

ГЛУШКОВА Т. А., ТАЛАЛАЙ А. Г.

Введение

Современная наука располагает богатым арсеналом совершенных методов, приборов и оборудования, при помощи которых можно всесторонне исследовать различные объекты окружающей среды, точно оценивать многообразные физические и химические свойства.

Актуальным является вопрос о рациональном выборе методов, методик и аппаратуры для решения конкретных задач, при этом необходимо учитывать множество моментов.

Для анализа содержания элементов в природных объектах применяют все существующие физико-химические методы, включая космические наблюдения. Тенденция развития информационной системы наблюдений такова, чтобы максимально автоматизировать процессы измерения, обработки и хранения данных по загрязнению среды наиболее опасными загрязнителями. В настоящее время такой системы нет, кроме того, используемые методы зачастую трудоемки, точность анализа недостаточно высока и проводятся эти анализы дискретно. В зависимости от сложности анализа время между последовательными измерениями исчисляется неделями или даже месяцами. За это время значение измеряемого параметра может измениться настолько, что ценность результатов анализа падает. Зачастую измерения проводятся не непосредственно на объекте, а в лаборатории, и возникают проблемы консервирования, хранения и транспортировки проб. Все это приводит к громоздкости, трудоемкости, малоинформативности и, как следствие, низкой эффективности существующей службы наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды. Современные многокомпонентные методы анализа незаменимы при решении геоэкологических, геохимических, технологических задач.

В области аналитических исследований основными приоритетными направлениями развития в настоящее время являются [1]:

– существенное снижение (до 10^{-6} - 10^{-7} %) нижнего предела количественных определений широкого круга неорганических компонентов;

– разработка и внедрение методов и аппаратуры для одновременного определения неорганических и органических веществ в различных объектах, развитие многокомпонентных инструментальных методов и многоканальной аппаратуры:

а) комбинирование химических методов с рентгеноспектральными, ядернофизическими;

б) более широкое применение автоматизированных лазерных атомно-флуоресцентных и лазерных фотоионизационных спектрометров, масс-спектрометров с ионизацией в индуктивно-связанной плазме, хромато-масс-спектрометров, рентгенофлуоресцентных спектрометров нового поколения, гамма-спектрометров с ППД;

– усовершенствование и создание новых методов и приемов технологической оценки природных и техногенных месторождений, нахождение путей повышения извлечения и полноты использования минерального сырья, добываемого на действующих предприятиях, развитие экологически безопасных обогатительных процессов;

– разработка и доведение нормативно-технических документов, особенно по методам решения экологических задач, до уровня общероссийских и международных сертификатов.

Разработка новых технологий и технических средств позволят рентабельно вовлечь в промышленную эксплуатацию забалансовые запасы сырья, находящиеся в горных отвалах действующих предприятий, а также техногенное сырье в отвалах и хвостохранилищах, что не только значительно повысит полноту промышленного использования разрабатываемых месторождений и увеличит срок эксплуатации горно-обогатительных предприятий, но и улучшит экологическую обстановку в соответствующих регионах. Одновременно с этим выполненные разработки позволят выявить при геологоразведочных работах новые источники минерального сырья в месторождениях, расположенных в освоенных промышленных районах.

Для проблемы эколого-аналитического контроля характерны следующие объективные факторы:

- большое количество веществ, для которых нормируются предельно допустимые концентрации (ПДК);
- высокие темпы роста номенклатуры этих веществ;
- сложность аналитических задач вследствие большого разнообразия сочетаний веществ в широком диапазоне их концентраций, одновременно присутствующих в контролируемом или исследуемом объекте;
- низкий уровень ПДК подлежащих определению концентраций;
- высокая вероятность непредсказуемого появления компонентов в результате различных природных взаимодействий и процессов.

Успех реализации программы исследований природных и техногенных объектов полностью зависит от качества аналитических данных. Анализ собранных образцов при опробовании природных и техногенных объектов составляет значительную часть работы, в связи с этим при выборе метода (или методов) исследователь должен учитывать ряд аспектов, в частности многоэлементность, чувствительность, правильность и точность, стоимость проведения работ, доступность метода и др. (табл. 1).

