

激光致荧光分析用于矿岩 鉴定和质量控制

德国普鲁萨格金属公司矿产经济师 H.F. 布罗伊谢尔

摘要：所有矿物在激光脉冲照射下都发出荧光。据此原理和矿物各自的荧光特性制成的激光致荧光 (LIF) 分析仪，在矿业中可用于矿岩鉴定和质量控制。介绍了 2 种 LIF 分析仪样机在采、选作业中的试验情况。

关键词：选矿 激光致荧光 矿岩鉴定 吸收光谱 在线质量控制

1 背景

在 1982~1987 年的几年中，一小批科学家参加了德国普鲁萨格金属股份公司 (Preussag AG Metall) 的一个科研开发项目，即研究光致荧光 (LIF) 在勘探中的应用 (Broicher, 1987)。在对 70 种不同矿物的光致发光性质进行广泛研究后，制成了 1 台车载荧光仪，并在土耳其做了现场试验。后来，该公司因故取消了勘探与采矿部分，致使该项目于 1987 年被迫中止。用于松散固体物料质量控制的 LIF 分析仪（一种光—电子装置）的研制也不符该公司需求，故，参加该项目的研究人员不得不于 1992 年靠自力更生继续推进该项目，并且于 1997 年与德国 AIS 佐默有限公司 (AIS Sommer GmbH) 合作。

2 目的

现行的研制计划的目的是：在对运行中的输送机和敞露汽车上的松散固体物料以不接触和实时的方式在变化距离的上方进行在线质量监控。这种装置的应用不仅限于矿

业，本文只介绍与矿物、矿山和选矿厂有关的方面。

根据现代的质量控制原理，在生产与加工过程中，该装置能对破碎的岩石、矿石和精矿尽早进行质量监控。

该装置的主要应用领域，见于拥有采场内破碎作业和用输送机运送破碎岩石的大型露天采场内确定废石与低品位或高品位矿石过程中。第二个应用领域是露天矿或地下矿内汽车或前装机装载物的质量控制。在选矿厂中，该装置为分类、混矿和处理，例如为药剂配方提供信息。

这种装置所利用的矿物的物理性质是光致发光。该项目的雄心勃勃的技术目标不仅包括测定吸收光谱与发射光谱，而且包括不同矿物的衰变时间和量子效率。

3 光致发光

3.1 事实与参数

光致发光 (PL) 是在光的范围内物质的一种物理性质，即指在电磁波长为 100~1 400nm 范围内，以较短波长的光辐照来诱致较长波长的发光 (Marfunin, 1979)。历史

上,用于PL的“荧光”一词根据人眼的分辨率,定义为只在被照射时发出的可见的余辉光,该光也被称为“磷光”。

大多数矿物的PL不是由该矿物本身固有的物理性质造成的,而是由晶体结构的缺陷和(或)微量元素的离子造成的,所有这些离子都与该矿物的成因有关。因此,一种矿物可以有不只一个而是好几个辉光中心。虽然大多数微量元素对PL强度起到积极作用,例如稀土元素,但也有一些元素能抑制荧光,例如铁和锰。

PL用下列4个参数加以描述,它们实际上只涉及单个的辉光中心:

- 吸收;
- 发射;
- 持续时间;
- 量子效率。

吸收光谱表示变化的激发波长情况下某一选定发射波长时的发射强度,即取荧光发射强度的最大值。

发射光谱表示固定的激发波长情况下,变化发射波长(一个到数个发射峰值波长)时发射光的强度(图1)。

在激发结束之后,该PL强度随时间而减低(图2)。最后得到的各衰退曲线的e函数(e-function)用持续时间来描述,持续时间是该强度从100%值减低到36.8%值($1/e$ 值)所需的时间。

