

Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation. 2005. Vol. 12. P. 537–541.

Sluzhenikin S.F. Platinum-copper-nickel and platinum ores of Norilsk Region and their ore mineralization // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. №. 6. P. 1288–1301.

Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., Susini J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra // Spectrochimica Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 63–68.

Wirth R., Reid D., Schreiber A. Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa // The Canadian Mineralogist. 2013. Vol. 51. P. 143–155.

З.Т. Абдрахманова, А.Н. Кан, Р.В. Юн, С.А. Ефименко
ТОО «Корпорация Казахмыс», г. Караганда
Serg_uf@mail.ru

Решение задачи максимального охвата балансовых компонентов при проведении РФА геологоразведочных проб в ТОО «Корпорация Казахмыс»

ТОО «Корпорация Казахмыс» является крупнейшим производителем катодной меди в Казахстане. Шахты и карьеры ПО «Жезказганцветмет», ПО «Балхашцветмет» и ПО «Карагандацветмет» разрабатывают месторождения медьсодержащих полиметаллических руд очень сложного вещественного состава: Жезказган, Жаман-Айбат, Жиландинская группа (Итауз, Восточная Сарыоба, Западная Сарыоба, Кипшакпай, Карашошак), Конырат, Саякская группа, Шатырколь, Нурказган, Абыз, Акбастау, Кусмурын.

Запасы руд и металлов вышеуказанных месторождений утверждены протоколами Государственных комиссий по запасам (ГКЗ) полезных ископаемых СССР и РК. Согласно этим протоколам максимальный список основных и сопутствующих компонентов по всем месторождениям, разрабатываемым ТОО «Корпорация Казахмыс», достигает 15 – это Cu, Pb, Zn, Ag, Au, Re, S (сульфидная), Se, Te, Mo, Cd, As, Co, In, Hg. Следовательно, содержания этих элементов должны (в идеале) измеряться переносными и стационарными энергодисперсионными рентгенофлуоресцентными (EDXRF) спектрометрами, которые анализируют геологоразведочные пробы, т. е. определение содержаний этих 15 элементов является конечной целью аппаратурных и методических EDXRF исследований, ведущихся в корпорации. Достижение этой цели позволит с максимальной информативностью проводить геологоразведочные работы во всех горных подразделениях ТОО «Корпорация Казахмыс» и существенно сократить затраты на химический анализ, т. к. химические анализы проб с рудных пересечений будут заказываться не «вслепую», а в полном соответствии с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В ТОО «Корпорация Казахмыс» с 1971 г. применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) и опробования (РФО) руд, поэтому все лаборатории рентгенофлуоресцентного анализа оснащены EDXRF лабораторными спектрометрами, в частности, РЛП-21Т (ТОО «Аспап Гео», г. Алматы, Казахстан), различных модификаций.

Спектрометр РЛП-21Т (модификация 2010 г.) позволяет одновременно определять содержания 31 элемента (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Mo, Fe, Se, As, Ba, W, Bi, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Al, Si, S, Ca, Ga, Br, Sr, Zr, Rb, Y, Nb, Pd, U, Th), причем легкие элементы (S, Si, Al) определяются без использования вакуума или инертного газа и за одно измерение с остальными элементами. Экспозиция измерений – 150 с. Предел обнаружения Ag (критерий 3 σ) составляет 0.76 г/т.

Спектрометр РЛП-21Т (2010) базовой комплектации «закрывает» 10 элементов (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Co, Mo, Se, As, S) из вышеприведенного списка.

Один из спектрометров РЛП-21Т (2010) оснащен опцией «РФА на рений». Данная опция позволяет определять содержания 19 элементов: Re, Cu, Zn, Pb, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, As, Se, Ba (оценка), S (оценка), W. Исследования показали, что спектрометр обеспечивает точность РФА по III категории, начиная с содержаний Re 1.5+ г/т, при экспозиции измерений 500 с. Эта опция используется в отдельном режиме. Таким образом, спектрометр РЛП-21Т (2010) «закрывает» 11 элементов списка, и «не закрытыми» остаются четыре элемента – Au, Te, In, Hg.

Следующий этап – это оснащение лабораторий РФА спектрометрами РЛП-21Т новейшей модификации и, в частности, РЛП-21Т (2020) (рис. 1). В этих спектрометрах используется рентгеновская трубка с напряжением 60 кВ; FAST SDD детектор площадью 70 мм²; турель, рассчитанная на 10 (а не девять, как раньше), кювет с пробами (сами кюветы и по высоте, и по диаметру больше); шесть режимов работы, главные из которых: «Общая» на 40 элементов и соединений (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, S_{общ}, SiO₂, Mo, Se, CaO, Mn, Al₂O₃, P, R, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pd, Sn, Sb, BaSO₄, Ta, W, Hg, Bi, Th, U) и «Общая La» на 42 элемента (то же, что и в режиме «Общая», плюс In, Te); режимы «TeФ» и «LaФ» (Ф – фильтр) для высокоточного РФА при низких (<1.0 г/т) содержаниях Ag, Cd, Te, In, Se и ряда других элементов; регулируемая экспозиция измерений – от 80 до 150 с.

