

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОБРАЗЦАХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ (*Восточная Сибирь*) ПО ДАННЫМ МЕТОДА СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

И.Е. Васильева¹, Е.В. Шабанова¹, Е.М. Горячева², О.Т. Соцкая²,
В.А. Лабусов^{3,4,5}, О.А. Неклюдов⁴, А.А. Дзюба^{3,4}

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

² Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН, 685000, Магадан, ул. Портовая, 1б, Россия

³ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1, Россия

⁴ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1, Россия

⁵ Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, просп. К. Маркса, 20/1, Россия

Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) использован для получения информации о валовом содержании благородных металлов (БМ — Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh и Ru); элементном составе и размерах частиц минеральных фаз, содержащих БМ; их гранулометрическом распределении в образцах породы и руды черных сланцев месторождения Сухой Лог (Иркутская обл., Россия). Размеры найденных частиц и гранулометрические распределения подтверждены результатами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА). Данные САЭС удовлетворительно согласуются с формами БМ, установленными ранее методом СЭМ-РСМА, существенно превышая число и разнообразие их элементных ассоциаций.

Благородные металлы, образцы черных сланцев, сцинтилляционная дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия.

NOBLE METALS IN BLACK SHALES OF THE SUKHOI LOG GOLD DEPOSIT (*East Siberia*): EVIDENCE FROM SCINTILLATION ARC ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY

I.E. Vasil'eva, E.V. Shabanova, E.M. Goryacheva, O.T. Sotskaya,
V.A. Labusov, O.A. Nekludov, and A.A. Dzyuba

Scintillation arc atomic-emission spectrometry (SAES) is used to study noble metals (NM), including Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, and Ru, in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (Irkutsk Region, Russia), with a focus on total NM contents in samples and on the compositions and sizes of NM-bearing particles. The estimated sizes of gold particles and their distribution are confirmed by results of scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDX). The SAES results are in satisfactory agreement with earlier SEM-EDX data on NM species but reveal a much greater number and diversity of element associations.

Noble metals, certified reference materials of black shales, scintillation arc atomic-emission spectrometry

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические исследования по изучению благороднометалльного оруденения и технологические разработки по извлечению благородных металлов (БМ) из руд предусматривают оценку в геологических пробах валовых содержаний БМ; фазового состава и размеров частиц, содержащих БМ; описание общего количества частиц-носителей БМ и их распределения по размерам. Информация о минеральных фазах (формах) БМ и размерах их частиц в породах и рудах имеет первостепенное значение, даже если содержания благородных металлов незначительно превышают кларковые, так как позволяет установить минеральные парагенезисы, сопровождающие оруденение, и использовать их как прямые поисковые признаки для прогнозных оценок территорий и для выявления рудных тел; разработать технологии обогащения и последующего извлечения полезного компонента при планировании и экономической оценке рудоперерабатывающих производств.

Природное распределение минеральных фаз БМ в породах и рудах весьма неоднородно. БМ имеют низкие кларки, поэтому из-за неудовлетворительных пределов обнаружения аналитических методов (пробирный анализ, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия

с индуктивно связанной плазмой, электрохимические, кинетические методы и т.д.) для определения валового содержания БМ обычно используют предварительное гравитационное концентрирование минералов-носителей БМ или химическое концентрирование БМ из расплавов и/или растворов [Аналитическая химия..., 2003]. Метод рентгеноструктурного анализа используют для установления структуры индивидуальных минеральных фаз, если количество предварительно выделенного минерала, в состав которого входит благородный металл, достаточно [Пушаровский, 2000]. Данные о валовом содержании БМ в геологических пробах служат обоснованием использования традиционного комплекса методов минералогического анализа. Для этих исследований обычно используют: оптический микроскоп (количество минерала определяется по числу его зерен в образце, а идентификация зерен и оценка их размеров проводится визуально по оптическим характеристикам); рентгеновский дифрактометр (рентгеноструктурный анализ — определение состава и структуры фаз); электронный микроскоп (оценка химического состава фаз и их размеров) [Панькин и др., 2013]. Такие исследования требуют много времени и трудозатрат специалистов высокой квалификации.

В последние десятилетия для решения перечисленных выше качественных и количественных задач неразрушающего минералогического анализа применяют автоматизированную минералогия [Goodall, Scales, 2007; Панькин и др., 2013; Кнауф, 2017]. Основой различных вариантов этой технологии является электронный микронзондовый анализ или сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ-РСМА) [Grant et al., 1976; Рид, 2008]. Минералогический анализ на основе метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) с дуговым разрядом тоже не требует изменения агрегатного состояния твердых проб, кроме измельчения [Райхбаум, Стахеев, 1965; Прокопчук, 1994; Шабанова и др., 2012]. САЭС позволяет определять валовые содержания БМ, формы их присутствия в породах и рудах, включая трудноскрываемые, а также размеры минеральных фаз-носителей БМ и их распределение по крупности. Современная САЭС реализована на спектральных комплексах с высокоскоростными линейками фотодетекторов [Лабусов и др., 2012; Бабин и др., 2015]. Технологии автоматизированной минералогии, использующие методы СЭМ-РСМА и САЭС, предусматривают: 1) получение по определенной схеме (в заданных оптимизированных условиях) большого количества измерений аналитических сигналов от различных элементов пробы в оптических, электронных и/или рентгеновских спектрах; 2) компьютерную обработку полученных многомерных данных с использованием эвристических подходов [Чернявский, 1981; Chetty et al., 2012].

Методы СЭМ-РСМА и САЭС являются относительными, поэтому при выполнении анализа (при первоначальной настройке спектрометров) необходимы:

- градуировка по веществам известного состава, размера при использовании одно и/или многопараметрических стандартных образцов (СО) [Васильева, Шабанова, 2017];
- экспериментальная оценка пределов обнаружения;
- коррекция измеряемой интенсивности спектральных линий и фона на влияние макросостава, спектральных помех, приборных шумов и др.;
- математические модели знания или задания формы для стереологической реконструкции размеров частиц на основании измерений случайных аналитических сигналов;
- контроль качества результатов измерений.

Кроме того, каждый из методов имеет свои индивидуальные особенности пробоподготовки образцов к измерению, ограничения по применению и пределы обнаружения содержания элементов, отличающиеся на несколько порядков, что необходимо учитывать при интерпретации информации о золото-содержащих объектах, полученной с помощью разных технологий автоматизированной минералогии.

Работы по изучению форм нахождения благородных металлов и оценки платиноносности золоторудного месторождения Сухой Лог, выполненные под руководством академика Н.П. Лаверова [Дистлер и др., 1996, 2003; Лаверов и др., 1997; Distler et al., 2004], выявили наряду с главными рудообразующими минералами — пиритом и самородным золотом — присутствие «большой группы ранее неизвестных минералов: самородных металлов, металлургических твердых растворов, интерметаллидов, сульфидов, арсенидов теллуридов, сульфотеллуридов, селенидов, висмутидов, антимонидов, сульфосолей и галогенидов. ... Среди платиновых металлов в наиболее высоких концентрациях присутствует платина. Нерегулярно обнаруживаются и другие платиноиды» [Лаверов и др., 1997, с. 664]. Действительно, из 80 минералов, представленных в перечисленных и более ранних [Викулова и др., 1977; Митрофанов и др., 1994] публикациях, БМ входят в состав только 21 минерала, в том числе в самородном виде: золото — 5, серебро — 14, платина — 5 и палладий — 1. О составе и количестве минеральных фаз, содержащих такие элементы платиновой группы (ЭПГ), как Ir, Os, Rh и Ru, не сообщается. Таким образом, вопрос о формах БМ в черных сланцах месторождения Сухой Лог, остается открытым.

Поэтому целью выполненных исследований явилась демонстрация применения метода дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) для поиска редких минеральных фаз,

содержащих БМ (в том числе шесть ЭПГ), оценки их размеров, подсчета количества зерен и их гранулометрического распределения в пробах Сухого Лога.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования явилось вещество двух государственных стандартных образцов (ГСО), представляющих золоторудное месторождение Сухой Лог (Иркутская обл., Россия): черный сланец надрудной зоны — СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и черный сланец рудной зоны — СЛГ-1 (ГСО 8550-2004) [Petrov et al., 2004; Каталог ..., 2017]. Материал образцов был отобран из углеродистых пиритизированных сланцев хомолхинской свиты, слагающих значительные территории Бодайбинского района (Иркутская обл.). Вещество стандартного образца СЧС-1 представляет собой композицию 10 отдельных проб, отобранных на фоновых участках хомолхинской свиты, флангах месторождения Высочайший и разреза по р. Хомолхо. Материал СЛГ-1 является гомогенизированной смесью измельченного вещества кернов шести скважин рудной зоны (одна из которых 109р) месторождения Сухой Лог. Более 92 и 95 % порошка СЧС-1 и СЛГ-1 соответственно имеют размер частиц менее 25 мкм [Васильева и др., 2015]. Валовой элементный состав этих ГСО (аттестованные значения и их погрешности) установлен методом межлабораторного эксперимента при участии 50 лабораторий (из них 19 зарубежных) с применением 18 аналитических методов, основанных на разных физических и химических принципах [Petrov et al., 2004]. Аттестованные содержания макрокомпонентов двух образцов, характеризующие породообразующие минералы хомолхинской свиты, близки. Также установлены (аттестованы и рекомендованы) содержания многих элементов (S, As, Sb, Se, Te, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Sn, Mo, W, Bi, Cd, Hg и др.), образующих устойчивые соединения с БМ — минеральные фазы, известные по литературным данным [Костов, Минчева-Стефанова, 1984; Флейшер, 1990]. Результаты определения фоновых и рудных содержаний БМ в СЧС-1 и СЛГ-1 были получены в лабораториях по пяти и более методикам анализа с использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с предварительной экстракцией, сорбцией или пробирной плавкой, а также методом ИНАА без и с пробирным концентрированием [Petrov et al., 2004].

Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (САЭС) предназначен для определения валового содержания благородных металлов в объеме пробы; элементного состава частиц-носителей БМ; оценки размера этих частиц и их распределения по крупности [Райхбаум, Стахеев, 1965; Прокопчук, 1994; Шабанова и др., 2012].

САЭС основан на регистрации и обработке последовательности атомно-эмиссионных спектров, получаемых за короткий промежуток времени от частиц минералов, из которых состоит порошковая проба. При непрерывном введении дисперсной пробы в атомизатор (плазму дугового электрического разряда, горящего на воздухе) на постоянно флуктуирующем спектральном фоне наблюдаются последовательные во времени дискретные вспышки (сцинтилляции), которые регистрируются с помощью многоэлементных линеек фотодетекторов. Каждая вспышка обусловлена тем, что при пролете через плазму частица любого минерала нагревается, испаряется (частично или полностью); атомы элементов, из которых она состоит, испускают фотоны на характеристических длинах волн. Расчетная модель метода САЭС основана на предположении, что каждая частица в плазме разряда приобретает сферическую форму и дает одну вспышку; вспышки, регистрируемые в спектре как импульсы, не зависят друг от друга; и вероятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала, что позволяет использовать для дальнейших расчетов распределение Пуассона. Для определения валового содержания элемента экспериментально устанавливают зависимость суммарной по времени горения пробы в дуге интенсивности всех вспышек на аналитической линии каждого БМ от его валового содержания в градуировочных СО. Интенсивность вспышек зависит от минерального состава пробы (влияния матричных и спектральных помех основы пробы), скорости испарения частицы, ее массы и состава, диффузии паров в плазме, сплошного спектрального фона источника возбуждения атомов, шумов регистрирующего устройства.

Анализ методом САЭС был выполнен на двух аппаратно-программных комплексах с высоким временным и спектральным разрешением (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия): **комплекс 1** функционирует в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) [Шабанова и др., 2012], **комплекс 2** — в ИАиЭ СО РАН (г. Новосибирск) [Лабусов и др., 2012; Бабин и др., 2015]. Аппаратные особенности и операционные условия определения благородных металлов с использованием этих комплексов приведены в табл. 1.

Коэффициент использования порошков при способе вдувания—просыпки обычно составляет 15—30 %, так же как и при анализе растворов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, поэтому зарегистрированные аналитические сигналы не полностью характеризуют массы исходных проб. Комплекс 2 имеет более высокую спектральную и временную разрешающую способность и улучшенное отношение сигнал/шум, что обеспечило уверенное разделение пиков близкорасположенных спектральных линий эле-

Таблица 1. **Операционные условия определения благородных металлов методом САЭС**
[Шабанова и др., 2012; Лабусов и др., 2012; Бабин и др., 2015]

Условия получения, регистрации и обработки спектров	Комплекс 1	Комплекс 2
Введение порошковых проб в дуговой разряд	Установка «Поток», способ вдувания—просыпки	
Спектроаналитический генератор	«Шаровая молния»	
Программа управления режимами получения спектров	«Генератор тока»	
Переменный ток	20—22 А	
Навеска	150 мг	
Скорость подачи порошка	8—9 мг/с	
Полная экспозиция	17 с	
Спектрометр	СТЭ-1	Гранд-1500
Система освещения щели спектрометра	Трехлинзовая	Двухлинзовая
Тип фотодиодных линеек	БЛПП-369М4	БЛПП-2000
Количество линеек	4	4
Базовая экспозиция	4 мс	3 мс
Разрешающая способность	9—15 пм	6—7 пм
Программы регистрации и обработки спектров	Программа «Атом» с модулем «Корреляционный анализ»; MS Excel	
Элементы, атомно-эмиссионные спектры которых регистрируются в сцинтилляционном режиме	4 элемента: Au, Ag, Pt, Pd	15 элементов: Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Fe, S, As, Sb, Se, Te, W

ментов и возможность в сцинтилляционном режиме регистрировать спектры не только Au, Ag и шести ЭПГ, но также семи других элементов (Fe, S, As, Sb, Se, Te, W), которые образуют распространенные минеральные фазы с БМ (рис. 1). Фрагменты атомно-эмиссионных спектров в окрестности аналитических линий элементов, записанных в сцинтилляционном режиме (комплекс 2), указывают на отсутствие наложений линий мешающих элементов, в первую очередь, железа, представленного в черных сланцах пиритом.

Счет числа частиц редких минеральных фаз БМ, присутствующих в пробе, и установление их элементного состава (элементных ассоциаций) выполняли в модуле «Корреляционный анализ», встроенном в программу «Атом» (рис. 2). Итогом его работы является разделение множества зарегистрированных дискретных вспышек (сцинтилляций) от заданных спектральных линий на непересекающиеся множества одиночных и одновременных (групповых) вспышек.

Для оценки валовых содержаний БМ и определения массы каждого элемента в индивидуальной частице выполняли градуирование методики по спектрам стандартных образцов руд, почв, осадков и горных пород разнообразного типа и состава, их смесей и контрольных проб, в которых сумма интенсивностей всех вспышек характеризует аналитический сигнал элемента [Шабанова и др., 2012]. Пределы обнаружения САЭС с дугой переменного тока составляют (г/т): Au 0.004; Ag 0.05; Pt 0.03; Pd 0.0013 [Шабанова и др., 2012]; для Rh, Ru, Ir и Os — не более 0.005. Верхняя граница определения БМ не превышает 10 г/т. Анализ проб с более высокими содержаниями БМ выполняют при использовании последовательного кратного (до 1:10) разбавления нейтральной средой — «пустой» породой или графитовым порошком. Пределы определения других металлов, As и Sb методом АЭС при введении порошков в дуговой разряд по способу вдувания—просыпки составляют 0.0001—0.001 мас. % [Васильева, Шабанова, 2012а] и снижаются при сцинтилляционной регистрации спектров на 1—2 порядка [Райхбаум, Стахеев, 1965]. Спектральные линии Se и S регистрировали в сцинтилляционном режиме с содержанием ~5 мас. %; этого достаточно для анализа макроэлементного состава фаз БМ, так как количество серы и селена в сульфидах и селенидах БМ обычно превышает 10—20 мас. % [Костов, Минчева-Стефанова, 1984; Флейшер, 1990]. Галогены не определяли, так как горячая на воздухе дуга имеет недостаточную температуру для возбуждения их атомов.

Влияние спектральных помех может существенно исказить как оценку валового содержания [Дзюба и др., 2017], так и элементного состава частиц. Однако при снижении обратной линейной дисперсии спектрометра с 0.37 до 0.16 нм/мм и соответствующем улучшении разрешения с 9 до 6 пм линии вольфрама W I 267.5876 и золота Au I 267.595 нм хорошо разделяются в зарегистрированных сцинтилляционных спектрах стандартного образца СГХМ-4, несмотря на то, что содержание мешающего элемента вольфрама (0.2 мас. %) превышает содержание золота (0.000011 мас. %) в 20 000 раз (рис. 3).