Таблица 1

Выбор аналитических методов

Методы анализа	Определяемые элементы	Диапазон содержания, масс. %	Число одновременно определяемых элементов	Экспрессность определения	Стоимость, руб./1 эл. опред.
Электрохимические	Катионы тяжелых металлов	0,001-1	1-2	Средняя	25-30
Хроматографические	Органические и неорганические вещества	0,000001-1	1-5	Средняя	40-150
«Мокрой химии»	Большинство элементов	0,01-100	1-3	Средняя	20-25
Абсорбционная спектрофотометрия	Катионы, анионы, органические соединения	0,001-10	1	Средняя	15-20
АА-спектроскопия	Тяжелые металлы	0,000001-100	1-10	Средняя	15-30
Эмиссионная спектроскопия	Почти все элементы (многоэлементный анализ)	0,00001-1	20	Средняя	15-20
ЯФМА					
Рентгенорадиометрический, рентгеноспектральный	Многоэлементный анализ	0,0001-100	10-15	Высокая	10-20
Нейтронный активационный		0,0000001-10	15-20	Низкая + средняя	30-60

Многоэлементность. Очевидно, что процедура анализа должна фокусироваться, прежде всего, на определении концентрации самого широкого спектра элементов, чтобы свести к минимуму возможность пропустить какой-либо полезный или вредный компонент. По возможности, процедура анализа должна давать информацию и о содержании петрогенных, нетоксичных и радиоактивных элементов в техногенных образованиях.

Рекомендации по применению ядернофизической аппаратуры и методического обеспечения при исследовании техногенных и природных объектов

Анализируемые компоненты	Руды, г. п.	Шламы ХМС	Шлаки	Пыли	Почвы техноген.	Почвы, илы, осадки	Вода	Нефть, водонесфт. смесь	Дренажные воды	Воздух	Биомониторы	Металлолом и электр. лом	Методы измерений и рекомендуемое оборудование	Методическое обеспечение
Тяжелые металлы (Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe ₂ O ₃ , MnO, Cr)														МВИ № 6-94
														МВИ № 7-96
														МВИ № 883-93
Редкоземельные металлы														МВИ № 8-94
														МВИ № 5-94
Благородные металлы														МВИ № 5/1-94
													РСФА	МВИ № 6/1-94
Вредные примеси								Pb, Cl, P, S						МВИ № 113-94
										Pb, Cr, Cu, Fe				МВИ № 2420/168-96/184
							As, Cd				Hg, As			МВИ 02.14/96
Петрогенные элементы												НАА	МВИ № 5-94	
Петрогенные элементы (на местности)													РСФА	Мет. реком. Утв. ИЦ
													РСМ, БАРС-3М	Мет. реком. Утв. ИЦ
Радионуклиды				Th, K, Cs, Ra							Th, K, Cs, Ra		ГСМ	МВИ № 1-94
								Th, K, Ra _γ			Sr		БСМ	МВИ № 1/1-94
							Rn, Th и ДПР						ЭМ	МВИ № 3-94

Примечания. РСФА – рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; НАА – нейтронно-активационный анализ; ППД – полупроводниковый детектор; РСМ – рентгеноспектральный метод; ГСМ – гамма-спектрометрический метод; ЭМ – эманионный метод.

Картина распределения этих элементов дает информацию о характере перераспределения элементов на стадиях: исходное сырье – промпродукты – отходы, о характере и происхождении некоторых загрязнений, помогает отличить природные источники от антропогенных.

Чувствительность. Пределы обнаружения тяжелых, вредных и токсичных металлов в техногенных объектах должны быть достаточно низкими (ниже ПДК), чтобы можно было изучать эти элементы на самых разных стадиях загрязнения. Такие же требования предъявляются и к определению редких, благородных и рассеянных элементов в отходах (шлаках, шлаках, «хвостах мокрой магнитной сепарации», золах, золоуносах и др.) промышленных производств.

