
ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЕРДЫХ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

УДК: 550.4.08

DOI: [10.46698/VNC.2022.23.74.008](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.23.74.008)

Оригинальная статья

Проблемы аналитического определения
благородных металлов в черносланцевых
породах Юга РоссииС. Г. Парада^{1, 2}, К. Ю. Гамбург¹

¹Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр
Российской академии наук», Россия, 344005, Ростов-на-Дону,
пр. Чехова, 41, e-mail: maurmar@yandex.ru;

²Геофизический институт Владикавказского научного центра
российской академии наук, Россия, 362002, РСО-Алания,
г. Владикавказ, ул. Маркова, 93а, e-mail: segripa@rambler.ru.

Статья поступила: 04.07.2022, доработана: 09.08.2022, одобрена в печать: 16.08.2022

Резюме. Актуальность работы. В последние годы во многих публикациях обращается внимание на перспективы обнаружение благороднометалльного оруденения в черносланцевых толщах Северного Кавказа. В качестве обоснования приводятся результаты единичных определений Au, Pt и Pd, выполненных методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) или масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме (МС ИСП). При этом возможности примененных методов и полученных результатов авторами не подвергались анализу. В настоящей статье приведена попытка восполнить этот пробел. **Цель работы.** Оценить возможности аналитических методов ААС и МС ИСП для определения содержаний Au, Pt и Pd в черносланцевых толщах. **Методы работы.** Использованы результаты определения содержаний Au, Pt и Pd в черносланцевых толщах Северного Кавказа, приведенные в опубликованных работах. Проведен их анализ в аспекте адекватности примененных методов поставленным задачам и выводам. Основной акцент сделан на оценку надежности различных модификаций ААС и МС ИСП правильно определять содержания Au, Pt и Pd. **Результаты работы.** Поскольку методы ААС и МС ИСП не могут обеспечить обнаружение природных содержаний Au, Pt и Pd непосредственно из материала геологической пробы, возникает необходимость предварительного концентрирования этих элементов. С другой стороны, сложность состава геологических проб является причиной многочисленных влияний со стороны матричных компонентов на аналитические сигналы определяемых элементов, что также требует использования различных приемов избавления от такого влияния. Каждая из примененных дополнительных аналитических процедур может создавать свои погрешности и приводить к относительному изменению содержаний Au, Pt и Pd. Показано, что и на инструментальной стадии анализа методами ААС и МС ИСП возможно получение некорректного результата. На результат ААС может оказать влияние наложение спектральных линий матричных элементов на аналитические линии определяемых Au, Pt и Pd. В случае МС ИСП искажение результата может возникнуть при спектральных полиатомных наложениях (интерференция масс). Делается вывод, что оба охарактеризованных инструментальных метода действительно являются лучшими для определения Au, Pt и Pd в геологических объектах. Однако, при публикации результатов следует детально описывать и метрологически оценивать примененные модификации указанных методов, использованные аналитические линии и изотопные соотношения, а также все процедуры пробоподготовки и их характеристики.

Ключевые слова: золото, платина, палладий, атомно-абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия в индуктивно связанной плазме, пробоподготовка, черные сланцы, Северный Кавказ.

Благодарности: Статья подготовлена в рамках государственного задания на научно-исследовательские работы Южного научного центра РАН, № государственной регистрации 122020100345-8 и Геофизического института ВНЦ РАН.

Для цитирования: Парада С.Г., Гамбург К.Ю. Проблемы аналитического определения благородных металлов в черносланцевых породах Юга России. *Геология и геофизика Юга России*. 2022. 12 (3): 119-132. DOI: 10.46698/VNC. 2022.23.74.008.

GEOLOGY, PROSPECTING AND EXPLORATION
OF SOLID MINERALS, MINERAGENCY

[DOI: 10.46698/VNC. 2022.23.74.008](https://doi.org/10.46698/VNC. 2022.23.74.008)

Original article

Problems of analytical determination of precious metals in black shale rocks of the South of Russia

S. G. Parada ^{1, 2}, K. Y. Hamburg ¹

¹Federal Research Centre the Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, 41 Chekhov Ave., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation, e-mail: maurmar@yandex. ru;

²Geophysical Institute, Vladikavkaz Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, 93a Markova Str., Vladikavkaz 362002, Russian Federation, e-mail: segripa@rambler. ru.

Received: 04.07.2022, revised: 09.08.2022, accepted: 16.08.2022

Abstract: Relevance. In recent years, many publications have drawn attention to the prospects for the detection of noble-metal mineralization in the black shale strata of the North Caucasus. The results of single determinations of Au, Pt and Pd performed by atomic absorption spectroscopy (AAS) or mass spectrometry in inductively coupled plasma (MS ICP) are presented as justification. At the same time, the possibilities of the methods used and the results obtained were not analyzed by the authors. This article attempts to fill this gap. Aim. To evaluate the capabilities of analytical methods of AAC and MS ICP for determining the contents of Au, Pt and Pd in black shale strata. Methods. The results of determination of Au, Pt and Pd contents in the black shale strata of the North Caucasus, given in the published works, are used. Their analysis is carried out in terms of the adequacy of the applied methods to the tasks and conclusions. The main emphasis is placed on assessing the reliability of various modifications of the AAC and MS ISP to correctly determine the contents of Au, Pt and Pd. Results. Since the AAC and MS ICP methods cannot provide detection of natural Au, Pt and Pd contents directly from the geological sample material, there is a need for preliminary concentration of these elements. On the other hand, the complexity of the composition of geological samples is the cause of numerous influences from matrix components on the analytical signals of the elements being determined, which also requires the use of various techniques to get rid of such influence. Each of the applied additional analytical procedures can create its own errors and lead to a relative change in the contents of Au, Pt and Pd. It is shown that it is possible to obtain an incorrect result at the instrumental stage of analysis by AAC and MS ICP methods. The AAC result may be influenced by the superposition of spectral lines of matrix elements on the analytical lines of the Au, Pt and Pd defined. In the case of MS ICP, distortion of the result may occur with spectral polyatomic overlays (mass interference). It is concluded that both characterized instrumental methods are indeed the best for determining Au, Pt and Pd in geological objects. However, when publishing the results, it is necessary to describe in detail and metrologically evaluate the applied modifications of these methods, the analytical lines and isotope ratios used, as well as all sample preparation procedures and their characteristics.