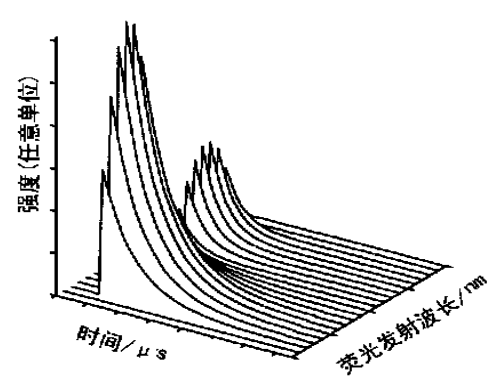


图2 光致发光的衰退曲线,2个辉光中心

量子效率是指给定的辐照光激发与荧光发射波长时,光能输入量与输出量之间的比率。

虽然测定和估量前3个参数是现代技术惯例,将量子效率利用于岩石鉴定和质量控制则是新的发展。

3.2 岩石鉴定

由于矿物中的PL主要是由掺杂在晶体内的微量元素引起的,所以大多数矿物具有多于一个的辉光中心,而且来自不同矿体,甚至来自同一矿体不同部位的矿物,可能呈现不同的PL。因为大多数矿石或岩石都是各种不同矿物的复合物,通常有着甚至能互相影响的许多辉光中心。

矿物的PL发射光谱具有150~300 nm的半谱带(half band)宽度,在峰值与元素有关且极狭窄之处,它比X射线荧光只能提供很不重要的信息。

因为来自所有辉光中心的所有PL已经叠加,还因为这些辉光中心的光谱很宽,一块岩石/矿石的发射光谱是难以测定的,尤其是当追求的只是一种矿物甚至只是一种元素的定量分析数据时。当然,衰退曲线也是来自单个辉光中心的所有单个曲线的叠加物。

必须了解和承认,唯独在非常有利的条件下,PL分析才能给出一块岩石/矿石的特

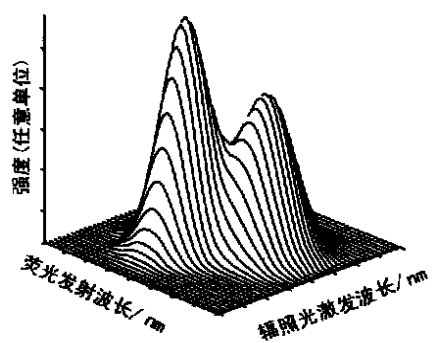


图1 光致发光的激发与发射,2个辉光中心

有性质的直接定量分析值。

然而在一个矿山的地质环境内，不同岩石类型的数量是比较小的，因此在矿石与废石之间，甚至在低品位矿石与高品位矿石之间，PL 性质的差别可能是显著的。

PL 的这些差别悬殊的特点不用于分析该岩石/矿石的特定成分，而是将标准化的方法应用于测定 PL 的特征，以便为赋存于给定的矿山环境中所有类型的岩石和矿石建立一种参考文件。特征种类的形成简化了该岩石/矿石的分类。

在生产中将同样的标准化方法应用于读出“未知的”岩石/矿石的特征，并且将这些特征与该参考文件中的特征相对照，用以鉴定该岩石/矿石，将它划入相应的类别。这种方法通常叫做“按手印”。在此将引入岩石鉴定 (rock-id) 一词。

3.3 激光致荧光 (LIF)

术语“激光致荧光”(LIF) 已有明确定义。现时 LIF 应用在环境控制 (Bogue, 1995)、速度测量 (Demtröder, 1991)、热力过程评价 (Fischer et al., 1997) 等领域。

LIF 在矿业中的应用是最近的事，至今尚未广为人知。但今天工业界已能利用来自军用的臻于成熟的激光，这项技术肯定也将进入简陋的矿业环境。脉冲激光的高能量几乎在所有岩石中都能诱发荧光，从而为其有效应用开创了广阔的领域。

4 用 LIF 鉴定岩石

用激光致荧光鉴定岩石确实不是什么新鲜事，在加拿大尤其如此，70 年代后期加拿大的 Scintrex 公司研制了一种装在直升机上的荧光传感器，它能在大约 70m 距离的上空对大地进行辐照勘探 (Seigel, 1979)。1987 年，普鲁萨格金属股份公司测试了一种车载荧光传感器，也用于勘探。1986 年，澳大利亚公共卫生科学与工业研究组织

