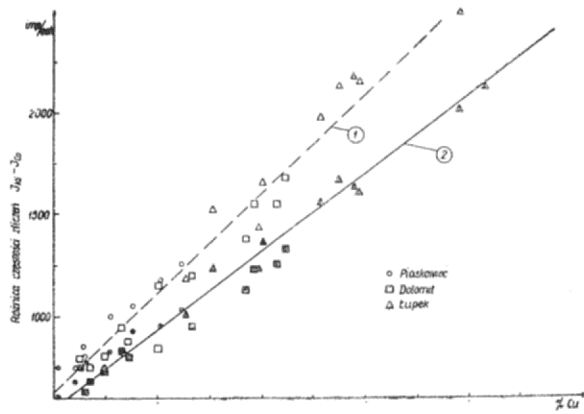
Fig. 7. Copper content in trench sample according to:

1 — chemical analysis, 2 — fluorescence analysis, 3 — fluorescence measurement „in situ”.

czy też z różnego sposobu cprobowania, wszystkie próbki elementarne po ich zmieleniu były również badane metodą fluorescencyjną (pomiar laboratoryjny próbek proszkowych). Pomiar laboratoryjny wykonywano przy użyciu tego samego przyrządu, który był stosowany w pomiarach dołowych, korzystając z dostarczonych przez producenta naczyń pomiarowych. Do naczyń tych nasypywano ok. 50 g próbki; czas analizy jednej próbki wynosi ok. 1 min.

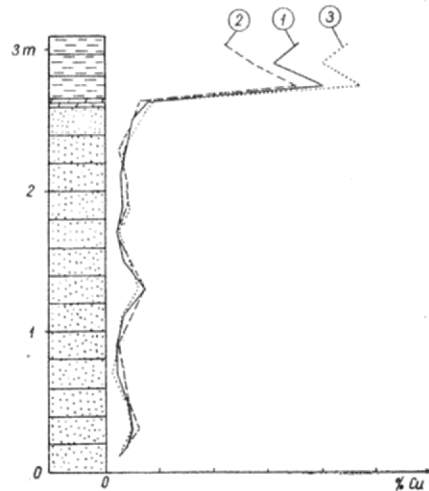
Oprócz zastosowania analizatora fluorescencyjnego do pomiarów na ociosie i na próbkach proszkowych zastosowano go również wstępnie do pomiarów na rdzeniach wiertniczych. Do okienka głowicy pomiarowej przykładano fragmenty rdzenia o średnicy ok. 100 mm, tak że zakryta była nimi cała powierzchnia okienka sondy.

Wyniki pomiarów analizatorem, w postaci różnicy częstości zliczeń, należało przypisać odpowiednim wartościom miedzi w rudzie analizowanej na ociosie, w próbce proszkowej czy w rdzeniu wiertniczym. W tym celu przeprowadzono cechowanie analizatora przy użyciu 32 wielokrotnie analizowanych chemicznie próbek, reprezentujących możliwie maksymalny w danej partii złoza zakres zmienności pod względem litologii i składu chemicznego rudy.



Ryc. 6. Prosta cechowania analizatora dla próbek proszkowych 1 i litych 2.

Fig. 6. Calibration straight line of analyser for powder 1 and solid samples 2.



Ryc. 8. Zawartość miedzi w próbce bruzdowej (objaśnienia jak do ryc. 7).

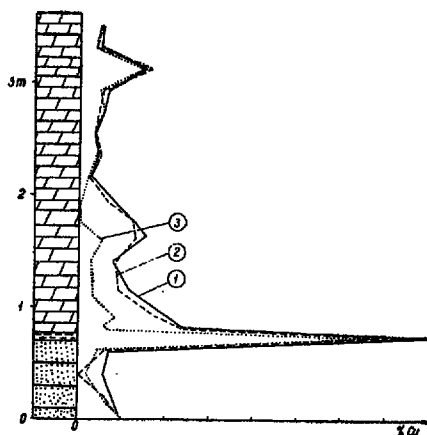
Fig. 8. Copper content in trench sample (explanations as in Fig. 7).