Keywords: gold, platinum, palladium, atomic absorption spectroscopy, mass spectrometry in inductively coupled plasma, sample preparation, black shales, North Caucasus.

Acknowledgements: The article was prepared within the framework of the state assignment for research work of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, state registration no. 122020100345-8 and the Geophysical Institute of the Vladikavkaz Scientific Centre RAS.

For citation: Parada S. G., Hamburg K. Yu. Problems of Analytical Determination of Precious metals in Black shale rocks of Southern Russia. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2022. 12 (3): 119-132. DOI: 10.46698/VNC. 2022.23.74.008.

Введение

В последние годы все чаще появляются публикации о новом для Юга России типе руд благородных металлов, связанном с черносланцевыми толщами [Богуш и др., 2016, 2017, 2019, 2020; Гурбанов и др., 2019, 2020, 2021; Гончаров и др., 2007; Давыденко, Парада, 2019; Курбанов и др., 2011; Парада, 2017; Черкашин и др., 2021; и др.]. В трех из перечисленных работ рассматриваются месторождения и рудопроявления золота в таких толщах с учтенными Государственным балансом запасами и ресурсами. В них обосновывается полигенная природа руд благородных металлов, включающая, в том числе предположения об образовании ранних золотоносных минерализаций на различных стадиях литогенеза [Курбанов и др., 2011; Давыденко, Парада, 2019; Парада, 2017]. В остальных работах рассматриваются сами черносланцевые толщи предположительно как новый тип руд благородных металлов и как источник рудных элементов в эпигенетических гидротермальных рудах.

Материал и методы исследования

В качестве материала для данного исследования использованы результаты определения содержаний благородных металлов (БМ) в черносланцевых толщах, приведенные в немногочисленных публикациях. Эти результаты проанализированы в аспекте адекватности примененных методов анализа БМ поставленным задачам и выводам, а также достоверности полученных содержаний БМ в геологических объектах.

Основной акцент сделан на возможностях технологий примененных инструментальных методов ААС и МС ИСП для определения содержаний БМ в черносланцевых толщах. Обращено внимание на особенности пробоподготовки, включающей различные способы разложения пробы и концентрирования, так как прямое определение БМ указанными методами невозможно по причине их крайне низких содержаний в геологических объектах. Также обращено внимание на необходимость включения процедур избавления от мешающих матричных элементов. В качестве источником информации по указанным вопросам использованы публикации по аналитической химии БМ.

Результаты работы и их обсуждение

Впервые о возможной золотоносности черносланцевых толщ на территории Северного Кавказа сказано в работе [Гончаров и др., 2007]. В ней приводятся результаты оценки золотоносности артыкчатской (черносланцевой) толщи устья ручья Голубого (Худесский район) по результатам анализа четырех проб, отобранных в полосе неизменных филлитов. Спектрозолотометрический анализ этих проб показал содержания золота от 0,5 до 60 мг на тонну. Результаты частных анализов в статье не приводятся. Далее, в этой статье авторы пишут о результатах анализа

четырёх проб, отобранных ими из минерализованной зоны балки Грушовая. Содержания Au в этих пробах составили 0,11-0,16 г/т, Pt – 0,03-0,07 г/т, Pd – 0,3-0,5 г/т. В статье не указан примененный метод анализа.

В работе [Богущ и др., 2016] выполнен анализ на золото, платину и палладий двух групп проб, отобранных из черносланцевого комплекса Уруп-Лабинского района. Указывается, что анализы были выполнены в лаборатории физико-химических исследований Института геологии Дагестанского научного центра РАН атомно-абсорбционным методом. Какой именно вариант использовался (пламенный или термический) не упоминается (а это принципиальный вопрос для оценки результатов определения золота и др. благородных металлов). Первая группа проб отобрана, судя по приведенной схеме, по простиранию минерализованной зоны тектонического контакта дайки лейкократового гранита и черных сланцев бахмуткинской свиты с разнообразной сульфидной минерализацией в балке Грушовая. Из приведенных описаний становится ясно, что это эпигенетическая минерализация. По результатам анализа 27 проб содержания Au, Pt и Pd составили от сотых до десятых долей г/т. При этом средние содержания для каждого элемента оказались практически одинаковыми, – от 0,3 до 0,34 г/т. Следует согласиться с авторами, что в сумме эти металлы представлены субпромышленными концентрациями. Однако достоверность определения содержаний вызывает сомнение.

Вторая группа из 11-ти проб взята из обнажений черных сланцев бахмуткинской свиты балки Бахмутка Урупского района. Здесь результаты анализов примерно такие же, – для Au это десятые доли г/т, для Pt и Pd – от сотых до десятых долей г/т. Факт близости результатов анализов проб из зоны с эпигенетической сульфидной минерализацией с результатами анализов проб из черных сланцев без признаков наложенной минерализации, заставляет задуматься о соответствии поставленной задаче примененного метода анализа. Тем не менее, авторы предлагают рассматривать девонские углеродсодержащие толщи в качестве нового перспективного источника промышленных рудных объектов.