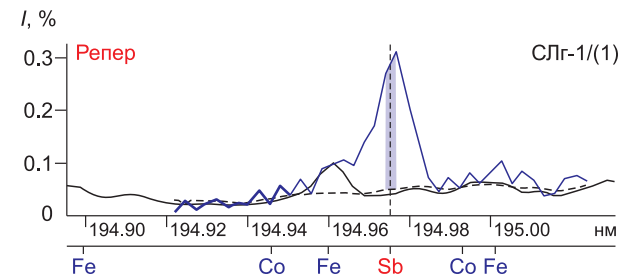
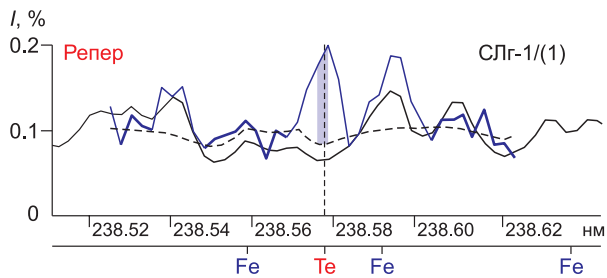
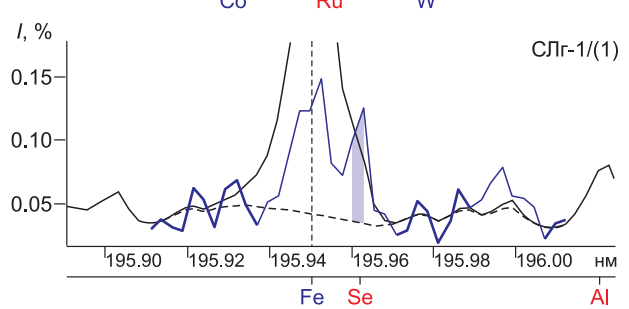
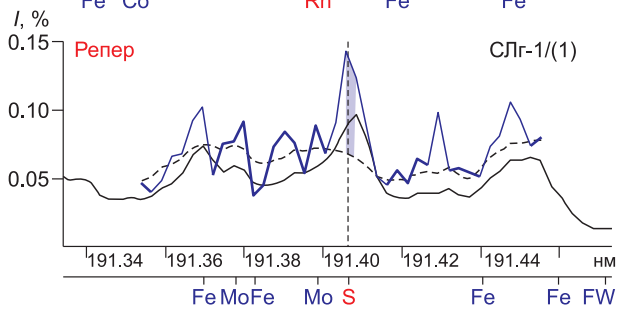
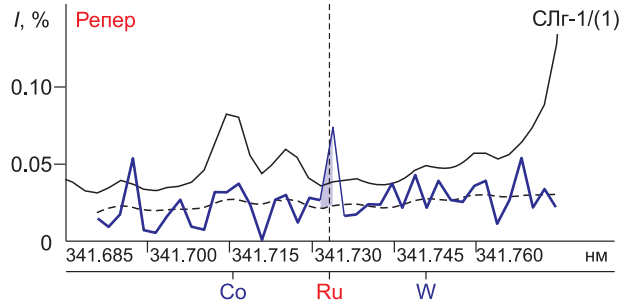
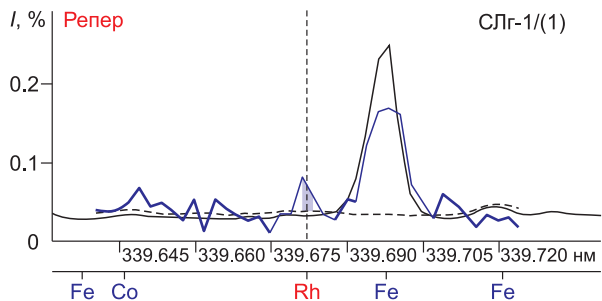
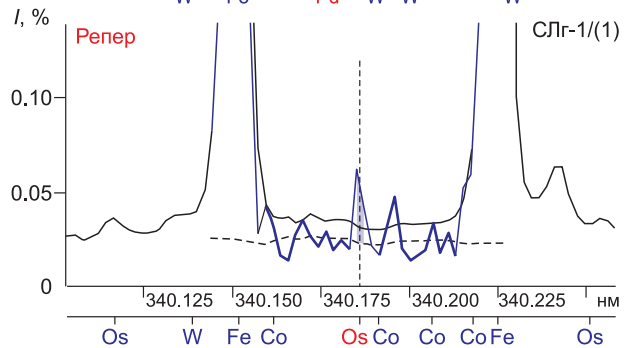
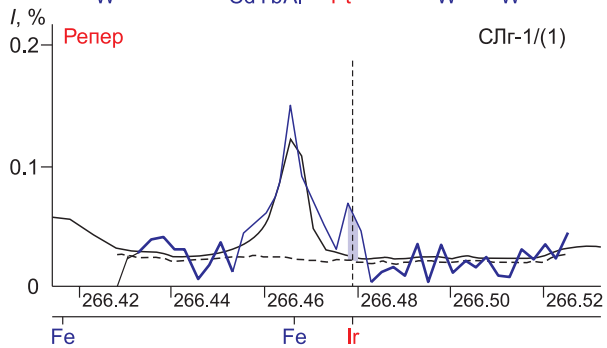
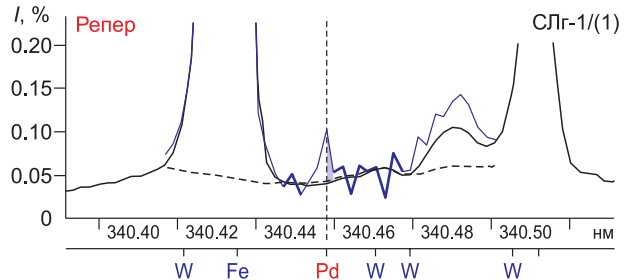
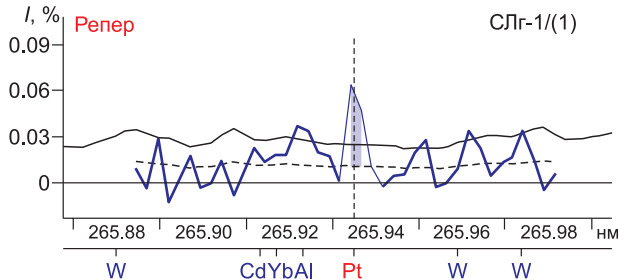
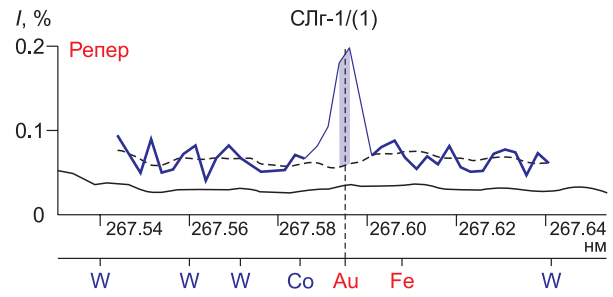
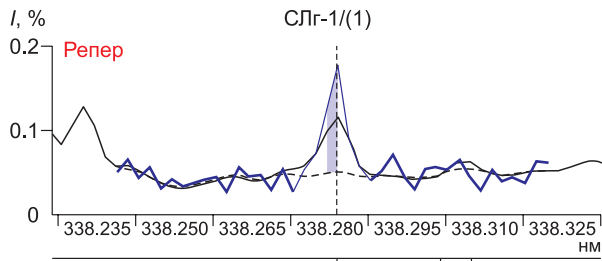


Рис. 1. Фрагменты атомно-эмиссионных спектров вещества ГСО СЛг-1 (комплекс 2) в окрестности линий:

Ag I 338.289; Au I 267.595; Pt I 265.945; Pd I 340.458; Os I 340.186; Ir I 266.479; Rh I 339.682; Ru I 341.733; S I 191.406; Se I 195.96; Te I 238.578; Sb I 194.975 нм. Синим цветом отмечен спектр, полученный за время базовой экспозиции 3 мс; черные сплошные линии — интегральный спектр за время полной регистрации спектра 17 с; штриховые — расчетный фон для выделения слабых аналитических сигналов [Бабин и др., 2015].

В отсутствии спектральных наложений удовлетворительная правильность результатов определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd получена и для комплекса 1 при анализе СО различного состава и генезиса, а также при сравнении с результатами, полученными по методикам пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии [Васильева и др., 2009; Шабанова и др., 2012]. Результаты определения валового содержания Pt методами САЭС и МС-ИСП [Меньшиков и др., 2016] в ультраосновных породах тоже характеризуются удовлетворительной сопоставимостью (см. табл. 2).

Для оценки размеров частиц БМ использовали экспериментально установленные экспоненциальные и степенные зависимости, связывающие интенсивность вспышек частиц с их диаметром в пяти интервалах: 2—6; 6—10; 10—16; 16—22 и > 22 мкм [Шабанова и др., 2012; Vasil'eva, Shabanova, 2016]. Верхняя граница пятого диапазона не нормируется, так как порошки истерты до крупности частиц менее 80 мкм. Для комплекса 1 последовательное изложение методики выполнения сцинтилляционного дугового атомно-эмиссионного анализа, способы поиска и обработки аналитических сигналов для расчета валовых содержаний БМ, определения химического состава индивидуальных частиц-носителей

Таблица 2. Результаты определения валовых содержаний Pt в образцах ультраосновных пород методами САЭС (комплекс 1) и МС-ИСП

Измеряемая характеристика	Метод	Проба						
		1	2	3	4	5	6	7
Количество частиц, в состав которых входит Pt	САЭС	134	14	9	6	51	33	2346
Содержание Pt, г/т	САЭС	>10	<0.03	<0.03	<0.03	1.8	0.66	>10
	МС-ИСП	75.9	0.017	0.015	0.019	0.61	0.58	457

Таблица 3. Валовые содержания БМ и количество частиц-носителей БМ, зарегистрированное в СЧС-1 и СЛг-1 при пересчете на 1 г