В таблицу «Процентное содержание элементов» спектрометра РЛП-21Т (2020) включены, в частности, In, Sn, Sb и Te по сравнению с таблицей «Процентное содержание элементов» спектрометра РЛП-21Т (2010). Ввод этих элементов потребовал существенной переработки рентгенооптической схемы датчика спектрометра, замены мишени из теллура на мишень из лантана и программного обеспечения. Таким образом, в сегменте «Лабораторный РФА» из всего списка основных и сопутствующих элементов остались не «закрытыми» только Au и частично Re.

Теперь подробнее остановимся на ситуации с охватом списка основных и сопутствующих элементов в сегменте «РФО руд и керна». До 2017 г. для целей РФО использовались переносные EDXRF спектрометры РПП-12 (ТОО «Аспап Гео», г. Алматы, Казахстан). Спектрометр РПП-12 – это радиоактивный источник закрытого типа плутоний-238 с пропорциональным детектором излучений СИ-1, устройством регистрации и обработки результатов. Ре-

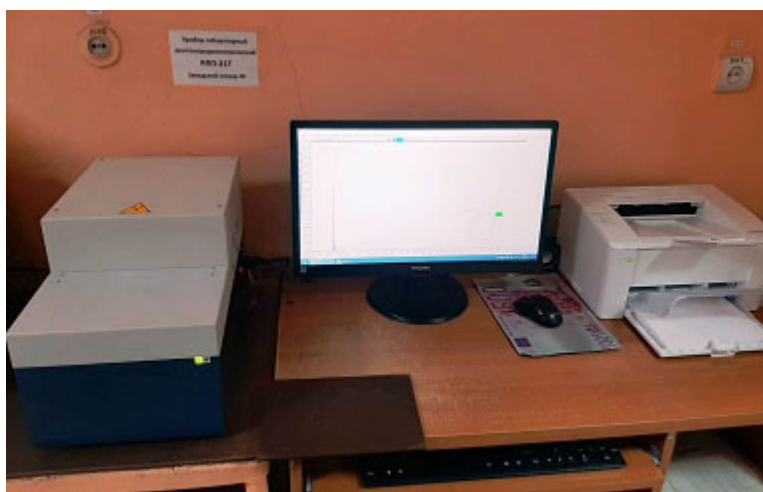


Рис. 1. EDXRF спектрометр РЛП-21Т (2019).

гистрирует четыре элемента (Cu, Pb, Zn, Fe). Очевидно, что этот спектрометр, закрывающий всего три элемента списка, необходимо было бы заменить на спектрометр с большим списком определяемых элементов. Для этого следовало бы: а) перейти на использование рентгеновской трубки – это расширит верхний энергетический интервал возбуждающего излучения и, следовательно, список определяемых элементов (в частности, определять содержания Ag и Cd); б) перейти на использование полупроводниковых (Si-Pin и SDD) детекторов с более высоким энергетическим разрешением. С 2017 г. на рудники начали поступать переносные EDXRF спектрометры РПП-12П и РПП-12Т.

Спектрометр РПП-12П должен был заменить спектрометр РПП-12. Спектрометр РПП-12П – это радиоактивный источник закрытого типа плутоний-238 с кремниевым дрейфовым детектором SDD площадью 25 мм² с термоохлаждением и энергетическим разрешением 140 эВ по линии 5.9 кэВ; беспроводной передачей сигнала от датчика к прибору; смартфоном CAT s60 с ударопрочным корпусом (вместо устройства регистрации и обработки результатов). Регистрирует 12 элементов: Cu, Zn, Pb, Fe, Ba, K, Ca, Ti, Mn, Ni, As, Sr. Однако этот спектрометр «закрывает» только пять элементов списка.

Спектрометр РПП-12Т разрабатывался для определения предельно низких (1 г/т +) содержаний Ag, Cd и ряда других элементов. Спектрометр РПП-12Т (рис. 2) включает: детектор SDD (S = 25 мм², термоохлаждение, разрешение 140 кэВ по линии 5.9 кэВ); рентгеновскую трубку (50 кВ, 10 Вт); до 4 см² площади сбора аналитической информации с поверхности объекта; беспроводную передачу информации от датчика к устройству регистрации и обработки информации; серийный смартфон с операционной системой Android, с защитой класса IP67 и мощным (8000 мАч) аккумулятором; устройство для проведения РФА порошковых проб; три рабочих режима: естество, kern, порошок; комплект из двух (по 1.0 м) штанг (после окончания гарантированного срока можно дополнительно заказать 2–3 штанги); варианты исполнения – шахтный и карьерный (керновый); вес датчика – не более 1.5 кг. Регистрирует 34 элемента: Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, As, Ba, Fe, Mo, Mn, Ti, V, Cr, Co, K, Ca, Ni, Ga, Br, Rb, Sr, Zr,



Рис. 2. EDXRF спектрометр РПП-12Т.