Правильность и точность. Результаты осуществления программ геологических и экологических исследований природных и техногенных объектов могут стать основой часто очень дорогостоящих мер по ее защите. Поэтому к точности применяемых аналитических методов предъявляются высокие требования.

Стоимость анализа. При проведении геоэкологических работ обычно требуется от нескольких сотен до нескольких тысяч проб. Поэтому анализ должен применяться в конкретном масштабе (зависит от объекта), а стоимость анализа должна быть приемлемой по сравнению со всеми расходами на программу исследований. Большие расходы на сбор и подготовку проб, к которым присовокупляются затраты на административные процедуры и интерпретацию данных, делают целесообразным применение математических процедур, обеспечивающих получение от проб максимум информации, и затем использование этой информации при составлении геоинформационного пакета.

Характеристика образцов. Объекты исследований геологической среды должны быть проанализированы выбранными методами в любом агрегатном состоянии (жидком, твердом, газообразном).

Доступность. Применяемые в программе исследований методы должны быть хорошо отработаны и опробованы, чтобы можно было надлежащим способом спланировать работы по опробованию техногенных объектов и месторождений, а также их геоэкологическому картированию. Имеющиеся возможности аналитических методов должны быть достаточными для того, чтобы выполнить значительный объем работ, предусмотренных программой исследований. Кроме того, необходимо учитывать, что при опробовании техногенных месторождений и объектов аналитические исследования должны быть высокопроизводительными и экспрессными в сочетании с надежной работой аппаратуры и сравнительной ее простотой в эксплуатации. Также необходимо иметь отработанные схемы исследования объектов: пробоотбор → пробоподготовка → анализ → обработка → контроль → информационная база.

Исследования на всех стадиях выполнения работ должны быть четко согласованы и обеспечены методически и метрологически, что обусловит высокий уровень и качество работ, доступность для пользователей.

Рационально для решения данной задачи использовать в качестве базы ядернофизические методы. Рекомендации по применению ядернофизической аппаратуры и методического обеспечения, отработанных на ряде объектов Урала и Западной Сибири, приведены в табл. 2.

Рассмотрим некоторые примеры внедрения предложенных рекомендаций.

Анализ горных пород, руд, техногенных образований на тяжелые, благородные и редкие металлы

Горные породы, руды, продукты и отходы их переработки, как правило, представляют собой отдельные объекты анализа, отличающиеся как по составу наполнителя, так и по содержаниям определяемых компонент.

При геохимических исследованиях, как правило, изучают распределение рассеянных и рудных элементов в горных породах различного состава. В этом случае задача сводится к определению достаточно широкого круга тяжелых элементов ($Z > 26$) в легком наполнителе (породообразующие окислы), содержание определяемых элементов находится на уровне $< 0,1 \%$. Возможности рентгеноспектрального анализа определяются соотношением пределов обнаружения различных элементов и их кларков. Многолетний опыт использования рентгеноспектрального анализа в геологии свидетельствует о том, что в большинстве геохимических проб уверенно опре-

деляются до 30÷35 элементов, кларки и средние содержания которых выше или близки к пределам обнаружения: Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, W, Pb. Задача анализа геохимических проб близка к задачам экологических исследований, когда требуется определение тяжелых и токсичных элементов на уровне ПДК.

При анализе руд задача сводится к определению рудных и ряда сопутствующих компонент. Анализ руд – задача различной степени сложности: 1) руда имеет постоянный по составу наполнитель и небольшой диапазон изменения полезного компонента; 2) руда является многокомпонентной, и содержания полезного компонента и наполнителя меняются в значительных пределах.

Отходы промпредприятий занимают промежуточное место между горными породами и рудами: с одной стороны, при извлечении полезного компонента руда обедняется и превращается в «пустую» породу, а с другой – в процессе промышленной переработки различных полезных ископаемых происходит перераспределение элементов, и в отходах в промышленных количествах могут накапливаться полезные компоненты, т. е. отходы становятся фактически рудами других элементов.