В последующих своих публикациях авторы развивали и дополняли свою идею на основе охарактеризованных выше анализов по балкам Грушевой и Бахмутке. Других анализов они не приводят.

В статье [Богущ и др., 2020] приведены результаты анализа 21 проб девонских черных сланцев, являющихся цокольным структурным этажом Чучкурского рудного поля. Выполнены они, как и в предыдущей статье, атомно-абсорбционным методом в лаборатории физико-химических исследований Института геологии Дагестанского научного центра РАН. Какой именно модификацией – в статье не уточняется. Содержания Au составили от 0,19 до 0,85 г/т, Pt – от 0,17 до 0,9 г/т, Pd – от 0,2 до 0,45 г/т. Однако в статье сами результаты анализов не приводятся.

Еще одна группа исследователей [Гурбанов и др., 2020] проанализировала 5 проб керна из нижних частей разреза промышленных отходов Фиагдонского хвостохранилища. Здесь складированы отходы переработки полиметаллических руд Какадур-Ханикомского (Как-Х) и Кадат-Хампаладагского (Кад-Х) месторождений, расположенных в полосе развития черных аргиллитов ниже-среднеюрского возраста. Авторами установлены следующие содержания благородных металлов в этих отходах: Au – от 0,05 до 0,35 г/т; Pd – от 0,042 до 0,049 г/т; Pt – от 0,07 до 1,29 г/т. Ими также проанализированы 4 пробы аргиллитов из разных частей разреза рудовмещающей толщи. В них установлены содержания Au – от 0,01 до 0,05 г/т;

Pd – от 0,003 до 0,01 г/т; Pt – от 0,002 до 0,01 г/т. На основании этих данных авторы считают, что выявили «новый для Северного Кавказа ранне-среднеюрский черносланцевый благороднометалльный с полиметаллами тип оруденения» [Гурбанов и др., 2020, с. 18].

В следующей своей статье [Гурбанов и др., 2021] авторы выдвигают гипотезу о формирования оруденения Авсандур-Ламардонского рудного поля за счет повышенной металлоносности вмещающих ниже-среднеюрских черных аргиллитов. Основанием, как они считают, являются в том числе и результаты анализов двух сводных проб, каждая из которых отобрана с площади 10 м², представленных рудовмещающими аргиллитами из отвалов штолен месторождений Кад-Х и Как-Х, а также результаты таким же способом отобранных сводных проб из 700-метрового (по вертикали) разреза юрской черносланцевой толщи. Анализы проведены методом МС ИСП в ЦКП «ИГЕМ-АНАЛИТИКА». Какая модификация применялась (изотопное разбавление или внешняя градуировка) не сказано, описание технологии подготовки проб не приводится. Авторы указывают, что в пробах из нижней и средней части разреза золото, платина и палладий не обнаружены, в то время как в пробах из верхней части разреза, непосредственно вмещающей рудные тела полиметаллического месторождения, содержание Au составило 0,06 г/т, Ru – 0,002 г/т; Pd – 0,05; Pt – 0,002 г/т. Авторы полагают, что эти данные могут свидетельствовать об эпигенетическом поступлении благородных металлов в углеродистые рудовмещающие породы.

Таким образом, авторами перечисленных выше статей, в соответствии с изложенными результатами, предполагается новый тип благороднометалльных руд на Северном Кавказе, тесно связанных с черносланцевыми толщами палеозоя и мезозоя. При этом достоверность полученных результатов, в частности возможности примененных методов анализа благородных металлов в черносланцевых толщах и оценка погрешностей методов авторами не подвергались какому-либо анализу.

В настоящей статье изложена попытка восполнить этот пробел.

Метод атомно-адсорбционной спектроскопии

Первой группой исследователей использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Метод ААС основан на способности свободных атомов поглощать световую энергию только в характерном для конкретного атома диапазоне (атомная абсорбция). В результате облучения атомного пара светом возникает сравнительно небольшое число линий поглощения. Их называют резонансными и используют в качестве аналитических. Каждому элементу соответствует свой набор спектральных линий, интенсивность которых измеряется при помощи специальных приборов. Для перевода вещества в атомный пар используются пламенный, электротермический и лазерный способы. Пламенный способ используется для определения содержания химических элементов в растворах, беспламенные способы (электротермический и лазерный) – для определения элементов в твердых образцах. В отличие от эмиссионной спектроскопии ААС обладает высокой селективностью, большей чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и точностью. Основным недостатком метода ААС является узкий диапазон линейности и, соответственно, необходимость концентрирования или разбавления раствора перед измерением.

Однако этим недостатки ААС для определения Au и ЭПГ не ограничиваются. На правильность результата оказывают влияние матричные элементы пробы, спек-

Таблица 1 / Table 1

Характер влияния элементов матрицы пробы на результат определения Pt и Pd (по [Актуганова и др., 2004] с дополнениями авторов) / The nature of the influence of the elements of the sample matrix on the result of determining Pt and Pd (according to [Aktuganova et al., 2004] with additions by the authors)

