

УДК 543.423+546.91+550.42+553.411.491. 8'411(571.56)

## ИЗУЧЕНИЕ КАНДИДАТА В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (МПП, Au, Ag) ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

© 2009 г. В. Н. Митькин, академик А. И. Ханчук, Г. Г. Лихойдов, С. Б. Заякина, А. А. Галицкий, В. Г. Цимбалит

Поступило 01.08.2008 г.

Трудности достоверного определения металлов платиновой группы (МПП) в золотосодержащих черносланцевых рудах отмечены в [1–5]. Еще больше проблем возникает при анализе графитизированных пород Приморья [6]. Это связано в первую очередь с тем, что в них углеродистое вещество (УВ) представлено преимущественно графитом, а это существенно затрудняет их разложение. Другая особенность – в них практически отсутствуют сульфиды, типичные для черных сланцев (ЧС) [7]. Известна попытка аттестации содержания благородных металлов (БМ) в стандартных образцах пород ряда черносланцевых месторождений (СЧС-1, СЛГ-1) [3]. Содержание МПП, определенное в них различными методами пробоподготовки и анализа, разнилось на 2–3 порядка [1–5]. В то же время проблем с анализом Ag и Au в ЧС обычно не было [1–4]. Кроме того, резко заниженное содержание МПП фиксировали в случаях, когда при подготовке использовали высокую температуру и/или кислородсодержащие окислители [1–3]. Анализ СЧС-1, СЛГ-1 и материалов месторождения Наталка, выполненный методом окислительного фторидного разложения проб (ОФР), позволил обнаружить Pt, Pd и Rh в сумме до 10–20 г/т [5]. Наиболее вероятный канал потерь МПП – присутствие в УВ-породах металлорганических или органометаллических соединений. Последние улетучиваются, разрушаясь в условиях типовых схем пробоподготовки [4]. Возможность их существования отмечали практически все исследователи БМ в УВ-содержащих по-

родах мира, начиная с ЧС цехштейна востока Европы [7]. Возможность “консервации” БМ вплоть до 500°C при термальном старении УВ-пород показана экспериментально [8]. Подходящим кандидатом в стандартные образцы, аттестованные по содержанию Ag, Au и МПП, могут, в этой связи, стать графитизированные породы Приморья. В том числе как новый тип образований с БМ [9].

Цель этой работы – оптимизация операций подготовки кандидата в стандартные образцы состава КСО–ЧС на примере усредненной пробы графитизированных пород Тургеневского месторождения графита. При этом важно исключить значимые потери БМ в ходе подготовки, в процессе анализа таких проб и получить сходные результаты в параллельных сериях определений.

Проба потенциально металлоносных пород отобрана в Ружинском карьере месторождения. Она обработана при комнатной температуре путем мультистадийных циклов дробления, просеивания и финального истирания до частиц размером <100 мкм. Измельченную пробу (100 кг) сократили методом “кольца и конуса” до 12 кг. Матрица породы состоит, мас. %: SiO<sub>2</sub> 66.17, TiO<sub>2</sub> 0.29, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.61, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.20, FeO 0.86, MnO 0.02, MgO 5.61, CaO 0.82, Na<sub>2</sub>O 2.53, K<sub>2</sub>O 3.01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.10, S < 0.003, п.п.п. 3.25 (углерод, главным образом), H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 0.17, Σ = 99.64 (аналитик Ж.А. Щека, ДВГИ).

Изучено сочетание нескольких схем подготовки проб с разными методами анализа БМ. Основным принципом подготовки проб при отсутствии аттестованного стандартного образца служила возможность “внутренней” лабораторной проверки **сходства** результатов нескольких независимых схем анализа, включая все образующиеся при подготовке объекты, в том числе и газовую фазу. В связи со спецификой УВ в КСО–ЧС и весьма неоднородным распределением БМ в породах степень гомогенизации проб оптимизировали путем механоактивации (МА). После двукратной МА на центробежном эллиптическом активаторе ЦЭМ (ООО “НОВИЦ”, Новосибирск) размер частиц не превысил 40 мкм (при 98% менее 5 мкм).