Предлагаемая методика выполнения измерений содержания элементов в горных породах, рудах и отходах их переработки [1] использует традиционные для РФА методические приемы и способы учета фона, влияния матрицы и мешающих элементов. Методика предназначена для определения содержания хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, свинца, вольфрама, рубидия, стронция, иттрия, циркония, ниобия, молибдена в порошковых пробах горных пород, руд и отходов их переработки в диапазонах, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Элементы и диапазоны определяемых содержаний для горных пород, руд и отходов их переработки

Элемент	Диапазон, %	Элемент	Диапазон, %
Хром	0,005 - 20	Свинец	0,005 - 1
Марганец	0,01 - 20	Вольфрам	0,005 - 1
Железо	0,01 - 20	Рубидий	0,005 - 0,5
Кобальт	0,005 - 5	Стронций	0,005 - 0,5
Никель	0,005 - 1	Иттрий	0,005 - 0,5
Медь	0,010 - 5	Цирконий	0,005 - 0,5
Цинк	0,005 - 1	Ниобий	0,005 - 0,5
Мышьяк	0,005 - 1	Молибден	0,010 - 1,0

Методика реализована на сканирующем рентгеновском кристалл-дифракционном спектрометре «Спектроскан». При анализе проб одного геологического объекта допускается использовать рядовые пробы конкретного объекта (не менее 5 для каждого элемента), в которых достоверно известно содержание анализируемого элемента (по результатам химического анализа). В качестве градуировочных образцов для построения аналитических зависимостей используют стандартные образцы горных пород, руд и продуктов их переработки или стандарты предприятия. Материал образца (если это не государственный стандартный образец) должен быть измельчен до крупности 74 мкм.

Отходы промышленных производств различного цикла являются объектами анализа различной степени сложности с точки зрения РФА. С одной стороны, это могут быть простые по элементному составу образцы, с невысокими содержаниями элементов, близкие по ядернофизическим свойствам к горным породам. Для анализа таких объектов во многих случаях достаточно для получения истинных результатов использования стандартных образцов горных пород. Но, с другой стороны, это могут быть пробы с достаточно высокими (до 79-80 %) содержаниями некоторых металлов.

Наиболее хорошие результаты при анализе отходов металлургического производства были получены с использованием двух способов: разбавление проб нейтральной средой и анализ в «тонком» слое. Эти методические подходы используются при анализе руд различных элементов, а также в отсутствии стандартных образцов («тонкий» слой) [2], но связаны с более высокими временными затратами, а также повышенными требованиями к качеству подготовки проб [3].

Для экспрессного определения содержания золота методом рентгенофлуоресцентного анализа в диапазоне концентраций 0,1-1,0 (при отсутствии элементов, образующих осадок основных солей: Sn (IV), Sb (III, V), Ti (IV), Mo) и 1,0-50,0 г/т была применена методика, суть которой заключается во вскрытии точной навески измельченной породы (руды), селективном концентрировании золота на сорбционной колонке, элюировании концентрата, нанесении элюэнта с концентратом на бумажный фильтр и определении концентрации золота рентгенофлуоресцентным методом. Если массовая концентрация золота в исследуемой пробе превышает 50 г/т, то возможно прямое определение содержания золота без предварительного его выделения и концентрирования. Методика позволяет определять содержание золота в диапазоне концентраций 1,0-50,0 г/т (разработка НПО «Спектрон»).

Нами разработана методика нейтронного активационного количественного анализа горных пород, руд, минералов, продуктов и отходов их переработки, почв для определения в них содержания следующих элементов: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Ho, Yb, Lu, Th, Sc, Au, Ta, W, As, Sb, Re, Hf, Hg, Co. Диапазон определяемых содержаний приведен в табл. 4. В качестве нижнего предела диапазона указаны пределы определения.