(CRISO) 获得了“确定煤的性质”的一项专利，涉及 LIF 的各种用途 (Haub et al., 1986)。

用 LIF 鉴定岩石的上述 3 个例子没有一个成功的。这些勘探系统失效是因为数量众多的矿物呈现类似的 PL，这在未知的地质环境中大大降低了这种系统的效率。那些日子里由于航测装置没有全球定位系统，核实大地情况成了又一重大难题。车载系统进入没有植被的露头 and 地区，如沙漠地带进行地质勘探受到限制。据认为 CSIRO 靠 LIF 分析为煤的各种性质做定量测量，特别需要 PL 的有限的辨别性能。

这里提到的 LIF 岩石鉴定法是仅用于已知的地质环境中的定量或半定量方法，在此环境中所有岩石或矿石可能类型的特征已载入文件中供参考用。

5 定量测定

为了取得精确的分析数据，人们甚至采用那些基本上不胜任的装置或方法，这是完全可理解的。而为此用途而研制开发 LIF 分析和分析仪的前景又非常渺茫。不过，除了“按手印”以外，在改进 LIF 的分析性能方面进行一些探索还是值得一提的。

首先，最基本、最简单的解决办法是将 LIF 分析限于只有 2 种成分的混合物中，其中各单个成分呈现强烈发散的 PL 性质。这种方法的一些实际例子是废石中的白钨矿、铁矿石里的磷灰石或围岩里的油母页岩。

其次，必须用适宜的 LIF 分析仪尽量减少能促成累加信号的辉光中心的数目。在某些特定场合中，靠选择激发波长就能做到这一点。这种波长在某一混合物中能诱发荧光，最好是在我们感兴趣的那一种成分中诱发荧光，如果该成分具有较长的持续时间的的话，就能按如下方式选择测量的时间，即令

这些成分的衰退曲线趋近于零，而我们感兴趣的成分将继续发出荧光。

第三，不仅根据 PL 强度的直接读数进行估量，而且对取自不同谱带和（或）不同时间窗口的成对读数的比率进行计算和估量。如果这些读数以良好的分辨率覆盖整个放射光谱，则该曲线的二阶导数和三阶导数就能为评价人揭示信息。

6 LIF 分析仪

应用现代技术所设计的荧光传感器，即 LIF 分析仪非常类似于光探测与测距系统，并且已有详尽介绍（Measures, 1984; Demtröder, 1991）。

该 LIF 分析仪是根据具体任务的复杂性进行设计的。设计方案可分 2 种：

——简易型。只配有用于激发的 1 个激光束和 1 条光接收器通道，没有衰退曲线分析；

——高级型。配有不同波长和能级的多个激光束和具有选定光谱带和时间分辨信号分析的多条光接收器通道。

LIF 分析仪的各种构思见于专利文献（Broicher and Zydek, 1995）中。

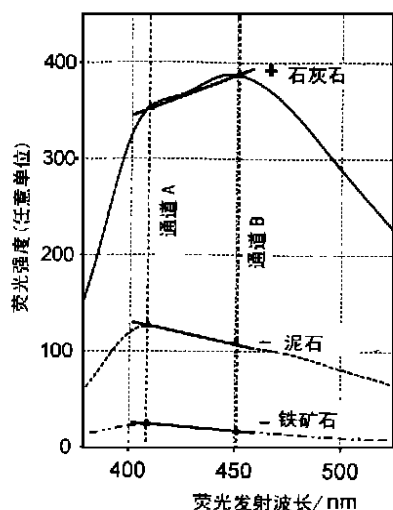


图 3 岩石的荧光发射光谱

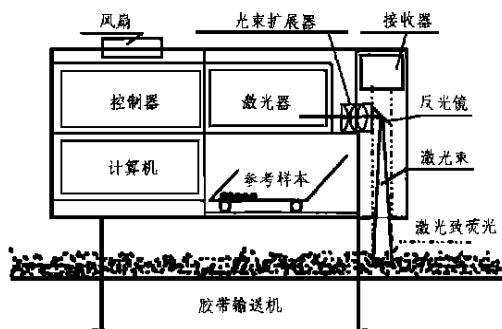


图 4 NO.1 LIF 分析仪

6.1 No.1 LIF 分析仪

第一台 LIF 分析仪于 1994 年末设计，1996 年制成。它是为在德国某矿山做岩石鉴定而设计的。经过破碎和分级的岩石在地下混制厂中充当骨料，用以生产稳定的优质混凝土。岩石类型从鳞状铁矿石到其中含量较高的泥石和石灰石。