ГСО	БМ	Валовое содержание БМ, г/т			Количество частиц, содержащих БМ (комплекс 2)			
		Аттестованное / Информационное	Комплекс САЭС		Моноэлементные	Ассоциации с другими БМ и Fe	Ассоциации с другими БМ, Fe и S, As, Sb, Te, Se	Всего (в 1 г)
			1	2				
СЧС-1	Au	0.10 ± 0.02	0.12 ± 0.02	Не определяли	47	39	30	116
	Ag	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.11 ± 0.02	2977	2598	896	6471
	Pt	0.0012 ± 0.0005	< 0.03	< 0.03	15	6	9	30
	Pd	0.0013 ± 0.0003	0.0016 ± 0.0005	< 0.0015	73	40	32	145
	Ir	0.00015	< 0.005		2	1	1	4
	Os	< 0.002	< 0.005	Не определяли	16	9	4	29
	Rh	< 0.0002	< 0.005		13	8	1	22
	Ru	0.0004	< 0.005		57	10	21	88
СЛг-1	Au	2.5 ± 0.03	2.6 ± 0.2	»	70	249	80	399
	Ag	0.47 ± 0.08	0.37 ± 0.05	0.5 ± 0.1	3249	2651	1238	7138
	Pt	0.0022 ± 0.0005	< 0.03	< 0.03	20	14	10	44
	Pd	0.0023 ± 0.0006	0.0024 ± 0.0006	0.0036 ± 0.0010	145	144	82	371
	Ir	< 0.001	< 0.005		4	5	1	10
	Os	< 0.002	< 0.005	Не определяли	7	3	7	17
	Rh	0.0012	< 0.005		7	8	7	22
	Ru	0.0067	< 0.005		47	28	28	103

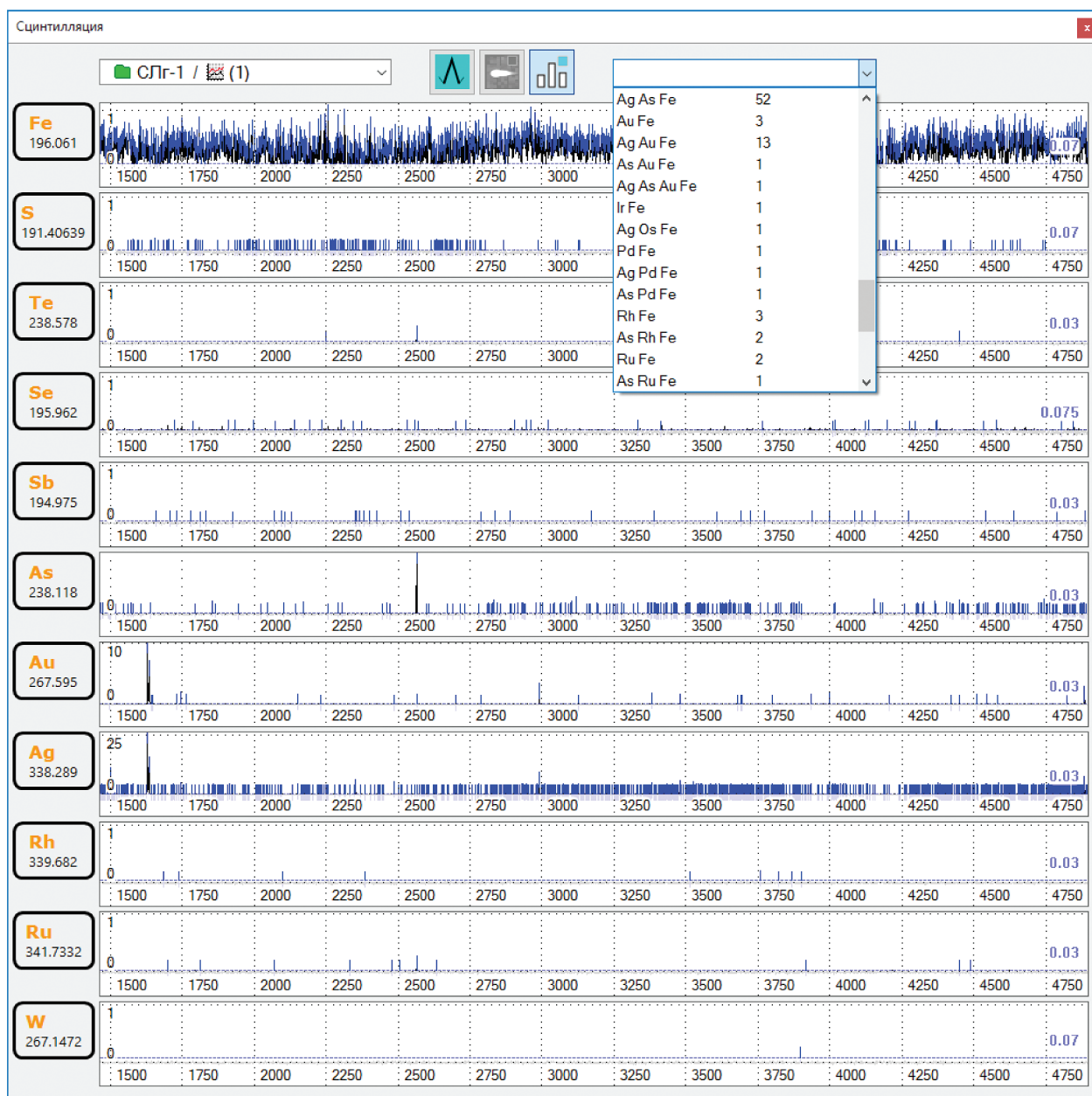


Рис. 2. Фрагмент работы модуля «Корреляционный анализ» программы «Атом».

Последовательности во времени интенсивности дискретных вспышек от вещества ГСО СЛГ-1 на спектральных линиях Fe I 196.061; S I 191.406; Te I 238.578; Se I 195.96; Sb I 194.975; As I 238.118; Au I 267.595; Ag I 338.289; Rh I 339.682; Ru I 341.733; W I 267.1472 нм и результаты счета числа частиц заданного состава.

БМ, оценки их размеров представлены в работах [Шабанова и др., 2012; Vasil'eva, Shabanova, 2016]. Методология проведения САЭС анализа с использованием комплекса 2 полностью аналогична.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сцинтилляционного анализа образцов СЧС-1 и СЛГ-1 по определению валовых содержаний БМ и подсчету числа содержащих их частиц, усредненные для 10 спектров каждого СО, представлены в табл. 3. Найденные методом САЭС валовые содержания БМ хорошо согласуются с аттестованными и информационными значениями. Корреляционный анализ сцинтилляционных спектров показал в каждом образце присутствие частиц, содержащих все БМ. Оказалось, что для навески 1 г число частиц-носителей Au, Ag, Pt, Pd, Ir и Ru в рудном образце СЛГ-1 больше, чем в веществе надруд-

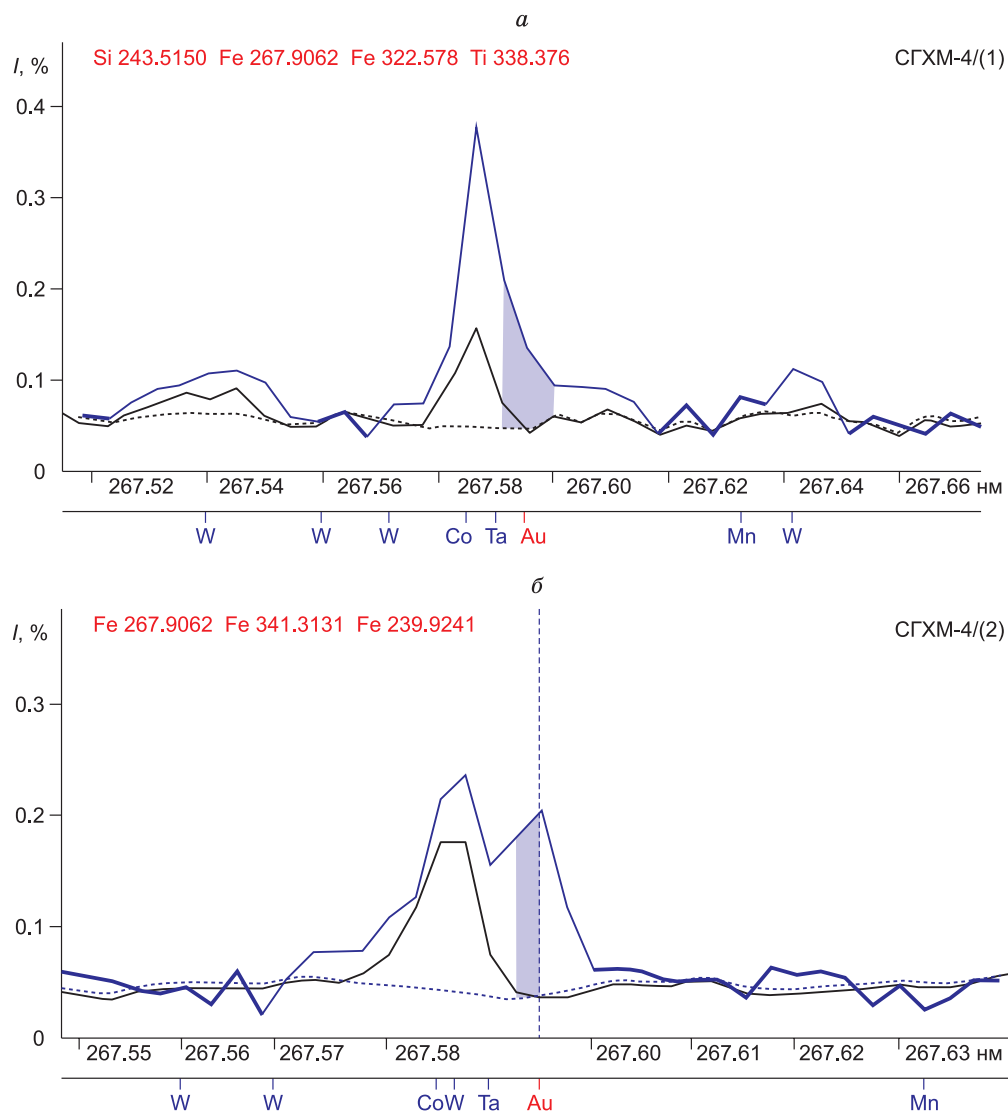


Рис. 3. ГСО СГХМ-4.