*Институт неорганической химии  
Сибирского отделения  
Российской Академии наук, Новосибирск  
Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток  
Объединенный институт геологии, геофизики  
и минералогии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

**Таблица 1.** Благородные металлы (г/т) во фракциях КСО–ЧС после ОФР и F → Cl-конверсии

Образец	Ag	Au	Pd	Pt	Rh
Хлоридные растворы (ОФР исх. пробы)					
13-11	<b>0.353</b>	<b>0.644</b>	<b>0.019</b>	<b>1.874</b>	<b>0.009</b>
13-12	<b>0.342</b>	<b>0.505</b>	<b>0.017</b>	<b>0.027</b>	<b>0.006</b>
13-13	<b>0.718</b>	<b>0.328</b>	<b>0.015</b>	<b>0.067</b>	<b>0.003</b>
13-14	<b>0.659</b>	<b>0.384</b>	<b>0.015</b>	<b>0.011</b>	<b>0.003</b>
13-15	<b>1.373</b>	<b>0.317</b>	<b>0.036</b>	<b>0.007</b>	<b>0.007</b>
14-11	0.785	0.628	0.019	0.061	0.003
14-12	1.022	0.466	0.020	0.021	0.003
14-13	0.483	0.765	0.014	0.209	0.003
14-14	0.380	0.449	0.015	0.015	0.003
14-15	0.557	0.523	0.016	0.011	0.003
14-16	1.251	0.864	0.018	0.045	0.003
14-17	1.351	0.335	0.025	0.006	0.002
14-18	0.708	0.561	0.049	0.007	0.011
Хлоридные растворы (ОФР НО-1)					
14-11	Не опр.	0.025	0.11	0.018	0.019
14-12	»	0.023	0.14	0.004	0.027
14-13	»	0.023	0.15	0.022	0.023
14-14	»	0.008	0.14	0.021	0.015
14-15	»	0.006	0.13	0.009	0.013
14-16	»	0.065	0.14	0.009	0.016
14-17	»	0.054	0.17	0.010	0.020
14-18	»	0.021	0.11	0.007	0.019
НО-2, метод ОФРС ДДП МАЭС					
14-11	0.00090	Не/обн	Не/обн	0.0074	Не опр.
14-12	0.00011	»	0.0012	0.0052	»
14-13	0.00059	»	0.0004	0.0057	»
14-14	0.00042	0.0007	0.0003	0.0082	»
14-15	0.00045	н/обн	0.0009	0.0050	»
14-16	0.00019	н/обн	0.0003	0.0040	»
14-17	0.00044	0.0007	0.0005	0.0045	»
14-18	0.00146	н/обн	н/обн	0.0033	»

Примечание. Выделены образцы, не подвергнутые механоактивации.

БМ определяли во всех продуктах, получаемых при обработке пробы, в том числе и в огарках после обжига проб в кислороде (600–800°C). Газообразные продукты обжига улавливали раствором 2M HCl + 1M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · HCl и анализировали методом [4]. Окислительное фторидное разложение (ОФР) проводили в расплаве тетрафторобромата калия KBrF<sub>4</sub> (ТФБК) [6]. Полученные растворы фторидов конвертировали в водно-хлоридные растворы и отделяли от нерастворимых остатков (НО). Подробное описание процессов ОФР, в том числе для ЧС, вместе с деталями аналитических методик дано в [4–6, 10–12]. В ряде случаев анализировали и порошки, получаемые путем сульфатизации фторидов непосредственно после ОФР-процедуры (процесс ОФРС [10, 12]).

Определение БМ в порошке сульфатизованных фторидных спеков выполняли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием двухструйного дугового плазматрона и техники регистрации МАЭС (метод ДДП МАЭС) [10]. Экспериментальная установка для ДДП МАЭС описана в [10, 12]. В подготовленных таким способом порошковых пробах определяли Ag, Au, Pd, Pt (порог обнаружения 0.01–0.1 ppm) [10, 12]. При большом числе мешающих элементов (Fe, Cr и др.) для контроля полноты извлечения БМ порошковые пробы финальных нерастворимых остатков анализировали методом ДДП МАЭС. Калибровка шкалы концентраций БМ выполнена с использованием геостандартов с различной