Z uwagi na różną geometrię pomiaru próbek proszkowych i litych (ociosu i rdzenia), polegającą na różnej odległości między okienkami sondy pomiarowej i badanym materiałem, wykonano dwa oddzielne cechowania sondy. W obydwu wypadkach posługiwano się próbkami proszkowymi, które dla imitacji geometrii pomiarowej próbek litych odsuwano od sondy pomiarowej za pomocą specjalnych pierścieni dystansowych. Obydwa proste cechowania (dla rudy z rejonu kopalni Łubin) przedstawia ryc. 6.

WYNIKI POMIARÓW

1. Pomiar dołowy wykonywano równolegle z pobieraniem próbek bruzdowych. Wyniki pomiarów zawartości miedzi in situ na ociosie oraz wyniki pomiarów próbek proszkowych materiału z bruzd, porównano z wynikami analizy chemicznej. Rezultaty tego porównania zestawiono następnie w dwojaki sposób, co wiąże się z zamierzonym sprawdzeniem przydatności metody fluorescencyjnej do bieżącej kontroli eksploatacji oraz do oceny zasobów miedzi w złożu.

Pierwszy sposób polega na wykonaniu zestawienia dla poszczególnych próbek bruzdowych wykresów za-



Ryc. 9. Zawartość miedzi w próbce bruzdowej (objaśnienia jako do ryc. 7).

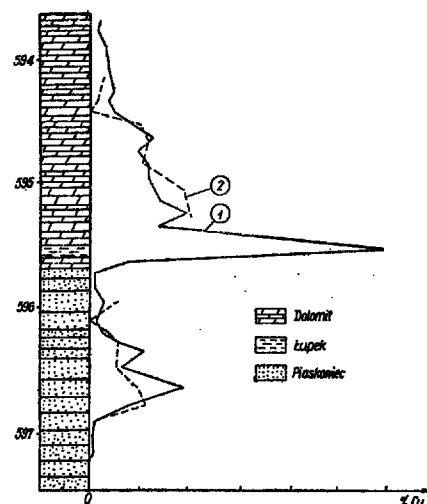
Fig. 9. Copper content in trench sample (explanations as in Fig. 7).

wartości miedzi oznaczonej za pomocą pomiaru fluorescencyjnego wykonanego bezpośrednio na ociosie i na próbkach proszkowych (pomiar laboratoryjny) oraz wykresów zawartości miedzi oznaczonej za pomocą analizy chemicznej. Wykresy takie przedstawiono przykładowo na ryc. 7—9. Widoczna jest dobra na ogół zgodność wyników analizy chemicznej i fluorescencyjnej próbek proszkowych dla wszystkich serii litologicznych. Świadczy to o tym, że w badanych rejonach złoża nie zaznacza się w sposób bardziej wyraźny wpływ omówionych wyżej efektów matrycy, związanych ze zmianami składu chemicznego rudy.

Wyniki oznaczeń miedzi na ociosie znacznie niekiedy odbiegają od wyników analizy pobranych próbek. Przyczyną tego jest przede wszystkim fakt, że próbki nie zawsze pobierane są z ociosu badanego fluorescencyjnie. W pomiarach dołowych badane jest okruszcowanie na powierzchni objętej pomiarami w cienkiej przypowierzchniowej warstewce pod okienkiem pomiarowym sondy, a w analizie laboratoryjnej zaś (chemicznej czy fluorescencyjnej) próbki sproszkowanej — okruszcowanie pobranej próbki. To ostatnie zawsze jest inne niż na ociosie, gdyż przy pobieraniu próbek większe szanse na pobranie mają partie miękkie, bardziej spękane czy mniej zwarte itp. Ponadto, w przypadku bardzo nierównomiernego okruszcowania, małe nawet przesunięcie pomiaru fluorescencyjnego w stosunku do pobranej próbki bruzdowej, stanowić będzie dodatkowe źródło rozbieżności. Innym źródłem niezgodności analizy in situ z analizą pobranej próbki może być nierówność ociosu. Efekt ten występuje głównie w serii łupkowej, której nierówna powierzchnia widoczna jest na ryc. 5.