Y, Nb, Sn, Sb, Bi, Se, In, Pd, Te, W, Th, U. Спектрометр РПП-12Т закрывает 11 элементов из списка. «Незакрытыми» остаются Au, S, Re, Hg.

Спектрометр РЛП-21Т может быть применим для определения содержаний Au посредством прямого анализа (без использования кислотного разложения навесок проб и осаждения золота на твердый экстрагент). Например, по заказу Аналитической лаборатории ТОО «Центр Консалтинг» ТОО «Аспап Гео» разработало модификацию спектрометра РЛП-21Т на 42 элемента (без Te). В таблице 1 приведен фрагмент таблиц «Процентное содержание элементов» двух породных проб, в которые методом добавок были введены соответственно 10 и 20 г/т Au.

Результаты получились весьма обнадеживающими. Следует провести дополнительные исследования на пробах с меньшими содержаниями Au. Однако даже если максимально оптимизировать условия возбуждения линий L-серии Au, увеличить экспозицию измерений, перейти на прессование проб, вряд ли удастся уверенно определять содержания Au <1 г/т. В настоящее время проводятся исследования по выяснению возможности проведения РФА на Au руд месторождения Абыз с помощью спектрометра РПП-12Т, используя коэффициенты множественной корреляции с другими элементами. Но этот вариант может получиться только на рудах месторождения Абыз с повышенными содержаниями Au по сравнению с другими месторождениями, разрабатываемыми рудниками ТОО «Корпорация Казахмыс». С переносными EDXRF спектрометрами достичь положительных результатов при прямом (без корреляции) РФО керн скважин на золото на всех месторождениях ТОО «Корпорация Казахмыс» на данный момент невозможно.

Считаем уместным остановиться на следующем моменте. Рынок ядерно-геофизической аппаратуры наводнен переносными зарубежными EDXRF спектрометрами: Delta Professional, Delta Premium, VANTA фирмы Olympus Scientific Solutions Americas Corporation (США), S1 TITAN 800 фирмы Bruker AXS Handheld LTD (США), The Niton XL, калибровка 3t 950GPK GOLDD+ и The Niton XL3t 955 Ultra Mining Analyzer фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США), EDX Pocket фирмы Skyray Instrument (Китай) и другими. Считается, что они могут определять содержания Au. Как правило, это не более чем маркетинговый прием. В действительности, точность РФО на Au, примерно такая, как показано в табл. 2, из которой видно, что погрешности РФА на Au, Te и Sn превышают определенные содержания этих элементов.

Ни ТОО «Аспап Гео» (г. Алматы, Казахстан) с аппаратурой РПП-12Т, ни ООО «НПО «Спектрон» (г. Санкт-Петербург, Россия) с аппаратурой СПЕКТРОСКАН-ГЕО, ни ООО «Научно-производственная компания «АТОМ Электроникс» (г. Екатеринбург, Россия) с аппаратурой МАРФ-003, ни Elvatech Ltd. (г. Киев, Украина) с аппаратурой ElvaX Geo не указывают, что определяют содержания Au, так как отвечают за достоверность результатов РФО.

Таблица 1

Фрагмент «Таблиц содержаний элементов», полученных по результатам РФА проб

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
с добавкой 10 г/т Au			
Lu	<0.0001 %	Ta	<0.001 %
W	<0.001 %	Au	10.17 ± 0.60 г/т
Bi	<0.001 %	Th	6.81 ± 0.50 г/т
с добавкой 20 г/т Au			
Lu	<0.0001 %	Ta	<0.001 %
W	<0.001 %	Au	22.82 ± 0.66 г/т
Bi	<0.001 %	Th	6.88 ± 0.50 г/т

Результаты РФО образца руды на спектрометре РЛП-21ЛА

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	0.1052 ± 0.0012 %	Sn	0.0009 ± 0.0018 %
Sb	0.0252 ± 0.002 %	Pb	0.2037 ± 0.0029 %
Bi	0.0038 ± 0.0016 %	Au	0.0031 ± 0.0035 %
In	0.0103 ± 0.0014 %	Te	0.0012 ± 0.0018 %

Таким образом, в сегменте «лабораторные спектрометры» спектрометром РЛП-21Т (2020 г., 42 элемента) удалось обеспечить РФА 13 из 15 элементов списка балансовых компонентов. Опцией «РФА на Re» в спектрометре РЛП-21Т (2010 г., 19 элементов) обеспечен РФА на Re с содержаниями 1.5+ г/т. В сегменте «переносные спектрометры» спектрометром РПП-12Т (2017 г., 34 элемента) удалось обеспечить РФО 11 из 15 элементов списка балансовых компонентов.