В зависимости от состава матрицы анализируемой пробы, соотношения определяемых и мешающих элементов пределы определения могут меняться в 1,5-2 раза в ту или иную сторону. Для сложных, с точки зрения НАА, проб (например, шлаки металлургического производства, содержащие повышенные содержания хрома, натрия и других элементов с высокими активационными характеристиками) предел определения может быть значительно выше.

Методика нейтронного активационного определения содержания элементов заключается в облучении исследуемых проб в реакторе потоком тепловых нейтронов и последующем измерении наведенной активности на гамма-спектрометре с полупроводниковыми детекторами [4].

Таблица 4

Диапазон определяемых содержаний пород, руд, минералов, продуктов и отходов их переработки, почв

Элемент	Диапазон	Элемент	Диапазон
Лантан	0,0004-0,1	Лютеций	0,00004-0,05
Церий	0,0005-0,1	Скандий	0,00005-0,1
Неодим	0,003-10	Золото	0,000005-0,001
Празеодим	0,05-3	Тантал	0,0005-0,005
Самарий	0,0008-2,5	Сурьма	0,00005-0,001
Европий	0,00005-0,05	Иридий	0,0001
Гадолиний	0,001-6	Кобальт	0,00005-0,02
Иттербий	0,00006-0,3	Ртуть	0,00005-0,005

Наибольшую сложность представляет нейтронный активационный анализ отходов металлургического производства: шлаки, содержащие хром (> 1 %), вольфрам (> 0,05 %), цинк, пыли производства ферромолибдена с повышенным содержанием молибдена и рения и т. п. Подобные пробы после облучения, даже кратковременного (10-15 мин.), имеют высокую общую активность, что не позволяет направлять их на анализ непосредственно после окончания облучения, требует длительной выдержки или применения специальных фильтров.

Анализ отходов промышленных производств различного технологического цикла имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при выполнении нейтронных активационных измерений. Особую сложность при анализе представляют отходы металлургических производств. Наличие достаточно широкого круга мешающих элементов не позволяет применять методику НАА горных пород к отходам промпроизводств без учета особенностей их состава [5].

Методика нейтронного активационного определения элементов в горных породах и отходах их переработки аттестована Госстандартом РФ.

Экспресс-анализ отходов на местности

В настоящее время накоплены значительные массы отходов, образовавшихся при производстве и переработке минерального сырья. К таким отходам относятся шлаки металлургического производства. Значительная часть шлаков после переработки, а в ряде случаев и без нее представляет интерес для дополнительного извлечения полезных компонентов. Возникает необходимость в экспресс-анализаторах, которые можно было бы использовать для анализа шлаков, в том числе и на «легкие» элементы (MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO). Кроме этого, контролируя состав шлаков на местности или в процессе производства, можно контролировать технологический процесс и качество производимых продуктов.

Для анализа шлаков металлургического производства предложено использование модифицированного варианта рентгеновского бездифракционного анализатора «Барс-3м». Анализатор имеет две сменные головки. Каждая головка настроена на определение четырех элементов: первая головка – Mg , Al , Si , Ca ; вторая – Cr , Mn , Fe , Ni . Использование обеих головок позволяет последовательно определять 8 элементов.

Для построения градуировочной зависимости были использованы рядовые производственные пробы Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК) и Челябинского электрометаллургического комбината (ЧЭМК) с известными по результатам химического анализа содержаниями определяемых элементов. Содержания элементов изменялись в диапазонах, %: MgO – 1,5-29,6; Al_2O_3 – 1,5-7,5; SiO_2 – 10,5-49,5; CaO – 11,0-22,0; Fe_2O_3 – 0,5-10; MnO – 18,3-49,5. Измерялись насыпные пробы истертых (до 0,1-0,3 мм) шлаков. Для каждой пробы проводилось по 3 измерения с экспозицией 3 с.

По результатам измерений в пробах наблюдается линейная зависимость, коэффициенты корреляции имеют достаточно высокие значения – от 0,87 до 0,99. Погрешность анализа обусловлена, главным образом, пробоподготовкой и точностью химического анализа производственных проб, используемых для построения градуировочной зависимости. Учет этих факторов при разработке методики анализа конкретных шлаков позволит снизить погрешность и выполнить экспресс-определения с приемлемой точностью.