Ogółem w kop. Lubin zbadano 26 próbek bruzdowych, zawierających 335 próbek elementarnych o łącznej długości ok. 75 m, z czego na piaskowce przypadało ok. 60 m, na łupki ok. 14 m i na dolomity ok. 1 m (6). W kop. Polkowice zbadano 30 próbek bruzdowych, zawierających 426 próbek elementarnych o łącznej długości 108 m, w tym w dolomitach ok. 100 m, w łupkach ok. 5 m i w piaskowcach ok. 3 m (6).

Stosunkowo najlepszą zgodność wyników pomiarów wykonanych na ociosie z analizą pobranych próbek uzyskano dla serii piaskowcowej w rejonie kop. Lubin (5) oraz dla serii piaskowcowej i łupkowej w rejonie kop. Polkowice (6). Natomiast dla dolomitów wyniki dołowych pomiarów fluorescencyjnych znacznie niekiedy odbiegają od rezultatów analizy fluorescencyjnej i chemicznej próbek proszkowych. Spowodowane jest to prawdopodobnie dużą zmiennością okruszcowania, polegającą na występowaniu skupisk większych ziarn minerałów kruszczowych ułożonych w sposób zorientowany.



Ryc. 10. Zawartość miedzi w rdzeniu z wiercenia w rejonie kop. „Lubin”.

1 — wg analizy chemicznej pobranych próbek, 2 — wg analizy fluorescencyjnej odcinków rdzenia.

Fig. 10. Copper content in drill core from a bore hole made in the area of mine „Lubin”.

1 — according to chemical analysis of samples taken in trenches, 2 — according to fluorescence analysis of solid drill cores.

Przeprowadzono również porównanie metody fluorescencyjnej z opróbowaniem klasycznym stosowanym do określania zasobów bilansowych złoża miedzi w badanych polach. W tym celu obliczono średnie arytmetyczne ze średnich ważnych zawartości miedzi oznaczonych w poszczególnych bruzdach wszystkimi trzema metodami (fluorescencyjną dołową, laboratoryjną i chemiczną). Otrzymane wartości średnich arytmetycznych odpowiadają średniej zawartości miedzi w badanych polach. Obliczono przeciętne odchylenia pojedynczej próbki bruzdowej i współczynniki zmienności złoża. Wyniki obliczeń przedstawione są w tabeli I. Wynika z niej, że rezultaty poszczególnych oznaczeń i ich rozrzut, czyli dane o złożu, uzyskane za pomocą każdej z zastosowanych metod, są bardzo zbliżone (7). Świadczy to o tym, że pomiary zawartości miedzi na ociosie wykonane metodą fluorescencyjną mogą w kopalni Lubin służyć do bilansowania zasobów miedzi. W kopalni Polkowice występują niekiedy omówione wyżej znaczne rozbieżności wyników analizy dołowej i laboratoryjnej próbek pochodzących z serii dolomitowej. Przyczyny uzyskania niejednorodnych rezultatów pomiarów zawartości miedzi na ociosie w dolomitach stanowić będzie przedmiot dalszych prac.

W celu pełniejszego porównania trzech przyjętych metod oznaczeń obliczono również współczynniki korelacji (regresji) i prawdopodobieństwa korelacji między średnimi zawartościami miedzi w próbkach bruzdowych. Wyniki obliczeń (tab. III) dotyczące korelacji w obrębie poszczególnych litologii potwierdzają wnioski wynikające z tabeli I. Na wielkość współczynników korelacji wyników analizy dla całych bruzd w większym stopniu wpływa sam sposób uśredniania niż zbieżność średnich zawartości miedzi w próbkach bruzdowych w badanym rejonie złoża. Wartości te nie stanowią zatem dostatecznej podstawy porównywania metod.