用光谱荧光计做的初始研究得出如图 3 所示的放射光谱。从中可以看出，激发波长在 220~270 nm 的范围内时，荧光反射波长为 410~450 nm 的荧光强度：

——对于石灰石始终高于 450 nm；

——对于泥石和铁矿石始终高于 410 nm。

No.1 LIF 分析仪示意图如图 4 所示。一种其中气体介质生成持续时间短暂，但产生激光的分子效率很高的隐性荧光（crypto-fluor）激发物质，它能发射波长为 248 nm 的激光束。该光束经扩展以便辐照面积为 50 mm×100 mm 的岩石表面。通过 1 台双通道接收器的 2 个截然不同的光谱带来观察岩石表面反射的荧光，各衰退曲线经数字化处理后传送给计算机，这台计算机不仅测定有关信号，还控制该装置的各种作业。用装设在该分析仪内的参照样本进行自动检查是重要的。

用 No.1 LIF 分析仪测定同一类型石灰

石、泥石和铁矿石如图 5 所示。图中的信号展示与采自光谱荧光计的信号有同样的数量级和次序。对于石灰石来说，通道 B 的信号总是大于通道 A 的信号，泥石和铁矿石则表明恰好相反，鉴别不同岩石甚至这 3 种岩石的混合物的另外一种办法是利用石灰石的衰退曲线的明显差异，以及其持续时间比泥石和铁矿石的明显增加。

制造 NO.1 LIF 分析仪所需的时间很长，费用很大。历经 26 个月时间，花费将近 22 万美元，该装置才得以通过验收试验。

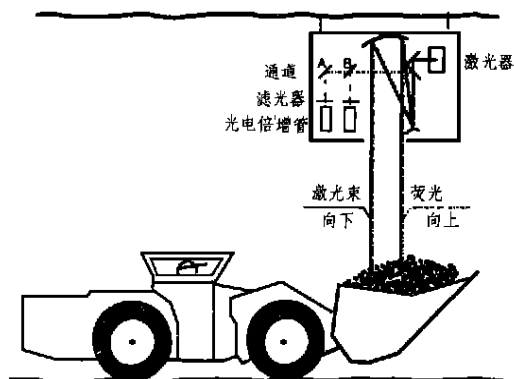


图 7 NO.2 LIF 分析仪

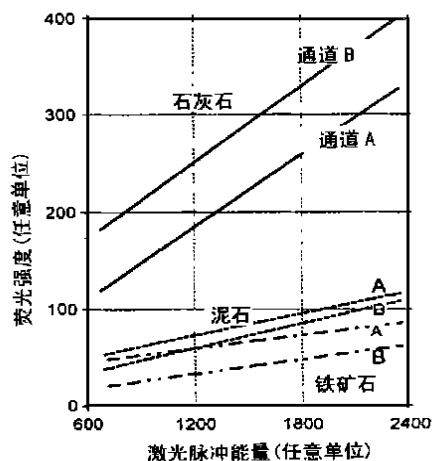


图 5 NO.1 LIF 分析仪测量结果

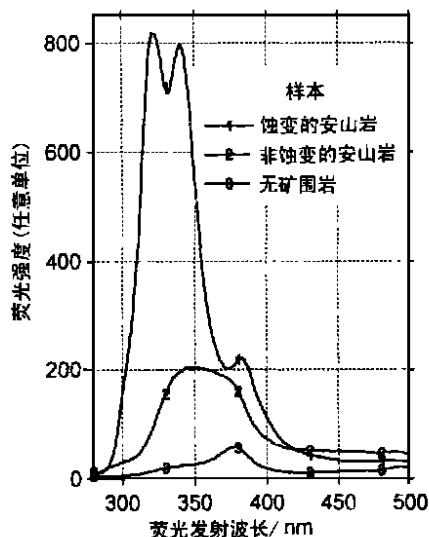


图 8 用光谱荧光仪的测量结果

6.2 NO.2 和 NO.3 LIF 分析仪

在详细调查了相应矿体中的含磷铁矿石和废石的 PL 之后，证明了 LIF 分析仪能根据该矿石的平均含磷量给原矿分类。而且证明了在一定程度上它能确定该原矿中废石的总量。图 6 中给出了用光谱荧光计得到的读数，它表明波长接近 360 nm 时磷含量的影响很强；而波长接近 440 nm 时多半是废石。