Фрагменты атомно-эмиссионного спектра за время базовой экспозиции показаны (синий цвет) в окрестности аналитической линии золота Au I 267.595 нм и мешающей линии вольфрама W I 267.5876 нм, зарегистрированные на спектрометрах с обратной дисперсией: *a* — 0.37 нм/мм (комплекс 1), *b* — 0.20 нм/мм (комплекс 2). Черная сплошная линия — интегральный спектр за время полной регистрации спектра ГСО; штриховая — расчетный фон для выделения слабых аналитических сигналов.

ной зоны СЧС-1. В табл. 3 все частицы, найденные методом САЭС и включающие один и более благородный металл, условно разделены на три группы. Первая группа — частицы, зарегистрированные как моноэлементные (самородные металлы, интерметаллиды, галогениды БМ); вторая — частицы БМ в элементной ассоциации друг с другом и Fe (металлические твердые растворы и интерметаллические соединения); третья группа — частицы, в состав которых входят, кроме БМ и Fe, элементы S, As, Sb, Te и Se (сульфиды, арсениды, сульфоарсениды, антимониды и сульфосоли, теллуриды, сульфоарсенотеллуриды, селениды, сульфоселениды и т.д.). Как указано выше, частицы из каждой группы могут иметь более сложный элементный состав и включать не только 15 элементов из списка зарегистрированных в сцинтиляционном режиме. Тем не менее из результатов САЭС следует, что Ir входит в минимальное количество частиц (4 — в породе, 10 — в руде) по сравнению с другими БМ его валовое содержание тоже минимально. Количество частиц, содержащих Pt, Os и Rh, составляет десятки; содержащих Au, Pd, и Ru, — сотни как в породе СЧС-1, так и в рудном образце СЛг-1. Большое количество (> 95 %) зарегистрированных частиц, включающих серебро, преимущественно имеют размеры менее 2—5 мкм. Серебро — мягкий, ковкий металл с низкой температурой плавления. При истирании проб образует очень тонкую пленку на любых частицах более твердых минералов (кварц, шпаты, сульфиды и т.д.). Такие

частицы порошковой пробы при гравиметрическом концентрировании уходят в хвосты, в исследуемом методом РСМА концентрате их практически не остается. Метод САЭС анализирует не концентрат, а порошок исходный пробы, в котором частиц в тонкой легкоиспаряющейся серебряной пленочке очень много. Кроме этого, распространенность серебра (среднее содержание в земной коре или кларк) выше, чем золота при его более равномерном распределении в пробах. Таким образом, найти серебро в виде самородного металла или в частицах, содержащих также другие элементы и/или элементные ассоциации, методом САЭС значительно проще.

При увеличении валового содержания золота изменяется гранулометрическое распределение частиц золота и серебра в пяти классах крупности (комплекс 1), растет доля крупных Au-Ag частиц в рудном черном сланце по сравнению с породой (табл. 4). В СЧС-1 на частицы размером более 22 мкм приходится 2—3 %, в СЛг-1 частицы такого размера составляют 8—12 % при пробности 670—900 %. Валовые содержания платины и палладия в образцах близки, изменения в распределениях частиц по крупности не наблюдаются.

Как реперный метод для поиска и анализа редких фаз самородных интерметаллидов золота и серебра, подсчета числа и оценки размера их зерен, определения валовых содержаний Au и Ag [Vasil'eva, Shabanova, 2016] в образцах черных сланцев был выполнен анализ СЭМ-РСМА с использованием электронного микроскопа Hitachi S-570 с CCD-детектором (Shimadzu, Япония) при обработке данных измерений в программном обеспечении ImSca 2.4 (NATI Research) [Кнауф, 2017]. В качестве рудного образца исследовали протолочку дубликата керна одной из более богатых рудных проб месторождения Сухой Лог — пр. 109р/154.4 с валовым содержанием золота 17 г/т. Навеска протопочки (35.9 г) была дополнительно измельчена и расситована на два класса крупности +63 и -63 мкм с коэффициентами концентрирования 2866 и 23 455 соответственно. Из концентратов были приготовлены зондовые препараты. Измерения выполнены в режиме отраженных электронов с разбивкой исследуемой площади препаратов на 54 кадра (фрейма) при разрешении ~2.9 мкм. В каждом кадре зерна классифицировали по рентгеновскому спектру в зависимости от химического состава (по среднему атомному номеру — плотности) и измеренным размерам (≥ 3 мкм). Анализ зондовых препаратов, приготовленных после гравиметрического концентрирования порошка рудной пробы, выполнен по описанной методике [Vasil'eva, Shabanova, 2016]. С учетом коэффициента извлечения валовое содержание золота в протолочке пр. 109р/154.4 составило 11.1 г/т. Найдено 620 частиц золота размером до 110—120 мкм, их распределение по крупности имеет два максимума размеров 10—20 и 60—70 мкм. Наибольшее количество содержащих золото частиц (~500) имеет размер 10—20 мкм. Индивидуальные частицы серебра не были найдены. По данным СЭМ-РСМА, количество найденных частиц-носителей Au (размер больше 2—3 мкм) меньше в 100 раз в пересчете на 1 г исходной пробы. Это привело к значительному (30—50%) занижению валового содержания Au. Несмотря на то, что число частиц, зарегистрированных методом САЭС, составляет несколько тысяч, минеральные фазы, содержащие Ag, методом РСМА не найдены. Интервал размеров, на который приходится наибольшее число Au-частиц в СЛг-1, несмотря на то, что измерения были выполнены для материала, отобранного из скв. 109р, но измельчены и подготовлены к анализу различными способами, по данным САЭС, составляет 2—10 мкм; 0.5—10 мкм — по данным СЭМ РСМА [Дистлер и др., 1996, 2003], двумодальное распределение с максимумами 10—20 и 60—70 мкм [Vasil'eva, Shabanova, 2016]; >100 мкм при фотометрической сепарации [Никулин и др., 2009]. При этом пробность отдельных Au-частиц оценивается 670—900, по данным САЭС [Vasil'eva, Shabanova, 2016]; 850—900 % по результатам РСМА [Дистлер и др., 1996] и пробирного метода [Никулин и др., 2009].

Ранее присутствие частиц БМ различного состава и размеров в пробах черных сланцев месторождения Сухой Лог (Иркутская обл.), в том числе золота и серебра, было установлено многочисленными

Таблица 4. Распределение частиц по размерам в СЧС-1 и СЛг-1 (САЭС комплекс 1, $n = 10—15$)

ГСО	Аналит	Распределение частиц по размерам, %				
		Клас размеров частиц, мкм				
		> 2—6	> 6—10	> 10—16	> 16—22	> 22
СЧС-1 порода	Au	73.1	9.3	10.3	5.2	2.1
	Ag	99.50	0.38	0.09	0.02	0.01
	Pt	100	0	0	0	0
	Pd	93.4	4.0	2.6	0	0
СЛг-1 руда	Ag	96.8	2.5	0.4	0.2	0.1
	Au	45.6	19.5	16.6	9.4	8.9
	Pt	100	0	0	0	0
	Pd	97.3	0	2.7	0	0

микронзондовыми исследованиями, выполненными методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА) с использованием микроанализаторов Cameca MS-46, Comebax-Jeol, Hitachi + Link-10000 с заявленными пределами обнаружения БМ металлов 0.01 мас. % в веществе специально выделенных концентратов, в том числе из вещества скв. 109р [Дистлер и др., 1996, 2003; Лаверов и др., 1997; Distler et al., 2004].