2. Pomiar rdzeni wiertniczych. W celu oceny przydatności metody poddano analizie fluorescencyjnej odcinek rdzenia o długości ok. 4 m, z wiercenia wykonanego w rejonie kop. Lubin. Wyniki pomiarów zestawiono w postaci wykresu zmienności zawartości miedzi wzdłuż osi rdzenia, równoległe z wykresem opartym na analizie chemicznej rdzenia (ryc. 10). Wi-

Tabela I

ZESTAWIENIE WARTOŚCI ŚREDNICH ARYTMETYCZNYCH \bar{X} , ODCHYLEŃ PRZECIĘTNYCH D ORAZ WSPÓŁCZYNNIKÓW ZMIENNOŚCI ZŁOŻA V^* DLA ŚREDNICH WAŻONYCH ZAWARTOŚCI MIEDZI W BADANYCH PRÓBKACH BRUZZOWYCH Z KOP. LUBIN I POLKOWICE, W ODNIESIENIU DO ZAWARTOŚCI MIEDZI OBLICZANEJ WG ANALIZY CHEMICZNEJ (WYNIK ANALIZY CHEMICZNEJ PRZYJĘTO ZA 100 JEDNOSTEK UMOWNYCH)

Kopalnia	Litologia	Laboratoryjna analiza chemiczna			Laboratoryjna analiza fluorescencyjna			Dołowa analiza fluorescencyjna		
		X	D	V w %	X	D	V w %	X	D	V w %
Lubin n=26	piaskowce	100	13	18	105	13	17	118	15	19
	łupki (z dolomitami)	100	25	30	89	24	29	95	22	31
	całe bruzdy	100	14	17	98	11	16	106	11	14
Polkowice n=30	dolomity	100	26	34	84	32	40	61	38	47
	łupki (z piaskowcami)	100	33	40	100	33	38	102	33	43
	całe bruzdy	100	17	24	87	18	25	70	26	33

* Liczone wg wzorów:

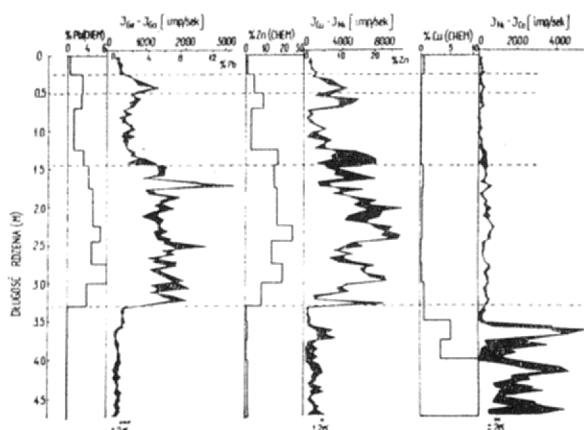
$$X = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$D = \frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n}$$

$$V = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \cdot \frac{100\%}{\bar{x}}$$

gdzie: x_i — średnie ważone zawartości miedzi w próbkach bruzdowych,

n — liczba bruzd.

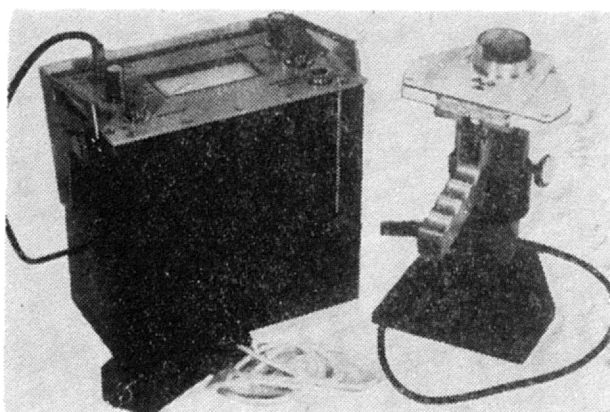


Ryc. 11. Oznaczenie ołowiu, cynku i miedzi w litym rdzeniu wiertniczym ze złoża rudy polimetalicznej przy zastosowaniu źródła ^{238}Pu , zbalansowanych filtrów Ge-Ga, Cu-Ni i Ni-Co dla detekcji odpowiednio PbLa, ZnKa i CuKa.