Определяемый элемент (ОЭ) / Defined element (OE)	Длина волны ОЭ / OE wave-length	Мешающий элемент (МЭ) / Interfering element (ME)	Длина волны МЭ / ME wave-length	Разница длин волн ОЭ и МЭ / The difference in the wavelengths of OE and ME	Влияние МЭ на результат / The influence of ME on the result
Pt	265,945	Al	266,039	0,094	Не удастся выделить сигнал / Unable to allocate a signal
		Cr	265,975	0,03	Уменьшение сигнала / Signal reduction
		Fe	265,924	0,021	Увеличение сигнала / Signal increase
	271,904	Al	271,896	0,008	Не удастся выделить сигнал / Unable to allocate a signal
		Fe	271,903	0,001	Уменьшение сигнала / Signal reduction
	306,471	Al	306,43	0,041	Не удастся выделить сигнал / Unable to allocate a signal
		Cr	306,507	0,036	Уменьшение сигнала / Signal reduction
		Fe	306,422	0,049	Увеличение сигнала / Signal increase
		Ni	306,462	0,009	Уменьшение сигнала / Signal reduction
Pd	244,791	Al	245,259	0,468	Не удастся выделить сигнал / Unable to allocate a signal
		Cr	244,693	0,098	Увеличение сигнала / Signal increase
		Ni	245,047	0,256	Уменьшение сигнала / Signal reduction
		Pb	244,618	0,173	Увеличение сигнала / Signal increase
	340,458	Al	344,365	3,907	Не удастся выделить сигнал / Unable to allocate a signal
		Fe	340,436	0,022	Увеличение сигнала / Signal increase

тральные линии которых близки аналитическим линиям определяемых элементов. Результаты исследования влияния отдельных матричных элементов на качество определения Au, Pt и Pd приведены в работах [Актуганова и др., 2004; Васильева и др., 2010 и др.; Данилова и др., 2021; Qi et al., 2007]. Некоторые из них представлены в таблицах 1 и 2.

Согласно таблице 1 наличие алюминия в аналитической навеске мешает выделению сигнала при любой длине волны резонансной линии. Наличие Fe, Cr, Pb в большинстве случаев приводит к завышению содержания определяемых Pt и Pd. За-

Таблица 2 / Table 2

Аналитические линии Au (определяемый элемент) и мешающих элементов (МЭ) и диапазоны определяемых содержаний (по [Васильева и др., 2010] с дополнениями авторов) / Analytical lines of Au (detectable element) and interfering elements (ME) and ranges of detectable contents (according to [Vasilyeva et al., 2010] with additions by the authors)

Определяемый элемент (ОЭ) / Definition of the measured element (OE)	Длина волны ОЭ, нм / OE wavelength, nm	Мешающий элемент (МЭ) / Interfering element (ME)	Длины волн линий МЭ, нм / Wavelengths of ME lines, nm	Разница длин волн ОЭ и МЭ / The difference in the wavelengths of OE and ME	Диапазон определяемых содержаний Au, г/т / Range of detectable Au contents, g/t
Au	267,595	W	267,586	0,009	< 0,001-0,08
		U	267,591	0,004	
		Nb	267,594	0,001	
		Co	267,598	0,003	
	242,795	SiO ₂	Молекулярная полоса / Molecular band		< 0,001-0,3
	312,278	—	—	—	0,015-10
	274,826	Cr	274,830	0,004	0,05-10
		W	274,800	0,026	
	264,149	—	—	—	0,3-10
	238,775	—	—	—	1-60
	268,871	V	268,872	0,001	5-100

нижение содержаний Pt и Pd происходит в большинстве случаев при наличии в аналитической навеске Ni, а по некоторым аналитическим линиям при наличии Fe и Cr.

Из приведенных таблиц следует вывод, что даже на окончательной инструментальной стадии анализа возможно завышение, занижение или даже не обнаружение Au и ЭПГ в аналитических навесках.

Метод масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме

Второй группой исследователей применялся метод масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме (МС ИСП) анализ для определения Au, Pt и Pd. Этот метод действительно находит все более широкое применение для определения ЭПГ и золота в горных породах [Hall, 1992; Todoli, Mermet, 1999; Nelms, 2005; Agatemor, Beauchemin, 2011; Zereini et al., 2015]. Он основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и определения. При этом жидкий образец в виде аэрозоля поступает с газом-носителем в плазменную горелку, а энергия, необходимая для возбуждения спектра, передается плазме через индуктивную связь. Достоинства метода – высокая температура плазмы (8000°C), широкий диапазон линейности, высокая точность анализа. Основным недостатком метода является необходимость разложения пробы (перевод в раствор), очень маленькая аналитическая навеска, высокая стоимость.

Таблица 3 / Table 3

Содержания (г/т) благородных металлов в графитсодержащих породах сутырской толщи (Буреинский массив, Россия), определенные методом МС ИСП с различными способами пробоподготовки (по данным [Авдеев и др., 2010] с изменениями с дополнениями авторов) / The contents (g/t) of noble metals in graphite-containing rocks of the Sutyr strata (Bureinsky massif, Russia), determined by the MS ISP method with various methods of sample preparation (according to [Avdeev et al., 2010] with amendments and additions by the authors)

Лаборатория, метод определения, способ разложения пробы / Laboratory, method of determination, method of sample decomposition	Au	Pt	Pd
ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск, МС ИСП: / ITiG FEB RAS, Khabarovsk, MS ISP:			
1) кислотное разложение + соосаждение с Te / 1) acid decomposition + co – deposition with Te	≤ 0,34	≤ 0,01	≤ 0,03
2) кислотное разложение в микроволновом поле + соосаждение с Te / 2) acid decomposition in the microwave field + co – deposition with Te	0,2-1,3	0,02-0,6	≤ 0,3
НИГИ, Индия, МС ИСП: сплавление с NiS + соосаждение с Te / NIGI, India, MS ISP: Fusion with NiS + Co-deposition with Te	≤ 1,43	≤ 0,07	≤ 0,09

Другие достоинства и недостатки метода подробно рассмотрены в работах [Grebneva-Balyuk et al., 2020; Тютюнник и др., 2020; Гребнева-Балюк, 2022 и др.].

При определении Au, Pt, Pd и др. ЭПГ в геологических объектах методом МС ИСП в зависимости от решаемой задачи и минерального состава материала пробы применяют различные способы разложения проб: пробирную плавку на NiS; кислотное разложение в открытых системах; сплавление со щелочными плавнями; кислотное разложение в сосудах под давлением, в качестве которых используют автоклавы с микроволновым нагревом, автоклавы высокого давления, трубки Карриуса [Меньшиков и др., 2016].