Полученная методами САЭС и СЭМ-РСМА информация о присутствии золота и серебра в обр. СЛг-1 и пр. 109р имеет существенные отличия. Вероятно, главными причинами получения несопоставимой информации является принципиальное изменение объекта исследования при различной пробоподготовке. Так, метод САЭС выполняет поиск редких минеральных фаз — носителей БМ непосредственно в исходном порошке (*in situ*) с размером частиц менее 25 мкм, а для автоматизированной минералогии (сочетание методов СЭМ и РСМА) проводят гравитационное концентрирование и выделение частиц только тяжелых минеральных фаз. Кроме того, физическая природа оптических и рентгеновских спектров различна, и пределы обнаружения методов анализа отличаются существенно.

Влияние величины предела обнаружения демонстрируют следующие примеры. Нерастворимое углеродистое вещество (НУВ) одной из проб месторождения Сухой Лог было проанализировано методами РСМА (спектрометр JXA 8200, аналитик Л.А. Павлова) [Немеров и др., 2009], атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) [Васильева и др., 2012] и элементного органического анализа CHNS — термоанализ методом динамической вспышки (табл. 5). Последний дополняет результаты АЭС и позволяет рассчитать суммарный состав НУВ. Несмотря на то, что пределы обнаружения РСМА заявлены ≥ 0.01 мас.%, в НУВ было обнаружено только четыре элемента, тогда как метод АЭС с пределами обнаружения 0.001—0.0001 мас.% позволил оценить в том же веществе НУВ 18 элементов. Отличия в суммах содержаний элементов связаны с тем, что в программном обеспечении РСМА проводится нормировка найденных содержаний к 100 %. Для методов АЭС и CHNS-анализа результат измерений каждого элемента является независимым. Сумма содержаний элементов, полученная по результатам АЭС и элементного органического анализа, свидетельствуют о том, что погрешности измерений невелики, и содержания элементов, которые не были определены, действительно не превышают установленные пределы обнаружения этих методов. Тогда как пределы обнаружения РСМА требуют уточнения и корректировки при анализе стандартных образцов, адекватных по составу исследуемым пробам.

Большие систематические расхождения в результатах двух методов с разными пределами обнаружения, РСМА и АЭС, наблюдаются также при сравнении результатов элементного анализа золотинок, выделенных из проб одного из золоторудных месторождений Африки (табл. 6). Результаты АЭС указывают, что объекты, оцененные методом РСМА как самородное золото, являются интерметаллидами золота и серебра, пробность которых составляет 750—800, а не 1000 %. Методом АЭС также определено присутствие ртути и других геохимических спутников золота (Cu, Pb, Sb, Bi). Погрешность определения элементного состава методом РСМА вплоть до 100 % может быть связана с микрорельефом поверхности образца, при этом наиболее сильные матричные эффекты проявляются для бинарных соединений [Васильев и др., 2016]. Таким образом, объем информации об исследуемом объекте в значительной степени зависит от пределов обнаружения аналитического метода. Атомно-эмиссионная спектроскопия, имея лучшие пределы обнаружения, дает более широкий список присутствующих в пробе элементов или их соединений (минеральных форм). Это необходимо учитывать при интерпретации данных автоматизированного минералогического анализа, полученных с использованием РСМА и САЭС.

Таблица 5. Элементный состав НУВ (%) по данным методов РСМА, АЭС и CHNS

Элемент	РСМА	АЭС+(CHNS)
Au	< 0.01	0.0014
Ag	< 0.01	0.00096
Si	6.25	12.0
Al	< 0.01	2.4
Mg	< 0.01	0.29
Ca	< 0.01	0.05
Fe	< 0.01	0.52
Na	< 0.01	0.18
Ba	< 0.01	0.041
Sr	< 0.01	0.0094
P	< 0.01	0.027
B	< 0.01	0.007
Mn	< 0.01	0.0019
Ti	< 0.01	1.18
Cu	< 0.01	0.02
Zr	< 0.01	0.085
O	11.18	Не определяли
C	82.31	65.65
N	< 0.01	0.18
S	0.26	0.22
H	Не определяли	0.31
Общая Σ	100.00	101.44 (35.08+66.36)

Примечание. Метод CHNS – термоанализ (метод динамической вспышки), анализатор Thermo Flash EA 2000, конфигурация CHNS, Thermo Finnigan (ИХ СО РАН, аналитик В.И. Смирнов).

Таблица 6. Элементный состав (%) самородного золота по данным методов РСМА и АЭС

Элемент	2 золотинки (0.4 мг)		3 золотинки (3.7 мг)	
	РСМА	АЭС	РСМА	АЭС
Au	99.3	80	100.0	75
Ag	< 0.01	20	< 0.01	22
Hg	< 0.01	0.8	< 0.01	0.08
Cu	< 0.01	0.07	< 0.01	0.08
Pb	< 0.01	0.05	< 0.01	0.007
Bi	< 0.01	0.003	< 0.01	0.0005
Sb	< 0.01	0.005	< 0.01	0.001
Si	0.6	0.03	< 0.01	0.04
Al	0.1	0.01	< 0.01	0.02
Fe	< 0.01	0.03	< 0.01	0.003
Ni	< 0.01	0.005	< 0.01	0.0005
Ti	< 0.01	0.005	< 0.01	0.04
Mn	< 0.01	< 0.001	< 0.01	0.001
Σ	100.0	101.0	100.0	97.3

Примечание. Данные РСМА (предел обнаружения 0.01 мас. %) получены аналитиком П. Вокаевым (ООО «Мелитек») с использованием настольного сканирующего микроскопа PhenomProX со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии (Phenom-World B.V., Нидерланды).

Результаты анализа образцов СЧС-1 и СЛГ-1 методом САЭС (комплекс 2) получены при обработке атомно-эмиссионных спектров 15 элементов, включая Au, Ag и ЭПГ, зарегистрированных в сцинтилляционном режиме (см. табл. 3). С помощью корреляционного анализа найдены вспышки индивидуальных частиц каждого БМ и частицы, состав которых включает 2, 3 и более (до шести) элементов, проведен подсчет их числа. Однако построить градуировочные зависимости для всех 15 элементов не удалось из-за отсутствия необходимого числа аттестованных образцов состава. По этой причине не определяли валовые содержания иридия, осмия, родия и рутения (указаны в табл. 3) и количественный состав сложных частиц, элементные ассоциации которых включают не только БМ, но и S, As, Sb, Se и Te. Валовые содержания этих элементов установлены и составляют в СЧС-1 и СЛГ-1 соответственно (г/т): S — 6200 и 10200; As — 40 и 46; Sb — 0.9 и 1.0; Se — 0.62 и 0.36; Te — 0.1 и 0.12 [Petrov et al., 2004; Каталог..., 2017]. Размеры большинства найденных частиц-носителей БМ $\leq 2-5$ мкм, редко 5—10 мкм или более. Но гранулометрическое распределение частиц, содержащих БМ, оценить затруднительно, так как классификация частиц

по размерам требует дополнительных программно-методических настроек комплекса 2.

В табл. 7 дан список некоторых элементных ассоциаций, которые описывают состав и число частиц, зарегистрированных в сцинтилляционных спектрах образцов СЧС-1 и СЛГ-1. Жирным шрифтом выделены минеральные фазы, включающие аналогичные ассоциации элементов, и БМ, которые были найдены методом РСМА в веществе концентратов, специально выделенных из черных сланцев Сухого Лога, и описаны в более ранних публикациях [Дистлер и др., 1996, 2003; Лаверов и др., 1997; Distler et al., 2004]. Найденные по данным САЭС моноэлементные частицы характеризуют все благородные металлы (восемь элементов) как самородные и/или входящие в соединения БМ с элементами, эмиссионные спектры которых не были зарегистрированы в сцинтилляционном режиме. К таким минеральным формам можно отнести Pt_3Cu (туламинит), Ag I (иодирит), $PtPtCl_4$, твердые растворы БМ с медью, никелем, кобальтом, железом, висмутом и другими металлами [Дистлер и др., 1996, 2003; Лаверов и др. 1997; Distler et al., 2004]. Частицы, охарактеризованные элементной ассоциацией Au-Ag, соответствуют не только ранее найденным электруму и кюстелиту [Дистлер и др., 1996], но также интерметаллическому соединению (Au, Ag, Cu, Hg); ассоциация Ag-Pd может быть представлена твердыми растворами системы Pd—Ag—Bi; ассоциация Pt-Fe — ферроплатиной переменного состава $Pt_3Fe-PtFe$, ферроникельплатиной Pt_2NiFe и твердыми растворами системы Pt—Cu—Fe [Костов, Минчева-Стефанова, 1984; Флейшер, 1990]. Выделенные (полужирный шрифт) элементные ассоциации соответствуют ранее установленным минералам: Pt-As — сперрелиту ($PtAs_2$); Pt-S — купериту; Ag-S — аргентиту Ag_2S (возможно, акантиту $AgCuS$); Ag-Sb — дискразиту (Ag_3Sb); Ag-Te — гесситу (Ag_2Te), штюциту (Ag_7Te_4), интерметаллиду (Ag,Pb)(Te,Bi); Au-Te — калавериту ($AuTe_2$); Pd-Te — минеральным фазам ряда меренскита ($PdTe_2$) — котульскита $Pd(TeBi)$; Ag-Te-S — керваллиту (Ag_4TeS); Au-Ag-Te — петциту (Ag_3AuTe_2) и креннериту (Au_4AgTe_{10}). Частицы, состав которых охарактеризован элементными ассоциациями типа БМ-Fe-S (Ag-Fe-S, Au-Fe-S, Pd-Fe-S, Ru-Fe-S и т.д.), БМ-БМ-Fe-S (Au-Ag-Fe-S, Ag-Pd-Fe-S и т.д.) или БМ-Fe-As-S (Au-Fe-As-S и т.д.), могут рассматриваться как сростки самородных металлов, их селенидов или других минеральных фаз с кристаллами пирита (FeS_2), пирротина ($Fe_{x-1}S$), пентландита ($(FeNi)_9S_8$, арсенопирита $FeAsS$, сульфидов (галенит, сфалерит, молибденит и др.), сульфоарсенидов и т.д.