该 NO.2 LIF 分析仪可给铲运机铲斗里的装载物分类，该铲运机从放矿点将矿石运往 4 个矿石溜井之一。重载的铲运机以低速在该 LIF 分析仪下方通过，司机在翻卸矿石

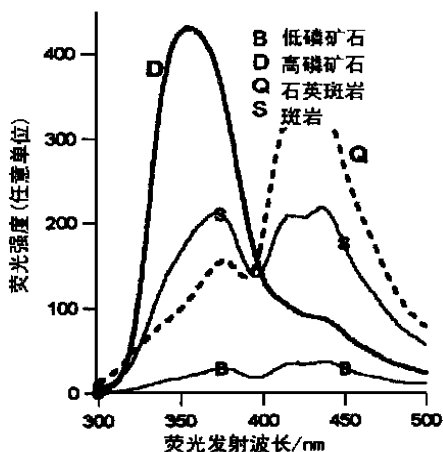


图 6 用光谱荧光仪的测量结果

处立即得到信号。

该装置必须在变化距离的上方进行测量,这就需要一种可伸缩的光发送与接收系统,以使其始终辐照和观察着尺寸相同的面积。因为铲运机的铲斗具有 $2\text{ m}\times 3\text{ m}$ 的敞露面积,该LIF分析仪应装有2套发送器/接收器光学装置,以使装在铲斗里的矿石表面受到两列光学取样。图7示出设有一套发送器/接收器的光学装置以及LIF分析仪在平巷内的装设情况。

NO.3 LIF分析仪安装在选矿厂的1条胶带输送机的上方。因这条胶带上的装载物以 $\pm 10\text{ cm}$ 的表面波动发生变动,这个装置上的光学仪器也按可伸缩的原理布置。这2套光学仪器与该输送机的轴线保持一致。激光头内的频率倍增器将产生 266 nm 和 355 nm 2种波长,它们被分开,发送给每一套发送器/接收器光学装置。所以该胶带输送机上的岩石/矿石接受到2个不同的激光束的辐照,接收到的信号将被同时测定磷含量和废石含量。

NO.2 LIF分析仪的开发、制造和测试按18万美元预算,NO.3 LIF分析仪则稍贵一些。这些样机的设计和制成估计需时18个月。

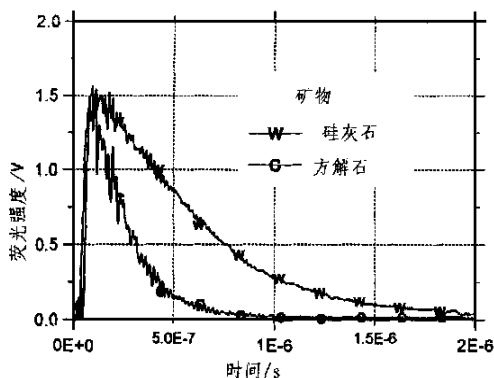


图9 用NO.1 LIF分析仪的测量结果

7 未来应用

在光谱荧光计和LIF分析仪都可用来测定吸收光谱与放射光谱以及按时间分辨的荧光的地方,对LIF分析技术的未来应用做了研究。正在进行的研究涉及以下几种应用:

——南美洲某斑铜矿层系的不同岩石/矿石,其贫化控制特别重要(图8);在许多斑铜矿层系中,矿石品位与相应围岩的蚀变程度有关,或至少与矿石和无矿岩石在蚀变程度方面的差别有关。在大多数情况下该矿石的荧光是由蚀变矿物引起的,而不是由该铜矿物引起的。

——欧洲某采场的硅灰石与方解石(图9):质量管理体系是基于从采石场到最终产品的自动控制。在这里,硅灰石与方解石的时间分辨PL信号的差别极为明显,使粗粒物料的完整的岩石鉴定便于进行,也便于确定粉矿混合物中各种成分所占百分数。