В табл. 3 приведены результаты определения Au, Pt и Pd методом МС ИСП при различных способах разложения пробы.

Оказывается, что даже в одной лаборатории при разных способах пробоподготовки результаты различаются на порядок. Еще большая разница наблюдается в результатах разных лабораторий. Это, скорее всего, может быть связано с минеральным составом проб. Менее всего влияние данного фактора испытывает способ пробирной плавки на NiS [Juvonen et al., 2002].

При анализе БМ способом МС ИСП градуировка измерений осуществляется методом изотопного разбавления или внешней градуировки.

Метод изотопного разбавления предполагает наличие как минимум двух стабильных изотопов анализируемого элемента. Он заключается в нахождении отношения концентраций двух изотопов, один из которых обогащен введенной в пробу добавкой данного изотопа. Для введения оптимальной добавки соответствующего изотопа необходимо ориентироваться на «ожидаемую» концентрацию анализируемого элемента.

К основному недостатку изотопного разбавления следует отнести высокий уровень матричного влияния и спектральных полиатомных наложений (интерферен-

ция масс), когда два или более пиков располагаются так близко друг к другу, что может приводить к значительным помехам при определении Au, Pd, Pt и др. ЭПГ. Для отделения матричных элементов от анализируемых Au и ЭПГ обычно применяют ионнообменную хроматографию [Меньшиков и др., 2016]. Однако и этот прием не всегда приводит к желаемому результату, так как вместе с Au и ЭПГ в анализируемый раствор попадают оксидные и аргидные ионы матричных элементов, приводящие также к спектральным наложениям (табл. 4, рис. 1).

Таблица 4 / Table 4

Некоторые используемые изотопы ЭПГ и возможные спектральные наложения оксидных и аргидных ионов матричных элементов (по [Меньшиков и др., 2016] с изменениями и дополнениями авторов) / Some used EPG isotopes and possible spectral overlays of oxide and carbide ions of matrix elements (according to [Menshikov et al., 2016] with changes and additions by the authors)

Анализируемые изотопы / Analyzed isotopes	Возможные спектральные наложения / Possible spectral overlays
^{105}Pd (22,23 %) *	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$
^{106}Pd (27,33 %)	$^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{106}\text{Cd}^{16}\text{O}$ (1,22 %)
^{194}Pt (32,9 %)	$^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$, $^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}$, $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{195}Pt (33,8 %)	$^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$, $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{196}Pt (25,3 %)	$^{156}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$, $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{180}\text{W}^{16}\text{O}$, ^{196}Hg (0.14 %)
^{198}Pt (7,2 %)	$^{158}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$, $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$, ^{198}Hg (10 %)

* – в скобках представлена распространенность изотопа / the prevalence is shown in parentheses

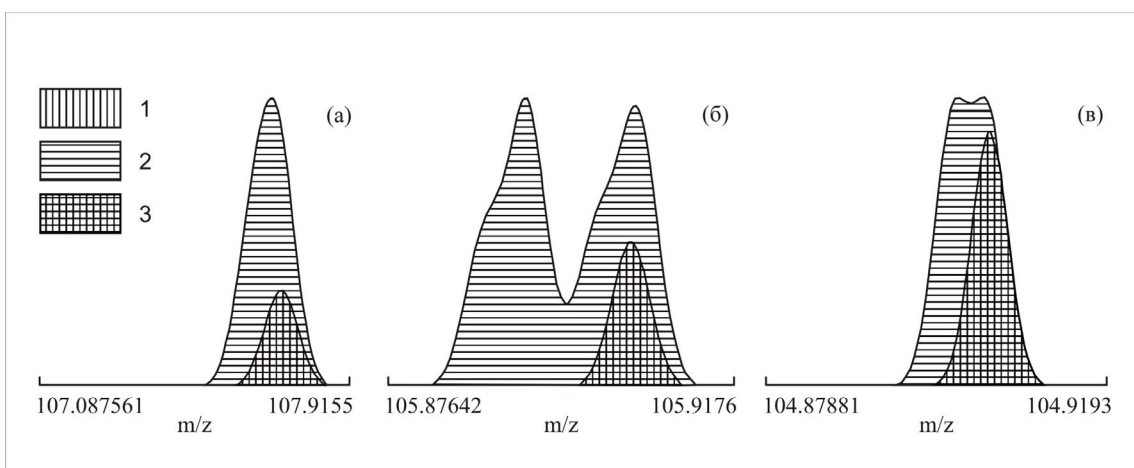


Рис. 1. Наложение масс-спектров оксидных и аргидных ионов матричных элементов: (а) – $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ и $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ на спектр ^{108}Pd , (б) – $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ на спектр ^{106}Pd , (в) – $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ на спектр ^{105}Pd . Высокое разрешение 10000. По [Berezhnaya et al., 2017] с изменениями и дополнениями авторов. 1 – масс-спектры ^{108}Pd , ^{106}Pd , ^{105}Pd ; 2 – масс-спектры $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ и $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$; 3 – область наложения масс-спектров /

Fig. 1. Superposition of mass spectra of oxide and argide ions of matrix elements: (a) – $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ and $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ on the spectrum of ^{108}Pd , (b) – $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ on the spectrum of ^{106}Pd , (c) – $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ on the spectrum of ^{105}Pd . High resolution 10000. By [Berezhnaya et al., 2017] with changes and additions by the authors. 1 – mass spectra of ^{108}Pd , ^{106}Pd , ^{105}Pd ; 2 – mass spectra of $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ and $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$; 3 – the area of overlapping mass spectra

Метод внешней градуировки основан на построении графика по эталонным растворам Au и ЭПГ. Необходимость выбора в этом случае только одного изотопа для измерения дает больше возможностей избежать спектральных наложений при анализе сложных геологических образцов.