Аналогичные замечания можно сделать относительно частиц теллуридов и арсенотеллуридов. Методом САЭС установлено присутствие частиц селенидов, сульфо-, арсено- и сурьмяно-селенидов, включающих Ag, Au, Pd и Ru. Частица селенида золота показана на рис. 4. Ранее установленные методом РСМА селениды меди ($CuSe$, Cu_2Se и Cu_3Se) [Дистлер и др., 1996] косвенно подтверждают находки благороднометалльных селенидов в черных сланцах Сухого Лога. Только соединение (Pd, Ag)(Te,Bi), указанное в работе [Дистлер и др., 1996] без сообщения о числе таких частиц, не было найдено в сцин-

Таблица 7. Элементные ассоциации и число частиц-носителей БМ, зарегистрированное методом САЭС (комплекс 2) в образцах СЧС-1 и СЛг-1 (пересчет на 1 г)

Элементная ассоциация	Количество частиц		Элементная ассоциация	Количество частиц		Элементная ассоциация	Количество частиц	
	СЧС-1	СЛг-1		СЧС-1	СЛг-1		СЧС-1	СЛг-1
Au	47	70	Pd-As	4	7	Pd-Fe-S	7	12
Ag	2977	3249	Pt-As	1	2	Pt-Fe-S	1	3
Pt	15	20	Rh-As	—	1	Au-Ag-Fe-S	—	9
Pd	73	145	Ru-As	2	1	Ag-Pd-Fe-S	1	4
Ir	2	4	Au-Pd-As	2	2	Au-Fe-As-S	1	3
Os	16	7	Au-Ag-As	1	14	Ag-Fe-As-S	7	14
Rh	13	7	Ag-Pd-As	2	2	Ag-Sb	31	35
Ru	57	47	Pt-Fe-As	1	-	Ag-As-Sb	4	3
Au-Ag	11	138	Pd-Fe-As	2	8	Pd-Sb	2	6
Au-Pd	—	1	Au-Fe-As	2	4	Ru-Sb	3	1
Ag-Pt	—	2	Ag-Fe-As	402	367	Ag-Fe-Sb	35	30
Ag-Ir	—	1	Os-Fe-As	2	1	Au-Ag-Fe-Sb	—	2
Os-Ru	2	1	Rh-Fe-As	—	2	Ag-Fe-As-Sb	6	3
Ag-Pd	10	28	Ru-Fe-As	—	3	Ag-Sb-S	1	3
Ag-Rh	2	2	Au-Ag-Fe-As	—	9	Ag-Te	6	6
Ag-Ru	4	10	Ag-Pd-Fe-As	—	8	Au-Te	—	1
Au-Ag-Pd	1	4	Fe-S	383	595	Pd-Te	2	—
Pt-Fe	6	9	Ag-S	54	126	Ru-Te	—	1
Ag-Fe	2536	2331	Au-S	2	3	Au-Ag-Te	2	1
Au-Fe	16	21	Os-S	—	1	Au-Ag-Pd-Te	—	1
Ir-Fe	—	3	Pd-S	8	21	Ag-Fe-Te	4	6
Os-Fe	5	2	Rh-S	2	2	Au-Ag-Fe-Te	—	2
Pd-Fe	20	72	Pt-S	2	4	Ag-Te-S	1	1
Rh-Fe	2	6	Ru-S	6	6	Pd-Te-S	1	—
Ru-Fe	17	13	Au-Ag-S	—	5	Ag-Se	7	57
Ag-Pd-Fe	9	36	Ag-Pd-S	—	3	Au-Se	—	1
Ag-Pt-Fe	—	4	Ag-Pt-S	1	1	Au-Ag-Se	—	3
Au-Ag-Fe	10	82	Ag-Ru-S	—	1	Ag-Ru-Se	—	1
Ag-Os-Fe	2	2	Ag-As-S	2	8	Ru-Se	3	1
Ag-Ru-Fe	4	4	Pt-As-S	—	1	Pd-Se	—	4
Ag-Rh-Fe	4	1	Ru-As-S	—	6	Pd-Se-S	—	1
Ag-W-Fe	3	1	Ag-Fe-S	41	174	Ru-Se-S	2	1
Ag-As	281	302	Au-Fe-S	20	4	Ag-Se-S	1	8
Os-As	1	1	Ru-Fe-S	1	1	Ag-Se-As	—	6

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены элементные ассоциации, установленные по данным РСМА [Дистлер и др., 1996, 2003; Лавров и др., 1997; Distler et al., 2004]. Прочерк – частицы указанного состава не найдены.

тиллиационных спектрах как элементная ассоциация Pd-Ag-Te, так как эмиссионный спектр атомов висмута в сцинтилляционном режиме не регистрировали. Вероятность того, что частица этого интерметаллида не попала в 15—30 % исходной порошковой пробы (масса, которая используется для получения сцинтилляционных сигналов) очень велика. Присутствие самородного алюминия [Дистлер и др., 1996] не подтвердилось при САЭС анализе.

В спектрах образцов СЧС-1 и СЛг-1 регистрируются различные количества частиц сложного состава, включающие минеральные фазы с БМ (см. табл. 3, 7), что свидетельствует о высокой степени разделения зерен разных минеральных фаз в порошке. Задаваемые условия выполнения корреляционной обработки сцинтилляционных спектров (спектров выгорания) элементов из порошков образцов СЧС-1 и СЛг-1 таковы, что практически все частицы, состав которых описан элементными ассоциациями по данным САЭС, можно изобразить подобно частице селенида золота (см. рис. 4). Однако в программе «Атом» опции по отображению минеральных фаз отсутствуют. Проведение вручную трудоем-

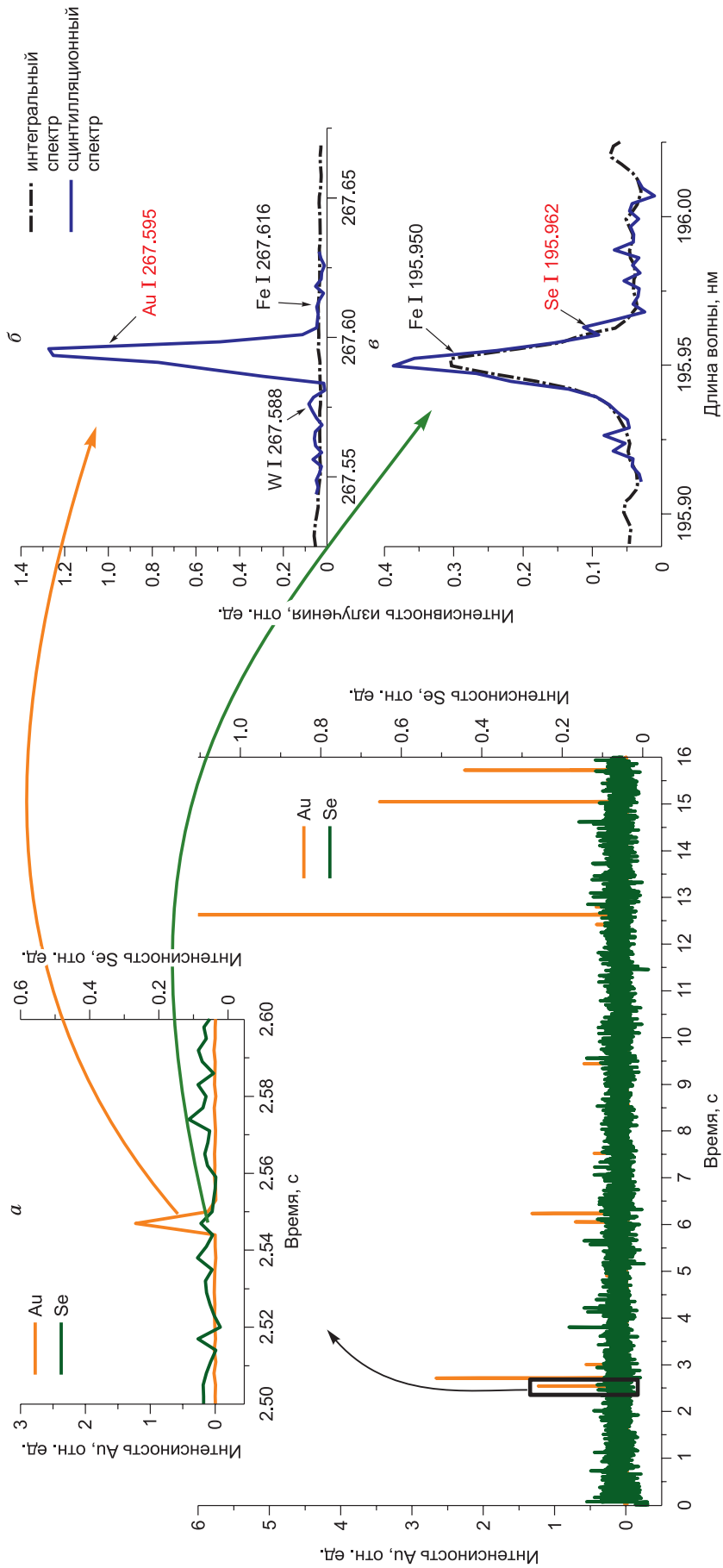


Рис. 4. Частица селенида золота в веществе образца СЛГ-1, найденная методом САЭС (комплекс 2):

a — зависимости интенсивности линий Au I 267.595 нм и Se I 195.962 нм от времени; *б* и *в* — фрагменты атомно-эмиссионного спектра (момент времени 2.547 с) в окрестности этих линий соответственно.

