

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ РЭМ-РСМА

*Н.В. Бердников, Н.С. Коновалова, В.Е. Зазулина*

*Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск,  
680000, e-mail: nick@itig.as.khb.ru*

Поступила в редакцию 1 марта 2009 г.

Приведены результаты специализированных исследований информативности метода растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА) при изучении включений, обогащенных элементами платиновой группы и золотом, в высокоуглеродистой породной матрице. На примере черных сланцев позднепротерозойско-раннекембрийских кимканской и сутырской толщ Буреинского массива на Дальнем Востоке России показано, что РЭМ-РСМА является эффективным инструментом для поиска и изучения таких включений. Метод дает корректные оценки их химического состава, особенностью которого является присутствие значительного количества примесей, в том числе кислорода и углерода.

**Ключевые слова:** растровая электронная микроскопия, благородные металлы, черные сланцы, Дальний Восток России.

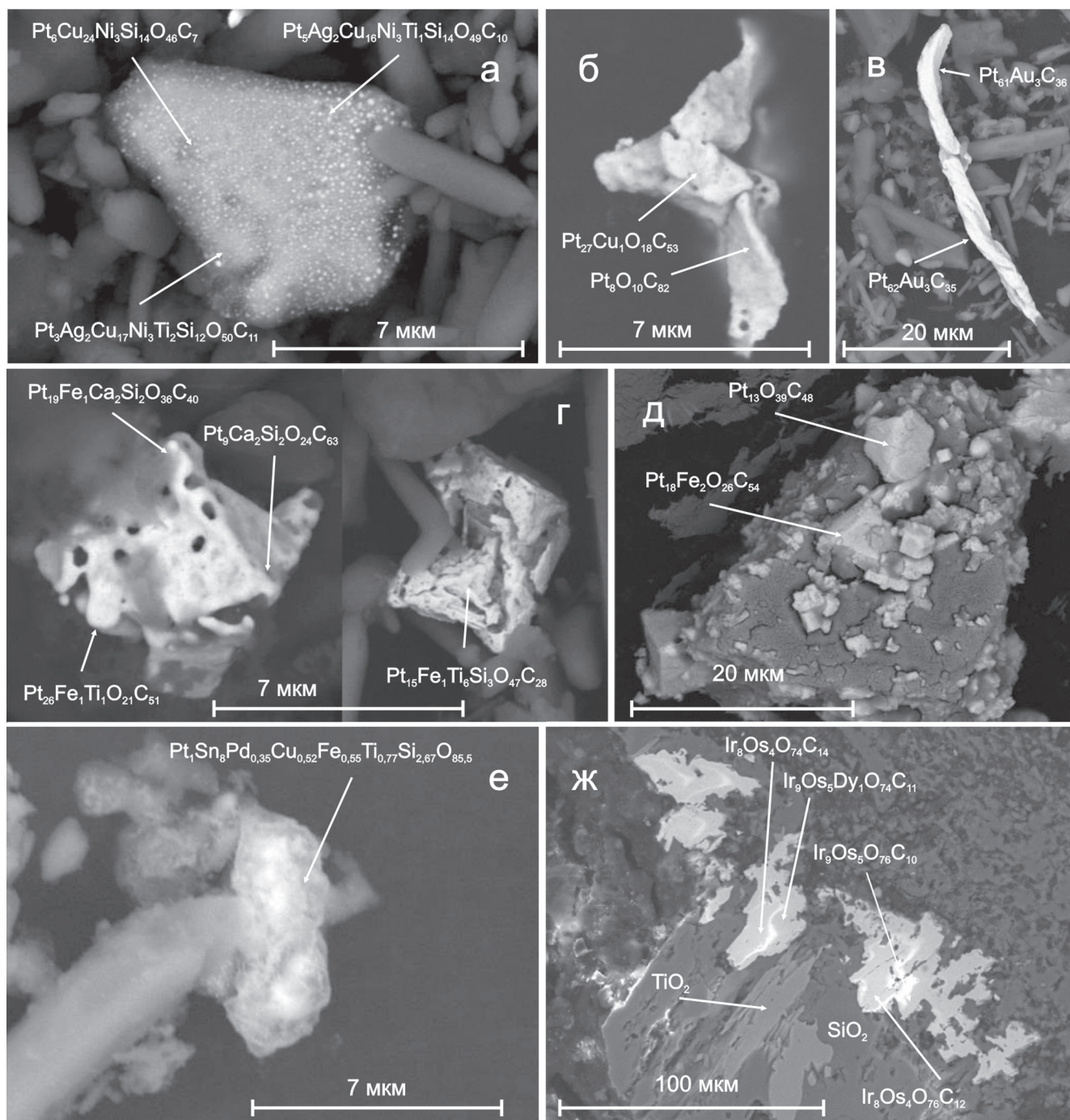
### ВВЕДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования высокоуглеродистых сланцев позднепротерозойско-раннекембрийских кимканской и сутырской толщ Буреинского массива на Дальнем Востоке России показали, что эти породы содержат большое количество включений, в состав которых входят благородные металлы [6]. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ этих включений обнаруживает в них, наряду с Pt, Pd, Ir, Os и Au, ряд других элементов, и в первую очередь углерод и кислород (рис. 1). Поскольку высокоуглеродистые породы вместе с зольными отходами ТЭЦ являются наиболее вероятными нетрадиционными источниками золота и платиноидов в будущем, важно иметь эффективные методы исследования как форм нахождения (выделения) золота и платиноидов в этих породах, так и валового содержания в них благородных металлов. В данной работе представлены результаты исследований информативности метода растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА) при изучении включений, обогащенных элементами платиновой группы и золотом, в высокоуглеродистой породной матрице.