Таблица 2. БМ в разных фракциях пробы КСО–ЧС (г/т)

Условия и объекты	Ag	Au	Pt	Pd
Без механоактивации				
Прямой ОФРС ДДП МАЭС огарков (20–30 г, $n = 3$ )*	$0.65 \pm 0.29$	$0.38 \pm 0.01$	$0.77 \pm 0.06$	$0.12 \pm 0.03$
Растворы поглощения абгазов обжига (20–30 г)	Не обн.	$0.008 \pm 0.0007$	$\sim 0.001$	$\sim 0.002$
Прямой ОФРС ДДП МАЭС ( $\sim 5$ г, $n = 13$ )	$0.32 \pm 0.48$	$0.21 \pm 0.32$	$0.11 \pm 0.11$	$0.16 \pm 0.14$
Многоступенчатый анализ ( $\sim 5$ г, $n = 12$ )	$1.44 \pm 1.28$	$0.56 \pm 0.20$	$0.21 \pm 0.10$	$0.19 \pm 0.52$
С механоактивацией				
Прямой ОФРС ДДП МАЭС огарков (20–30 г, $n = 3$ )	$0.67 \pm 0.2$	$0.35 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.12$	$0.12 \pm 0.02$
Растворы поглощения абгазов обжига (20–30 г)	Не обн.	$0.015 \pm 0.010$	$0.007 \pm 0.006$	$0.010 \pm 0.009$
Прямой ОФРС ДДП МАЭС ( $\sim 5$ г, $n = 13$ )	$3.82 \pm 3.68$	$0.31 \pm 0.09$	$0.97 \pm 0.17$	$0.29 \pm 0.04$
Многоступенчатый анализ ( $\sim 5$ г, $n = 12$ )	Не опр.	$0.45 \pm 0.10$	$1.45 \pm 0.32$	$0.180 \pm 0.04$
Потери при обжиге	Не опр.	$0-0.10$ $\sim 20\%$	$0.3-0.830$ $70\%$	$0.1-0.1730$ $60\%$

\* Навеска (г) и число анализов ( $n$ ).

макроосновой: платиновая руда SARM-7 (ЮАР) и БМ на графитовом коллекторе СОГ-13 (Россия).

После конверсии фторидов в хлориды БМ из растворов предварительно концентрировали в органический экстрагент (смесь Д2ЭГДФК с алкиланилином) и затем определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) с электротермической атомизацией (метод ЭК ЭТА ААС [13, 14]). Использовали спектрофотометр Перкин–Элмер (модель 503 с электротермическим атомизатором HGA-74 и дейтериевым корректором фона, система 3030 с атомизатором HGA-600 и коррекцией фона на основе эффекта Зеемана). Условия оптимизации аналитического сигнала даны в [14]. Определяемые БМ – Au, Pd, Pt, Rh; порог обнаружения 0.1–3 ppb, результаты приведены в табл. 1 и 2.