ких операций по представлению изображений не имеет смысла, так как в навеске образца 0.15 г в среднем регистрируется более 1.5 тыс. частиц БМ разного состава. Однако, как показывает обсуждение составов, установленных по данным САЭС элементных ассоциаций, для характеристики минеральных форм БМ в геологических пробах необходимо регистрировать в сцинтилляционном режиме эмиссионные спектры никеля, кобальта, меди, свинца, цинка, олова, висмута и других элементов.

Большее число частиц самородных БМ и/или содержащих их элементные ассоциации, найденных методом САЭС по сравнению с РСМА, объясняется лучшими пределами обнаружения атомно-эмиссионной спектроскопии и отсутствием потерь отдельных минеральных форм из порошка исходной пробы при проведении предварительного концентрирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении методом САЭС вещества двух СО черных сланцев месторождения Сухой Лог найдены частицы-носители БМ, содержащие золото, серебро, платину, палладий, иридий, осмий, родий и рутений в различных элементных ассоциациях (самородные, интерметаллиды и твердые растворы, арсениды, сульфоарсениды, теллуриды, селениды и т.д.). Общее количество частиц и разнообразие минеральных фаз, содержащих золото, серебро и платиноиды, увеличивается от породы к руде.

Информация об одном и том же золотосодержащем образце, полученная с использованием различных методов — РСМА и САЭС, существенно отличается. Основные причины в том, что: 1) природа оптических и рентгеновских спектров различна, поэтому пределы обнаружения методов анализа отличаются существенно; 2) методы исследуют разные объекты: САЭС — порошок исходной пробы, а СЭМ-РСМА — концентраты минеральных фаз, выделенные из порошка исходной пробы по определенным схемам.

Метод САЭС является информативным, экспрессным, бюджетным для выполнения минералогического анализа по поиску редких фаз (оценка числа и состава частиц, содержащих БМ; их размера и распределения по крупности) и одновременного определения в порошковых пробах валового содержания БМ. Для получения надежных результатов методом САЭС спектрометр должен иметь спектральное (не более 7 нм) и временное (не более 4 мс) разрешение для записи в сцинтилляционном режиме аналитических сигналов на спектральных линиях не менее 25—30 элементов таблицы Д.И. Менделеева, в том числе галогенов.

Специализированное программное обеспечение САЭС для выполнения минералогического анализа должно включать опции корреляционного анализа данных для идентификации найденных минеральных фаз; расчета содержаний элементов по градуировочным графикам; расчета размеров частиц, в том числе сложного состава, по измеренным амплитудам вспышек; графического представления аналитических результатов в виде таблиц и диаграмм.

В перспективе исследование форм присутствия БМ и размеров их частиц в веществе государственных стандартных образцов состава черных сланцев СЧС-1 и СЛГ-1 может обеспечить их использование для градуирования и контроля правильности результатов САЭС и других инструментальных методов в качестве многопараметрических стандартных образцов для изучения природных золоторудных объектов.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проектам IX.130.3.1. № 0350-2016-0032 и № 0319-2016-0005.

ЛИТЕРАТУРА

Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. М., Едиториал УРСС, 2003, 592 с.

Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015, т. 81, № 1 (II), с. 108—114.

Васильев А.Л., Митюхляев В.Б., Михуткин А.А., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. Оценка составляющей систематической погрешности рентгеноспектрального микроанализа, обусловленной поверхностным рельефом образца // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2016, т. 82, № 12, с. 15—18.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, т. 78, № 1(II), с. 14—24.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // Журн. аналит. химии, 2017, т. 72, № 2, с. 99—118.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль, 2009, т. 14, № 4, с. 201—213.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа // Геохимия, 2012, № 9, с. 860—866.

Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Бусько А.Е., Землянко П.В., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Манохина С.Н. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред // Стандартные образцы, 2015, № 1, с. 39—49.

Викулова П.П., Серова Н.Л., Новикова А.Н. Комплексование методов при изучении пирита одного из золоторудных месторождений Восточной Сибири // Новые методы анализа минерального сырья. Иркутск, ВостСибНИИГиМС, 1977, с. 46—54.

Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра // Аналитика и контроль, 2017, т. 21, № 1, с. 6—15.

Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 6, с. 467—484.

Дистлер В.В., Юдовская М.А., Развозжаева Э.А., Мохов А.В., Грубкин Н.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог (Ленский золоторудный район, Россия) // ДАН, 2003, т. 393, № 4, с. 524—527.

Каталог стандартных образцов ИГХ СО РАН [Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru>] (дата обращения 01.03.2017).

Кнауф В.В. NATI Research [Электронный ресурс: <http://www.natires.com>] (дата обращения 01.03.2017).

Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы. Кристаллохимия, парагенезис, систематика. М., Мир, 1984, 281 с.

Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журн. аналит. химии, 2012, т. 67, № 7, с. 697—707.

Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А. Платина и другие самородные металлы в рудах месторождения золота Сухой Лог // ДАН, 1997, т. 355, № 5, с. 664—668.

Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В. Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль, 2016, т. 20, № 3, с. 190—201.

Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коробейников Н.К., Семейкина Л.К. Платиноносность позднекембрийских углеродистых формаций Байкало-Патомского нагорья // Платина России. Проблемы развития минеральной сырьевой базы платиновых металлов. М., Геоинформмарк, 1994, с. 150—154.

Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Наноразмерное состояние металлов и их миграция в углеродистых природных средах // ДАН, 2009, т. 425, № 2, с. 233—236.

Никулин А.И., Романчук А.И., Павлова Н.Н., Пономаренко В.И., Жарков В.В., Богомолов В.А. Технология переработки золотосодержащих руд месторождения Сухой Лог с предварительной крупнокусковой фотометрической сепарацией // Руды и металлы, 2009, № 2, с. 68—77.

Панькин А.В., Макавецкас А.Р., Шехирев Д.В. Автоматизированный минералогический анализ для обогатительных процессов // Обогащение руд, 2013, № 1 (343), с. 40—43.

Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск, ИГХ СО РАН, 1994, 64 с.

Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М., Геоинформмарк, 2000, 292 с.

Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, № 3, с. 299—304.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М., Техосфера, 2008, 232 с.

Флейшер М. Словарь минеральных видов. М., Мир, 1990, 206 с.

Чернявский К.С. Современные методы микроскопического анализа формы частиц в порошках и компактных материалах (обзор) // Заводская лаборатория, 1981, № 4, с. 44—54.

Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, т. 78, № 1(II), с. 24—33.

Chetty D., Clark W., Bushell Ch., Sebola T.P., Hoffman J., Nshimirimana R., De Beer F. The use of 3D X-ray computed tomography for gold location in exploration drill cores // Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) / Ed. M.A.T.M. Broekmans, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, p. 129—136.

Distler V.V., Yudovskaya M.A., Prokof'ev V.Yu., Lishnevskii E.N., Mitrofanov G.L. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia // Ore Geol. Rev., 2004, v. 24, № 1—2, p. 7—44.

Goodall W.R., Scales P.J. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy // Min. Engin., 2007, v. 20, p. 506—517.

Grant G., Hall J.S., Reid A.F., Zuiderick M. Multicompositional particle characterization using the SEM microprobe // Scanning Electron Microscopy — Workshop on techniques for particulate studies in SEM. IIT Research Institute, 1976, p. 159—170.

Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.La., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibanov V.A. Multi-element reference samples of black shale // J. Geostand. Geoanal., 2004, v. 28, № 1, p. 89—102.

Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples. Chapter 8 // Advant. Mater. Sci. Res. New-York, Nova Science Publishers Inc., 2016, p. 255—271.

*Рекомендована к печати 18 декабря 2017 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию 20 марта 2017 г.,
после доработки — 5 октября 2017 г.*