Однако, применение метода внешней градуировки предполагает использование магнитного масс-спектрометра высокого разрешения и высокой чувствительности. Обычно же используется менее чувствительный квадрупольный масс-спектрометр, что не позволяет в полной мере задействовать возможности внешней градуировки для определения ЭПГ в геологических объектах.

Выводы

Оба охарактеризованных инструментальных метода действительно являются лучшими для определения многих химических элементов. Однако прямое определение Au, Pt, Pd и других ЭПГ в геологических объектах этими методами практически невозможно по причине низких концентраций.

Поскольку эти и другие инструментальные методы, обычно применяемые при поисковых и геологоразведочных работах, не могут обеспечить обнаружение природных содержаний Au и ЭПГ непосредственно из материала геологической пробы, возникает необходимость предварительного концентрирования этих элементов с использованием различных приемов. С другой стороны, сложность состава геологических проб является причиной многочисленных влияний со стороны матричных компонентов на аналитические сигналы определяемых элементов, что также требует использования различных приемов избавления от такого влияния.

Способами предварительного выделения и концентрирования Au и ЭПГ с отделением от макрокомпонентов матрицы являются экстракция, соосаждение, сорбция из конечных растворов после кислотного разложения, спекания или сплавления материала пробы. Применение любого из перечисленных способов может приводить к относительному изменению содержаний определяемых Au и ЭПГ в конечной аналитической навеске, к их несоответствию с абсолютными содержаниями в исходной пробе. То есть, использование дополнительных аналитических процедур приводит к дополнительным погрешностям. Таким образом, общая погрешность результата любого метода анализа будет обусловлена не только весьма высокой дисперсией Au и ЭПГ в геологических объектах, но также суммой погрешностей всех необходимых аналитических процедур, включающих разложение пробы, избавление от матричных элементов, концентрирование Au и ЭПГ, измерение содержания элемента при любом способе окончания анализа.

Наиболее надежным способом концентрирования Au, Pt и Pd и одновременного избавления от мешающих матричных элементов является пробирная плавка на NiS с последующим растворением королька благородных металлов.

Высокая дисперсия Au и ЭПГ в геологических объектах требует особого внимания к объему и процедурам отбора, измельчения, квартования и получения конечных аналитических навесок. Все это, а также примененные технологии концентрирования и избавления от матричных элементов должны быть детально описаны и метрологически оценены.

Литература

1. Авдеев Д. В., Бердников Н. В., Черепанов А. А., Золотухина Г. Ф. Об эффективности методов определения благородных металлов в углеродистых сланцах. // Материалы XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологиям платиновых металлов. – Новосибирск. – 2010. – Ч. I. – С. 75-76.
2. Актуганова К. В., Ширяева О. А., Карпов Ю. А. и Дальнова Ю. С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение металлов платиновой группы, золота и серебра в медно-никелевых продуктах. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – С. 13-18.
3. Богущ И. А., Бурцев А. А., Рябов Г. В. Минералы благородных металлов и их источники на Северном Кавказе. // Наука Юга России. – 2017. – Т. 13. №2. – С. 34-40. DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-2-34-40
4. Богущ И. А., Бурцев А. А., Рябов Г. В., Черкашин В. И. Благородные металлы черносланцевого комплекса Урупо-Лабинского района Северного Кавказа. // Грозненский естественнонаучный бюллетень. – 2016. – №3 (3). – С. 25-32.
5. Богущ И. А., Рябов Г. В., Черкашин В. И. Генезис и рудоносные структуры чучкурского месторождения благородных металлов Северного Кавказа. // Геология и геофизика Юга России. – 2020. – Т. 10. №1. – С. 81-95. DOI: 10.23671/VNC. 2020.1.59067
6. Богущ И. А., Рябов Г. В., Черкашин В. И., Исаева Н. А. Геохимические особенности рудоносных черных сланцев Северного Кавказа. // Геология и геофизика Юга России. – 2019. – Т. 9. №3. – С. 6-17. DOI: 10.23671/VNC. 2019.3.36477
7. Васильева И. Е., Пожидаев Ю. Н., Власова Н. Н., Воронков М. Г., Филипченко Ю. А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т. // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. №1. – С. 16-24.
8. Гончаров В. И., Богущ И. А., Бурцев А. А., Васьков И. М. Поисковые критерии и перспективы благородных металлов девонских черносланцевых толщ на Северном Кавказе. // Вестник Владикавказского научного центра. – 2007. – Т. 7. №3. – С. 19-24.
9. Гребнева-Балюк О. Н. Новый способ нахождения пределов определения элементов, оценки динамического диапазона определяемых содержаний и выявления матричных и межэлементных влияний в спектральном анализе (атомно-абсорбционная спектрометрия и ИСП-методы анализа). // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77. №1. – С. 53-69. DOI: 10.31857/S0044450222010042
10. Гурбанов А. Г., Богатилов О. А., Лексин А. Б. и др. Первые данные о вариациях содержаний макро-, микроэлементов и благородных металлов в вертикальных разрезах в промышленных отходах Фиагдонского хвостохранилища (Республика Северная Осетия-Алания). // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 487. №1. – С. 69-72. DOI: 10.31857/S0869-5652487169-72
11. Гурбанов А. Г., Докучаев А. Я., Газеев В. М., Гурбанова О. А. Аномально высокие содержания благородных металлов в отходах фиагдонской обогатительной фабрики: возможный новый для северного кавказа золото-платиноидный с полиметаллами тип оруденения, локализованный в ранне-среднеюрских черных сланцах. // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11. №2. – С. 6-21. DOI: 10.46698/VNC. 2021.41.26.001
12. Гурбанов А. Г., Докучаев А. Я., Газеев В. М., Лексин А. Б., Гурбанова О. А., Лолаев А. Б., Оганесян А. Х. О возможности обнаружения промышленного ранне-среднеюрского полиметаллически-золото-платиноидного оруденения черносланцевого типа в северной осетии (часть 1). // Геология и геофизика Юга России. – 2020. – Т. 10. №4. – С. 6-29. DOI: 10.46698/VNC. 2020.37.45.001
13. Давыденко Д. Б., Парада С. Г. Геолого-геофизические признаки полигенно-полихронной природы золоторудных проявлений Донецкого авлакогена. // Геология и геофизика Юга России. – 2019. – Т. 9. №4. – С. 13-27. DOI: 10.23671/VNC. 2019.4.44485