Fig. 11. Determination of lead, tin and copper in solid drill core of a polymetallic ore deposit using ^{238}Pu source, and balanced filters Ge-Ga, Cu-Ni and Ni-Cu to detect respective PbLa, ZnKa, and CuKa.

dać z niego, że bezpośredni pomiar fluorescencyjny pozwala na dokładne oznaczenie granic strefy okruszczenia bilansowego i określenie zawartości miedzi w tej strefie. Jak wspomniano, mierzono jedynie duże fragmenty rdzenia pokruszonego. W przypadku rdzenia litego, nie uszkodzonego w trakcie wiercenia czy opróbowywania na podstawie pomiaru fluorescencyjnego można uzyskać pełniejszą informację (większą ilość oznaczeń przy tej samej długości rdzenia).

Na ryc. 11 przedstawiono wyniki analizy fluorescencyjnej pełnego rdzenia rudy polimetalicznej ze złoża kanadyjskiego, o średnicy 23 mm, wykonanej w celu określenia zawartości ołowiu, cynku i miedzi (11). W pomiarach tych stosowany był analizator firmy Hilger i Watts ze źródłem promieniowania ^{238}Pu (30 mCi) i zbalansowane pary filtrów Ge-Ga, Cu-Ni i Ni-Co do wydzielania odpowiednio serii PbL, ZnK i CuK.



Ryc. 12. Fluorescencyjny analizator rud „FAR-1”.

Fig. 12 Fluorescence ore analyser „FAR-1”.

Pomiary wykonywano po dwóch przeciwnych stronach rdzenia, w punktach odległych o 5 cm (wielkość średnicy okienka pomiarowego). Wyniki pomiarów przedstawiono w formie profili, łącząc wartości odpowiadające poszczególnym punktom pomiarowym na obydwu przeciwnych stronach rdzenia. Czarne płaszczyzny pomiędzy wykresami ilustrują różnicę między wynikami pomiaru obydwu stron rdzenia spowodowaną niejednorodnością lub dużym upadem cienkich warstw okruszczonych. Liniami przerywanymi zaznaczono miejsca połączenia poszczególnych odcinków rdzenia.

Po wykonaniu pomiarów rdzeń został podzielony na próbki, odpowiadające — wg wykresów — mniej więcej stałym zawartościom metali. Próbki te zostały następnie poddane analizie chemicznej. Wyniki analiz chemicznych zestawiono ze średnimi wartościami wyników pomiarów fluorescencyjnych, uzyskując w ten sposób proste cechowania, które posłużyły następnie do interpretacji amplitud krzywych zawartości ołowiu i cynku w rdzeniu. Ponieważ tylko 3 próbki rdzenia zawierały powyżej 1% Cu cechowania dla wyników pomiaru zawartości miedzi nie wykonano.

Przedstawione krzywe wskazują na istnienie wyraźnego w tym przypadku efektu matrycy, związanego z dużymi zawartościami różnych metali w rudzie (mierzony rdzeń zawierał Pb, Zn i Cu oraz do ok.

Tabela II

KORELACJA WYNIKÓW ANALIZY CHEMICZNEJ (A) Z WYNIKAMI ANALIZY FLUORESCENCYJNEJ PROBEK PROSZKOWYCH (B) I DOŁOWEGO POMIARU FLUORESCENCYJNEGO (C), DLA ŚREDNICH WĄZONYCH ZAWARTOŚCI MIEDZI W PRÓBKACH BRUZZOWYCH Z KOP. LUBIN I POLKOWICE

Kopalnia	Ilość bruzd	Litologia	Korelacja A-B		Korelacja A-C	
			współczynniki korelacji	poziom ufności korelacji liniowej	współczynniki korelacji	poziom ufności korelacji liniowej
Lubin	26	piaskowce	0,82	$\geq 0,999$	0,57	0,99—0,999
		łupki (z dolomitami)	0,89	$\geq 0,999$	0,39	0,95—0,98
		całe bruzdy	0,88	$\geq 0,999$	0,38	0,95
Polkowice	30	dolomity	0,98	$\geq 0,999$	0,45	0,99—0,999
		łupki (z piaskowcami)	0,99	$\geq 0,999$	0,71	0,99—0,999
		całe bruzdy	0,51	0,99—0,999	0,22	$\leq 0,90$

30% Fe). Uzyskane dokładności pomiaru pozwalają jednak na szybką ocenę przewierconej serii bez pobierania próbek rdzenia i bez wykonywania analizy chemicznej.