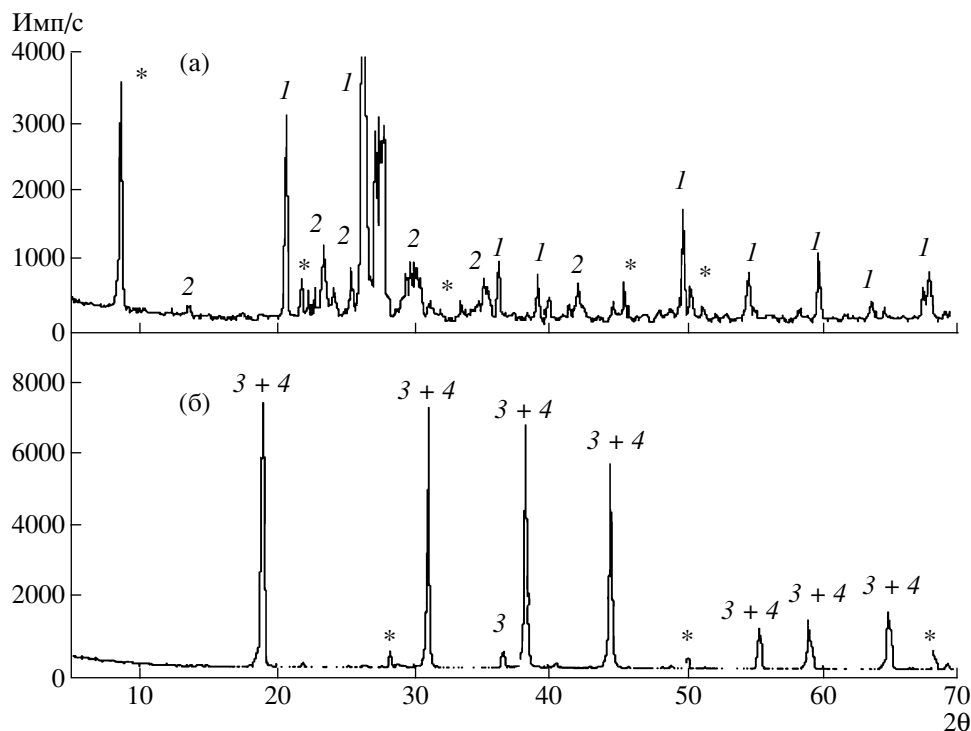
Фазовый состав КСО–ЧС изучен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-Seifert-RM в монохроматизированном излучении  $\text{CuK}\alpha$  путем пошаговой съемки через  $0.05^\circ$  в диапазоне углов  $8^\circ < 2\theta < 65^\circ$  (набор  $n \times 10^3-10^4$  импульсов по наиболее интенсивному рефлексу, с контролем стабильности параметров и воспроизводимости дифрактограмм). Расшифровку дифрактограмм проводили по базе данных JCPDS (рис. 1). Установлено, что основу КСО–ЧС составляют кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) с плагноклазами (преобладающим альбитом  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$  и разупорядоченным анортитом  $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ ). Сравнение с результатом силикатного анализа позволяет считать, что кварц в исходной породе составляет не менее 60%. После обработки КСО–ЧС в  $\text{KBrF}_4$  и выщелачивания фторидного спека в  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  нерастворимый остаток (НО-1) представлял собой смесь  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NaAl}_6$ ,  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 3–5%  $\text{SiO}_2$  и фазой изоструктурной  $\text{KMnF}_3$  или  $\text{KFeF}_3$  (рис. 1).

ИК-спектры исходной пробы получены на фурье-ИК-спектрофотометре типа SCIMITAR в

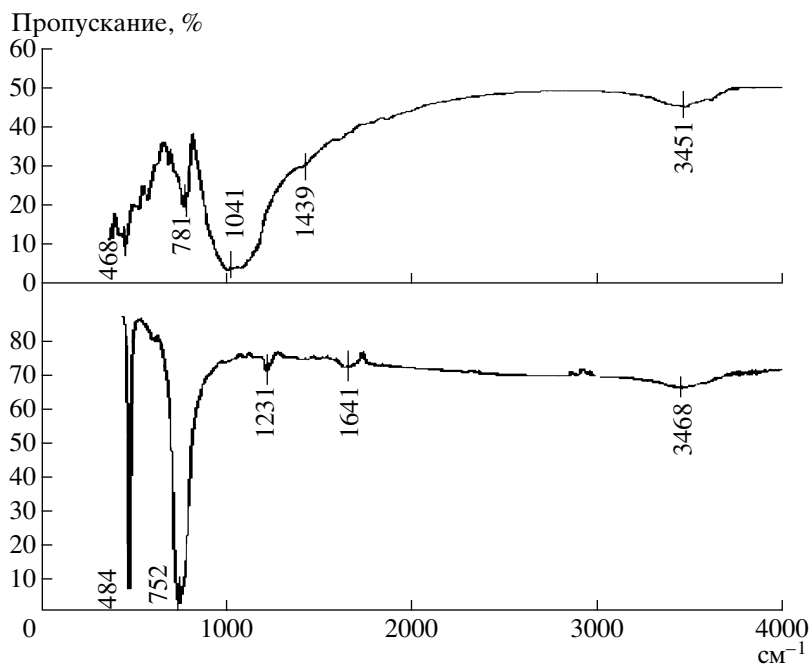
диапазоне  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Рабочими образцами служили навески пробы (1.0 мг), таблетированные в тщательно высушенном КВг. Фурье-ИК-спектр КСО–ЧС включает группы полос поглощения от тетраэдрических и октаэдрических группировок со связями Al–O и Si–O  $420-660$ ,  $781$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ , адсорбированной влаги в районе  $1640 \text{ см}^{-1}$  и сильно связанной воды –  $3450 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). В пределах широкой интенсивной полосы поглощения  $1000-1400 \text{ см}^{-1}$  явно выражен компонент при  $1040 \text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к валентным колебаниям связей  $sp^2\text{-C-OH}$ . Слабые пики поглощения  $1430$  и  $1560-1570 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями функциональных групп  $sp^2\text{-COOH}$  и  $sp^2\text{-C=O}$ . Это обстоятельство в сочетании с  $sp^3\text{-C-OH}$ -связями говорит о том, что углеродистое вещество КСО–ЧС заметно окислено (т.е. в его составе присутствует кислород).