14. Данилова Ю. В., Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Савельева В. Б., Данилов Б. С. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации. // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66. № 3. – С. 262-274. DOI: 10.31857/S0016752521010027
15. Курбанов М. М., Богуш И. А., Бурцев А. А. Геохимические особенности золотонесущего сульфидного оруденения семейства черносланцевых формаций в горном Дагестане. // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2011. – № 5 (163). – С. 106-109.
16. Меньшиков В. И., Власова В. Н., Ложкин В. И., Сокольникова 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. DOI: 10.15826/analitika. 2016.20.3.003
17. Парада С. Г. Перспективные типы месторождений и рудопроявлений золота Юга России. // *Геология и геофизика Юга России*. – 2017. – № 1. – С. 57-72. DOI: 10.23671/VNC. 2017.1.9479
18. Тютюнник О. А., Набиуллина С. Н., Аносова М. О., Кубракова И. В. Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-X8 И LN-resin методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. № 6. – С. 527-536. DOI: 10.31857/S0044450220060183
19. Черкашин В. И., Богуш И. А., Рябов Г. В., Исаева Н. А. Благородные металлы осадочных комплексов фанерозоя Северного Кавказа // *Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН*. – 2021. – № 3 (86). – С. 16-22. DOI: 10.33580/2541-9684-2021-86-3-16-22
20. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. // *Anal. Chim. Acta*. – 2011. – Vol. 706. – pp. 66.
21. Berezhnaya E. D., Dubinin A. V. Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1. // *Geochemistry International*. – 2017. – Vol. 55. No. 2. – pp. 218-224.
22. Grebneva-Balyuk O. N., Kubrakova I. V. Determination of platinum group elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. // *Journal of analytical chemistry*. – 2020. – Vol. 75. No. 3. – pp. 275-285. DOI: 10.1134/S1061934820030065
23. Hall G. E. M. Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis. // *J. Geochem. Explor.* – 1992. – Vol. 44. – pp. 201.
24. Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. // Blackwell Publishing, Oxford, 2005. – 485 p.
25. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICPMS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. // *Talanta*. – 2002. – Vol. 58. – pp. 595-603.
26. Qi L., Zhou M. F., Wang C. Y., Sun M. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion. // *Geochem. J.* – 2007. – Vol. 41. No. 6. – pp. 407-414. DOI: 10.2343/geochemj. 41.407
27. Todoli J.-L., Mermet J.-M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction. // *Spectrochim. Acta*. – 1999. – Vol. 54. – pp. 895.
28. Zereini F., Clare L. S., Wiseman C. L. S. *Platinum Metals in the Environment*. – Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2015. – 492 p.