WNIOSKI

1. W oparciu o uzyskane dotychczas wyniki można stwierdzić, że metoda radioizotopowej rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej stosowana na dole w kopalni jest przydatna przede wszystkim do określenia granic bilansowego okruszczenia złoza miedzi, a w korzystnych warunkach geologicznych również do szybkiej oceny zasobów w danym polu złoza. Metoda ta może więc ułatwić kontrolę prowadzenia eksploatacji złoza. Stwierdzono jednak, że w pewnych partiach złoza, ze względu na sposób okruszczenia lub wzbogacenie rudy w niektóre pierwiastki towarzyszące (w danych warunkach pomiarowych odnosiło się to głównie do ołowiu), uzyskuje się wyniki obarczone znacznym błędem. I tak, dotychczasowe prace wskazują na ogólną przydatność metody do badania okruszczonej serii piaskowcowej i łupkowej w kop. Lubin i Polkowice, metoda ta zawodzi natomiast dla serii dolomitowej w kop. Polkowice.

2. Ponieważ sposób okruszczenia skały w mniejszym stopniu wpływa na wyniki pomiarów próbek proszkowych wydaje się, że stosowanie analizy fluorescencyjnej zmielonego materiału pobieranego przy opróbowywaniu bruzdowym może doprowadzić do ograniczenia liczby oznaczeń chemicznych, jednocześnie dostarczając geologowi dokładnych informacji o zawartości np. miedzi w krótkim czasie po pobraniu próbki. Stosowanie rozbudowanej aparatury laboratoryjnej i eliminacja efektów matrycy pozwala na osiągnięcie dokładności nie ustępującej dokładności analiz chemicznych, przy nieporównywalnie krótszym czasie wykonywania analizy fluorescencyjnej.

3. Dokładność dołowego i laboratoryjnego oznaczania miedzi poprawić można przez stosowanie odrębnych krzywych cechowania dla poszczególnych typów litologicznych skał oraz — z uwagi na zmienność okruszczenia — dla poszczególnych rejonów złoza.

4. Wyniki pomiarów zależą od typu zastosowanego przyrządu. Użycie dostępnego na rynku krajowym analizatora fluorescencyjnego typu FAR-1 produkcji Zakładu Urządzeń Przemysłowych Polon w Krakowie (ryc. 12) pozwoli na osiągnięcie dokładności podobnych jak w przypadku opisanych pomiarów. Zastosowanie bardziej nowoczesnego przyrządu przenośnego, łączącego w sposobie detekcji elektroniczną analizę widma promieniowania z metodą filtrów różnicowych oraz zawierającego cyfrowy system rejestracji mierzonego sygnału, pozwala na szersze zastosowanie analizy. Przyrządy takie produkowane są już w kilku krajach, np. wymogom tym odpowiada analizator przenośny brytyjskiej firmy Nuclear Enterprises.

5. Przedstawione w pracy przykłady pomiaru zawartości miedzi na rdzeniach wiertniczych oraz wyniki innych pomiarów rdzeni (12) wskazują na wielką przydatność metody do wykonywania szybkiej analizy rdzeni. Przy najprostszym rozwiązaniu metoda fluorescencyjna może być pomocna przy określaniu

granic okruszczenia bilansowego i wyznaczaniu miejsc pobrania próbek rdzenia do analizy laboratoryjnej. Zastosowanie rozbudowanej aparatury może pozwolić na szybkie automatyczne lub półautomatyczne oznaczanie zawartości głównych składników rudy wzdłuż osi rdzenia.

(Artykuł nadesłano w czerwcu 1970 r.)