——欧洲某钾盐矿的溶解度高低不一的岩盐,浮选药剂将自动配方;

——某矿床不同部位的含铁 $0\%\sim 0.5\%$ 的石灰石,要求混矿得出含铁小于 0.25% 的产品。在这个用途中将测定铁分对荧光的抑制作用,因为该石灰石(已被稀土元素激活的方解石)的荧光强度的减退可能与含铁量的增大相关。

用激光致荧光分析做岩石鉴定和矿物质量监控的潜力是相当鼓舞人心的。高科技激光与电子学技术相结合使得在线LIF分析仪问世。这些分析仪可为矿业提供光学取样、遥感、时间分辨荧光分析和实时结果等。

参考文献

BOGUE, R., 1995. Fiber-optic fluorescence probe analyses oil pollution on-site. OLE, September, p.47-48.

BROICHER, H.F., 1987. Naturwissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Aspekte bei der Entwicklung und Nutzung eines Photolumineszenz-Sensors für die Rohstoffprospektion. Berliner Wissenschaftliche Abhandlungen, Reihe A/Band. 89, 88p.

BROICHER, H.F. and ZYDEK, A., 1995. Device for detecting quality alterations in bulk goods transported on moving belt conveyors, US 00 5 410 154.

DEMTRÖDER, W., 1991. Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, p.559-577.

FISCHER, W.G., MEYER, K.E., WACHTER, E.A., PERL, D.R., and KULOWITZ, P.J., 1997. Laser Induced Fluorescence Imaging of Thermal Damage in Polymer Matrix Composites, Materials Evaluation.

HAUB, J.G., EBERHARDT, J.E., and DEATH, D.L., 1986. Determination of properties of coal. Australia Patent Application PH 9237, Nov 28.

MARFUNIN, A.S., 1979. Luminescence and radiatio centers in minerals. Springer Verlag, Berlin.

MEASURES, R.M., 1984. Laser remote sensing. John Wiley and Sons, New York.

SEIGEL, H.O. and ROBBINS, J.C. 1979. Detection o certain minerals of zinc, tungsten, fluorine molybdenum, mercury and other metals using photoluminescence. Canadian Patent 1 134 166.

(宋彦琦 杨 勃 李显靖)

(收稿日期 2000—02—12)

石家庄工业泵厂——ZJ 系列渣浆泵

石家庄工业泵厂是国内渣浆泵大型专业制造厂, 本厂生产的 ZJ 系列渣浆泵是输送含有固体颗粒、磨蚀性或腐蚀性浆体的理想设备。该产品主要适用于电力除灰、冶金选矿、煤炭选煤。

ZJ 系列渣浆泵在水力设计、结构设计方面有创新, 过流部件采用抗强磨蚀的高铬耐磨合金铸铁制造, 具有效率高、节能、运行平稳可靠、震动小、噪声低、维修方便、使用寿命长等特点。该系列渣浆泵经国家工业泵产品质量监督检验中心检测, 其效率指标达到国际先进水平, 泵的整体性能指标为国内同类产品领先水平。相继荣获国家级新产品、机械工业节能机电产品等荣誉称号。1998 年 12 月, 得到中国机械工业质量体系认证中心颁发的 ISO9001 质量体系认证证书。

目前, 该产品已安全运行在全国 30 个省、市、自治区的 500 多家用户, 并远销加拿大、泰国、秘鲁、津巴布韦、孟加拉等国家。

主要技术参数

单台流量选择范围 $5 \text{ m}^3/\text{h} \sim 3\,600 \text{ m}^3/\text{h}$, 扬程选择范围 $1.4 \sim 133.7 \text{ m}$, 传动方式直联或皮带传动, 根据用户需要可串联使用。

欢迎查询详细资料

厂址: 石家庄市井陉矿区

邮编: 050100

电话: 0311-2072511 (总机)

0311-2073343 (销售处)

传真: 0311-2072808

http: //www. cn-pump. com

http: //www. slurry-pump. com

E-mail: salesdep@cn-pump. com