References

1. Avdeev D. V., Berdnikov N. V., Cherepanov A. A., Zolotukhina G. F. On the effectiveness of methods for determining noble metals in carbonaceous shales. In: Proceedings of the XIX Intern. Chernyaev Conf. in chemistry, analytics and technologies of platinum metals. Novosibirsk. 2010. Part I. pp. 75-76. (In Russ.)
2. Aktuganova K. V., Shiryaeva O. A., Karpov Yu. A., Dalnova Yu. S. Sorption-atomic-absorption determination of platinum group metals, gold and silver in copper-nickel products. Factory laboratory. material diagnostics. 2004. Vol. 70. pp. 13-18. (In Russ.)
3. Bogush I. A., Burtsev A. A., Ryabov G. V. Minerals and sources of precious metals in the North Caucasus. Science of the South of Russia. 2017. Vol. 13. No. 2. pp. 34-40. DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-2-34-40. (In Russ.)
4. Bogush I. A., Burtsev A. A., Ryabov G. V., Cherkashin V. I. Precious metals of black shale complex of Urup Labinsky region of the North Caucasus. Grozny Natural Science Bulletin. 2016. No. 3. Issue 3. pp. 25-32. (In Russ.)
5. Bogush I. A., Ryabov G. V., Cherkashin V. I. Genesis and ore-bearing structures of the Chuchukur noble metals deposit of the North Caucasus. Geology and Geophysics of Russian South. 2020. Vol. 10. No. 1. pp. 81-95. DOI: 10.23671/VNC. 2020.1.59067. (In Russ.)
6. Bogush I. A., Ryabov G. V., Cherkashin V. I., Isaeva N. A. Geochemical features of metalliferous black shale of North Caucasus. Geology and Geophysics of the South of Russia. 2019. Vol. 9. No. 3. pp. 6-17. DOI: 10.23671/VNC. 2019.3.36477 (In Russ.)
7. Vasilyeva I. E., Pozhidaev Yu. N., Vlasova N. N., Voronkov M. G., Philipchenko Yu. A. Sorption-atomic-emission determination of gold, platinum and palladium in rocks and ores using sorbent PSTM-3T. Analytics and Control. 2010. Vol. 14. No. 1. pp. 16-24. (In Russ.)
8. Goncharov V. I., Bogush I. A., Burtsev A. A., Vaskov I. M. Search criteria and prospects for noble metals of the Devonian black shale strata in the North Caucasus. Bulletin of the Vladikavkaz Scientific Center. 2007. Vol. 7. No. 3. pp. 19-24. (In Russ.)
9. Grebneva-Balyuk O. N. A new method for finding the limits of detection of elements, assessing the dynamic range of determined contents and identifying matrix and interelement effects in spectral analysis (atomic absorption spectrometry and ICP analysis methods). Zhurnal Analiticheskoi Khimii. 2022. Vol. 77. No. 1. pp. 53-69. DOI: 10.31857/S0044450222010042. (In Russ.)
10. Gurbanov A. G., Bogatkov O. A., Leksin A. B., Gazeev V. M., Lolaev A. B., Ilaev V. E., Gurbanova O. A. First data on variations in the contents of macro- and microelements and precious metals in vertical sections in industrial wastes of the Fiagdon tailing dump (Republic of North Ossetia – Alania). Doklady Earth Sciences. 2019. Vol. 487. No. 1. pp. 782-785. DOI: 10.1134/S1028334X1907002X (In Russ.)
11. Gurbanov A. G., Dokuchaev A. Ya., Gazeev V. M., Gurbanova O. A. Abnormally high content of noble metals in wastes of the Fiagdon concentration plant: a possible new type of mineralization for the North Caucasus is gold-platinoid with base metals, localized in the Early-Middle Jurassic black shales. Geology and Geophysics of Russian South. 2021. Vol. 11. No. 2. pp. 6-21. DOI: 10.46698/VNC. 2021.41.26.001. (In Russ.)
12. Gurbanov A. G., Dokuchaev A. Ya., Lexin A. B., Gazeev V. M., Gurbanova O. A., Lolaev A. B., Oganessian A. Kh. On the possibility of detecting of industrial Early-Middle Jurassic polymetallic-gold-platinoid mineralization of the black-shale type in North Ossetia (Part 1). Geology and Geophysics of Russian South. 2020. Vol. 10. No. 4. pp. 6-29. DOI: 10.46698/VNC. 2020.37.45.001. (In Russ.)
13. Davydenko D. B., Parada S. G. Geological and geophysical features of the polygenic-polychronous nature of the gold ore manifestations of Donetsk aulacogen. Geology of the South of Russia. 2019. Vol 9. No. 4. pp. 13-27. (in Russ.) DOI: 0.23671/VNC. 2019.4.44485.

14. Danilova Y.V., Savelyeva V.B., Danilov B.S., Vasil'eva I. E., Shabanova E.V. Noble metals in rocks of the Sarma group: phase composition and element associations. *Geochemistry International*. 2021. Vol. 59. No. 3. pp. 301-313. DOI: 10.1134/S001670292101002X
15. Kurbanov M.M., Bogush I.A., Burtsev A.A. Geochemical features of gold-bearing sulfide mineralization of the family of black shale formations in mountainous Dagestan. *News of higher educational institutions. North Caucasian region. Technical science*. 2011. No. 5. pp. 106-109. (In Russ.)
16. Men'shikov V. I., Vlasova V.N., Lozhkin V.I., Sokol'nikova Iu.V. Determination of platinum-group elements in rocks by ICP-MS with external calibration after cation exchange separation of matrix elements by KU-2-8 resin. *Analytics and Control*. 2016. Vol. 20. No. 3. pp. 190-201. DOI: 10.15826/analitika. 2016.20.3.003 (In Russ.)
17. Parada S. G. Promising types of golden deposits and ore manifestations of Russian South. *Geology and geophysics of the South of Russia*. 2017. No. 1. pp. 57-72. DOI: 10.23671/VNC. 2017.1.9479 (In Russ.)
18. Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Anosova M.O., Kubrakova I.V. Determination of trace amounts of platinum group elements and gold in ultrabasic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using Ag-X8 and LN-resin sorbents. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 75. No. 6. pp. 769-777. DOI: 10.1134/S1061934820060179 (In Russ.)
19. Cherkashin V.I., Bogush I.A., Ryabov G.V., Isaeva N.A. Noble metals of sedimentary complexes of the Phanerozoic of the North Caucasus. *Proceedings of the Institute of Geology of the DSC RAS*. 2021. No. 3. Issue 86. pp. 16-22. (In Russ.)
20. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Anal. Chim. Acta*. 2011. Vol. 706. pp. 66.
21. Berezhnaya E.D., Dubinin A. V. Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1. *Geochemistry International*. 2017. Vol. 55. No. 2. pp. 218-224.
22. Grebneva-Balyuk O.N., Kubrakova I.V. Determination of platinum group elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. *Journal of analytical chemistry*. 2020. Vol. 75. No. 3. pp. 275-285. DOI: 10.1134/S1061934820030065
23. Hall G.E. M. Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis. *J. Geochem. Explor.* 1992. Vol. 44. pp. 201.
24. Nelms S.M. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing, Oxford, 2005. 485 p.
25. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICPMS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta*. 2002. Vol. 58. pp. 595-603.
26. Qi L., Zhou M.F., Wang C.Y., Sun M. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion. *Geochem. J.* 2007. Vol. 41. No. 6. pp. 407-414. DOI: 10.2343/geochemj. 41.407
27. Todoli J.-L., Mermet J.-M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction. *Spectrochim. Acta*. 1999. Vol. 54. pp. 895.
28. Zereini F., Clare L.S., Wiseman C.L. S. *Platinum Metals in the Environment*. Berlin, Heidelberg. Springer Verlag, 2015. 492 p.