Предложенный вариант анализа шлаков позволяет оперативно анализировать шлаки, в том числе непосредственно в цехе. Анализ одной пробы занимает от 10 до 30 минут, в зависимости от требуемой точности.

Заключение

Институтом испытаний отработан оптимальный аппаратно-методический комплекс инструментальных методов анализа для исследования объектов окружающей среды в системе рационального недро- и природопользования, и на его основе создан многоцелевой Испытательный центр, в состав которого входят две лаборатории – аналитическая и радиационного контроля. Предлагаемый комплекс включает в себя следующие базовые методы анализа и их аппаратурную реализацию:

1. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА), который выполняется на сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре «Спектроскан», а для измерений на местности используется экспресс-анализатор типа «Барс-3м».

2. Нейтронный активационный анализ горных пород, руд, продуктов и отходов их переработки, объектов экологического контроля. Анализ выполняется путем облучения проб тепло-

выми нейтронами в ядерном реакторе и последующей регистрации наведенной гамма-активности на полупроводниковом гамма-спектрометре.

3. Исследования объектов по радиационному фактору. Работы выполняются в специализированной лаборатории радиационного контроля.

В качестве дополнительных или арбитражных методов исследований используются атомно-абсорбционный, хроматографический и химический анализы.

Предложенный комплекс инструментальных методов позволяет: 1) успешно решать задачи по исследованию элементного состава горных пород, руд, металлов, отходов промышленных производств различного типа (в том числе на уровне микропримесей), контролировать полноту извлечения полезных компонент из перерабатываемых материалов, а также следить за «уровнем поступления» элементов в отвалы; 2) решать задачи экологического мониторинга, в том числе радиозоологического, при этом объектами анализа являются почвы, вода и воздух. Аналитические данные и результаты, полученные на их основе и представленные в работе, получены в Испытательном центре, аккредитованном на техническую компетентность и независимость в соответствующем порядке органами Госстандарта РФ в Системе аккредитации аналитических лабораторий радиационного контроля.

Нами отработаны предложенным комплексом природные объекты: Березняковское золоторудное, Западно-Тугровское нефтяное, несколько хромитовых, медноколчеданных и флюоритовых месторождений; техногенные объекты: золоотвалы Рефтинской ГРЭС, шламы Качканарского ГОКа, отвалы медеплавильных месторождений, почвы территорий заводов металлургических предприятий, нефтегазопромыслы Западной Сибири.

Внедрены под конкретные геологические, технологические и экологические задачи 11 аналитических комплексов: Челябинский электрометаллургический комбинат – для анализа готовой продукции и отходов; СФ НИКИЭТ (г. Заречный, Свердловская обл.) – для технологического контроля золота и ртути; Курганский машиностроительный завод – стали и сплавы, почвы, воздух рабочей зоны; Мегионнефтегаз – стали и сплавы, объекты окружающей среды; Южно-Уральская горно-рудная компания (г. Челябинск) – горные породы и руды; ГорСЭС (г. Новоуральск, Свердловская обл.) – биологические объекты, почвы, воздух, вода; Тобольская биологическая станция – биологические объекты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глушкова Т. А. Ядернофизический анализ в системе рационального природопользования: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 1995. 19 с.
2. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
3. МВИ №6-94. Методика определения содержаний элементов в порошковых пробах руд, горных пород и продуктах их переработки методом рентгенофлуоресцентного анализа. Екатеринбург: Испытательный центр, 1994 / Сogl. ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.
4. МВИ №5-94. Методика нейтронного активационного определения элементов в объектах окружающей среды с применением полупроводникового гамма-спектрометра. Екатеринбург: Испытательный центр, 1994 / Утв. ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.
5. Промышленные отходы ЧЭМК: состав, направления использования / Талалай А. Г., Макаров А. Б., Глушкова Т. А. и др. Екатеринбург: НТО «Горное», 1995. 62 с.