LITERATURA

1. Bowie S. H. U., Darnley A. G., Rhodes J. K. — Portable Radioisotope X-ray Fluorescence Analyser. Trans. IMM 74, 7, (361) 1964.
2. Dziunikowski B., Górski L., Jurkiewicz L., Niewodniczański J. — Ocena możliwości zastosowania metod radiometrycznych do oznaczania miedzi w warunkach dołowych i laboratoryjnych. Raport w posiadaniu KGHM w Lubinie (rękopis) 1963.
3. Dziunikowski B. — Problemy wykorzystania radioizotopowych źródeł promieniowania gamma i X w analizie materiałów przemysłowych. Zesz. nauk. AGH. Ser. Matematyka, Fizyka, Chemia. Z. 5, 1970.
4. Florowski T., Dziunikowski B., Kosira A., Wasilewska M. — Analysis of iron, zinc and copper ores in the field and laboratory using the X-ray fluorescence excited by the ^{61}Zr bremsstrahlung source (w Radiochemical Methods of Analysis, Vol. II), IAEA Vienna, (419) 1965.
5. Kazimierczyk M., Maciejewski E. — Opracowanie metody szybkiego oznaczania zawartości miedzi bezpośrednio na odcisie na oddziale doświadczalnym „Lubin”. Opracowanie Zakładu Doświadczalnego KGHM w Lubinie, (rękopis) 1969.
6. Kazimierczyk M., Maciejewski E. — Wdrożenie metody fluorescencji rentgenowskiej do bezpośredniego oznaczania zawartości miedzi na odcisie. Opracowanie Zakładu Doświadczalnego KGHM w Lubinie (rękopis) 1970.
7. Krajewski R., Nieć M. Ibidem (koreferat).
8. Niewodniczański J. — Oznaczanie miedzi w rudach metodami radiometrycznymi. Praca doktorska, AGH, 1965.
9. Niewodniczański J. — Analysis of copper ores in mine conditions by X-ray fluorescence induced by isotope sources (w Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, Vol. I), IAEA Vienna, (173) 1966.
10. Niewodniczański J. — Zastosowanie analizy aktywacyjnej neutronami termicznymi do oznaczania miedzi w rudach w warunkach kopalnianych. III Krajowe Sympozjum Zastosowań Izotopów w Technice 39, 1966.
11. Niewodniczański J., Plant J. — Determination of Cu, Pb and Zn in drill cores by portable radioisotope X-ray fluorescence analyser. Report No 293, Institute of Geological Sciences, Geochemical Division, Radiogeology and Rare Minerals Unit, London, 1970.
12. Niewodniczański J. — Radiometryczna analiza rud niepromieniotwórczych. Zesz. Nauk. AGH, Ser. Matematyka, Fizyka, Chemia, Z. 6, 1971.

SUMMARY

Portable radioisotope fluorescence analyser employing ^{238}Pu source and Ni-Co balanced filters has been used to determine copper in ores of the „Lubin” and „Polkowice” copper mines. Measurements have been made „in situ” of powder ore samples and of solid drill core samples. The results obtained prove a usefulness of the measurements „in situ” in the quick determination of copper in wall face in order to check ore exploitation, and in the case of shales and sandstones — in the fast estimation of reserves. A high accuracy of the laboratory fluorescence analysis of powder samples points to a possibility of decreasing the number of chemical analyses. The fluorescence analysis of drill cores may give the same effects.

РЕЗЮМЕ

Для определения меди в руде в шахтах „Любин” и „Польковице” был применен переносный радиоизотопный флуоресцентный анализатор с источником ^{238}Pu и с балансированными фильтрами Ni-Co. Проводились измерения порошковых образцов *in situ* и литых образцов бурового керна. Измерения *in situ* являются полезным методом экспресс-определения меди в стенке для контроля эксплуатации месторождения, а в случае сланцев и песчаников — для быстрой оценки запасов. Большая точность лабораторного флуоресцентного анализа порошковых образцов доказывает возможность ограничения количества химических определений. Применение метода флуоресцентного анализа буровых кернов дает такой же результат.

Перевод авторов