Фурье-ИК-спектр НО-1 фиксирует полосы поглощения  $484$  и  $752 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие, по данным [14], валентным и деформационным колебаниям Si–F-связей в  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (рис. 2). Слабые полосы  $575-608 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связей Al–F в простых и комплексных фторидах алюминия [14]. Наличие слабых полос поглощения  $1230$  и  $1330 \text{ см}^{-1}$ , по данным [15] соответствующих валентным колебаниям связей  $sp^3\text{-C-F}$  в группах CF и  $\text{CF}_2$ , говорит о присутствии в НО-1 материалов, подобных фторграфиту типа  $\text{CF}_x$  ( $x > 0.8$ ). Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра с центром  $3468 \text{ см}^{-1}$  относится к H-связям воды (или даже  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) с преобладанием кислотного характера группировок. Фиксируются также слабые полосы адсорбированной влаги в районе  $1641 \text{ см}^{-1}$  и очень слабые полосы поглощения  $sp^2\text{-C=O}$  при  $1430$  и  $1560-1570 \text{ см}^{-1}$ .

Преимущественно фторидный состав НО-1, судя по ИК-спектрам и рентгенофазовому анализу, означает, что при обработке фторидного спе-



**Рис. 1.** Рентгеновские диффрактограммы пробы КСО–ЧС. а – исходный образец (1 – кварц, 2 – альбит); б – нерастворимый остаток (НО-1) после конверсии (3 –  $K_2SiF_6$ , 4 –  $K_2NaAlF$ ). Звездочкой обозначены фазы неопределенного состава.



**Рис. 2.** ИК-спектры пробы КСО–ЧС.

ка в  $HCl_{конц}$  кремнефторид калия и фториды алюминия в его составе (они образуются при реакции  $KVrF_4$  с оксидами кремния, алюминия и кальция матрицы породы [10, 11]) каких-либо существенных превращений не испытывают. Такое необычное явление возможно лишь в случае, когда агломе-

раты частиц фторидов матричных компонентов породы покрыты тонкой, но достаточно плотной гидрофобной пленкой. Она препятствует непосредственному контакту частиц с водным раствором  $HCl$ . В нашем случае гидрофобной пленкой, устойчивой к действию  $HCl_{конц}$ , может быть лишь фторуг-

леродный материал. По составу он близок к высокофторированному графиту  $CF_x$  ( $x \approx 0.8-1.0$ ) и образуется при взаимодействии исходного окисленного углеродистого материала с тетрафтороброматом калия. Существование  $CF_x$  подтверждает не только ИК-спектр, но и появление на фильтре грязно-желтого рыхлого осадка НО-1 при отделении хлоридного раствора. Осадок не смачивается ни водой, ни раствором HCl. Аналогичная картина наблюдалась при анализе путем ОФР всех других образцов Тургеневского месторождения [6]. Это обстоятельство еще раз подчеркивает коренное отличие УВ графитизированных пород Приморья от такового в рудах ЧС Наталки и Сухого Лога.

Анализ табл. 1 обнаруживает, что одноактного разложения КСО–ЧС с  $KBrF_4$  недостаточно. Более 90% МПГ, окисленных в процессе ОФР, в хлоридные растворы не попадает и блокируется в НО-1. Это оригинальное обстоятельство отличает породы Тургеневского месторождения [6] от ЧС месторождения Наталка и Сухой Лог [4, 5]. Найденные особенности разложения УВ-компонента КСО–ЧС в  $KBrF_4$  вызвали необходимость повторной процедуры ОФР с НО-1 и отделения НО-2 для контроля сходства результатов методом ОФРС [10, 12]. Достаточную степень извлечения БМ из КСО–ЧС обеспечивали лишь две процедуры последовательного вскрытия с ТФБК (и пробы, и НО).

Значительное расхождение результатов определения Au и Ag в 13 пробах (табл. 2), не подвергнутых МА, говорит о том, что в образце КСО–ЧС встречаются микрозолотины. Это объясняет разброс определений Au (г/т): от 0.25 до 2.82, при среднем общем его содержании 0.38–0.56. Аналогичная ситуация характера и для серебра. Механоактивация проб КСО–ЧС уменьшает, но не исключает разброса результатов анализа.

Характер поведения БМ при подготовке пробы и в ходе многоступенчатого анализа обнаруживает важные особенности их нахождения в изученных породах. Эти особенности говорят о том, что МПГ связаны главным образом с заметно окисленным УВ, основная масса которого представлена графитом. То же подтверждает и анализ растворов поглощения газовой фазы при обжиге, в которых найдено от 30 до 90% от общего количества МПГ. Полнота улавливания МПГ из газов обжига описанным способом требует все же дополнительной проверки. Золото и серебро, в отличие от МПГ, присутствуют в породах, вероятнее всего, в виде самородных фаз и интерметаллидов  $Au_xAg_y$ . Распределение последних и обуславливает разброс результатов их определения.

Описанные схемы подготовки УВ-содержащих проб в сочетании с разными инструментальными методами определения БМ впервые обеспечили, таким образом, приемлемое сходство результатов анализа подобных упорных объектов. При этом гомогенизация путем механоактивации

существенно увеличила достоверность результатов. В сочетании с прямым определением БМ методом ОФРС ДДП МАЭС это позволяет разработать относительно экспрессный метод анализа подобных объектов, включая и традиционные черные сланцы. Описанный кандидат КСО–ЧС как один из наиболее “упорных” объектов со значительным количеством БМ подходит в качестве геостандарта УВ-содержащих продуктов и открывает возможность его аттестации по содержанию благородных металлов.

Авторы благодарны В.В. Иванову за отбор и подготовку исходной пробы, Ю.В. Шубину за дифракционные исследования и Л.А. Шелудяковой за съемку ИК-спектров.

Работа выполнена в рамках НИР ИНХ СО РАН 2005–2006 гг., а также интеграционных проектов ИП–119 СО РАН и 06–2–СО–08–029 ДВО РАН, предпринятых по инициативе ДВГИ ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курский А.Н., Витоженец Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Т.В. В кн.: Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: Геоинформмарк, 1999. Т. 4. С. 159–174.
2. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Аладьшикина А.Е. В кн.: Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: Геоинформмарк, 1999. Т. 4. С. 174–184.
3. Петров Л.Л., Коротаева И.Я., Корнаков Ю.Н. и др. В кн.: Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: Геоинформмарк, 1999. Т. 4. С. 184–189.
4. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. // Geostandard Newslett. 2000. V. 24. № 2. P. 227–240.
5. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. // Fresenius J. Anal Chem. 1999. V. 363. P. 374–377.
6. Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Митькин В.Н. и др. // ДАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 239–243.
7. Куча Н. // Econ. Geol. 1982. V. 77. P. 1578–1591.
8. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
9. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
10. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 1. С. 22–33.
11. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Митькин В.Н., Мионов А.Г. // Зав. лаб. Спец. вып. 2007. Т. 73. С. 73–79.
12. Torgov V.G., Demidova M.G., Korda T.M. et al. // Analyst. 1996. V. 121. P. 489–494.
13. Юхин Ю.М., Удалова Т.А., Цимбалист В.Г. // ЖАХ. 1985. Т. 40. № 5. С. 850.
14. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф. и др. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1972. 252 с.
15. Митькин В.Н., Оглезнева И.М. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 10. С. 1595–1603.