### АППАРАТУРА И ПРОБОПОДГОТОВКА

Исследования проводились на РЭМ EVO 40HV (Carl Zeiss, Германия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Чувствительность метода, по характеристикам производителя, не ниже первых мас. %, диаметр электронного пучка – 20–30 нм, наиболее часто применявшееся ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток пучка – 100 пА. Для количественного анализа использовался комплексный эталон № 6067 фирмы “MAC” (Великобритания) и библиотека профилей линий элементов, встроенная в программу INCA. Поиск и фотографирование включений благородных металлов велся в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор), при котором золото и платиноиды, как элементы с большим массовым числом, обеспечивают интенсивное “свечение” таких включений на фоне остальных порообразующих минералов. Микроанализ включений проводился в режиме вторичных электронов (SE-детектор).

Непосредственным объектом исследования являлись полированные аншлифы и осадки, остающиеся после кислотного растворения пород. Аншлиф толщиной 2–5 мм и площадью около 1 см<sup>2</sup>



**Рис. 1.** Включения платиноидов в высокоуглеродистых сланцах Буреинского массива, по [6] с изменениями. (а–г – Включения из пород кимканской толщи, после кислотного растворения; д–ж – то же из сутырской толщи, аншлиф): а – агрегат тонкодисперсных включений; б – пластинки; в – проволочки; г – футляровидные кристаллы; д – щетки; е – субкристаллическое (аморфное?) выделение; ж – осмистый иридий в породной матрице.

наклеивался на предметный столик микроскопа с помощью графитовой клейкой проводящей пленки Agar Scientific. В аншлифе изучались составы включений благородных металлов и их взаимоотношения с минералами матрицы.

Для изучения морфологии и состава включений золота и платиноидов методом РЭМ-РСМА навеска 2 г истертого до 200 меш образца породы обрабатывалась кислотами, не взаимодействующими с этими металлами. Помещенная в стеклоуглеродный тигель

навеска для удаления кремния дважды заливалась 20 мл смеси азотной и фтористо-водородной кислот в соотношении 1:1 и выпаривалась досуха. Окисление породообразующих минералов проводилось путем многократной обработки осадка смесью азотной кислоты и перекиси водорода с последующим упариванием. Для уменьшения засоленности осадок заливался разбавленной соляной кислотой 1:4, прогревался, раствор над осадком собирался и отбрасывался. С целью наиболее полного разложения осадка он подсушивался и вновь обрабатывался смесью фтористо-водородной и азотной кислот, затем смесью азотной кислоты и перекиси водорода. На конечной стадии осадок прогревался в 20 мл 10 % азотной кислоты, отстаивался, освобождался от раствора и подсушивался.

Зачастую стеклоуглеродные тигли в процессе работы частично разрушаются и засоряют осадок углеродистым материалом. В этом случае разложение можно вести в платиновой посуде. Навеска образца дважды обрабатывалась в платиновых чашках смесью 20 мл фтористо-водородной кислоты и 10 мл разбавленной 1:2 серной кислоты. После выпаривания остаток обрабатывался водой для отгона следов фтористо-водородной кислоты и выпаривался досуха. Остаток обрабатывался разбавленной соляной кислотой 1:4, прогревался для более полного растворения осадка и переносился в стаканы из стекла. После отстаивания раствор над осадком собирался и отбрасывался, а осадок обрабатывался азотной кислотой и перекисью водорода. Повторно применяя по необходимости описанные выше операции, добивались максимально полного разложения осадка. В конце процесса осадок обрабатывался водой для избавления от растворимых солей, раствор над осадком отбрасывался, а осадок подсушивался.

Полученный осадок с включениями драгметаллов и других трудно растворимых минералов (циркон, рутил, графит) наносился на предметный столик электронного микроскопа, покрытый проводящей пленкой.

Напыление аншлифов и осадка, как правило, не применялось, чтобы исключить влияние напыляемого вещества (углерод, золото) на результаты поиска и анализа. Поскольку изучаемые объекты состояли в основном из проводящих материалов (золото, платиноиды, углеродистые фазы), нанесенных тонким слоем на проводящую пленку, и видимые эффекты “заряда” (недостаточного “стока” электронов) не наблюдались, предполагалось, что искажения “картинки” и результатов количественного анализа были незначительными.

## ИНФОРМАТИВНОСТЬ РЭМ-РСМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

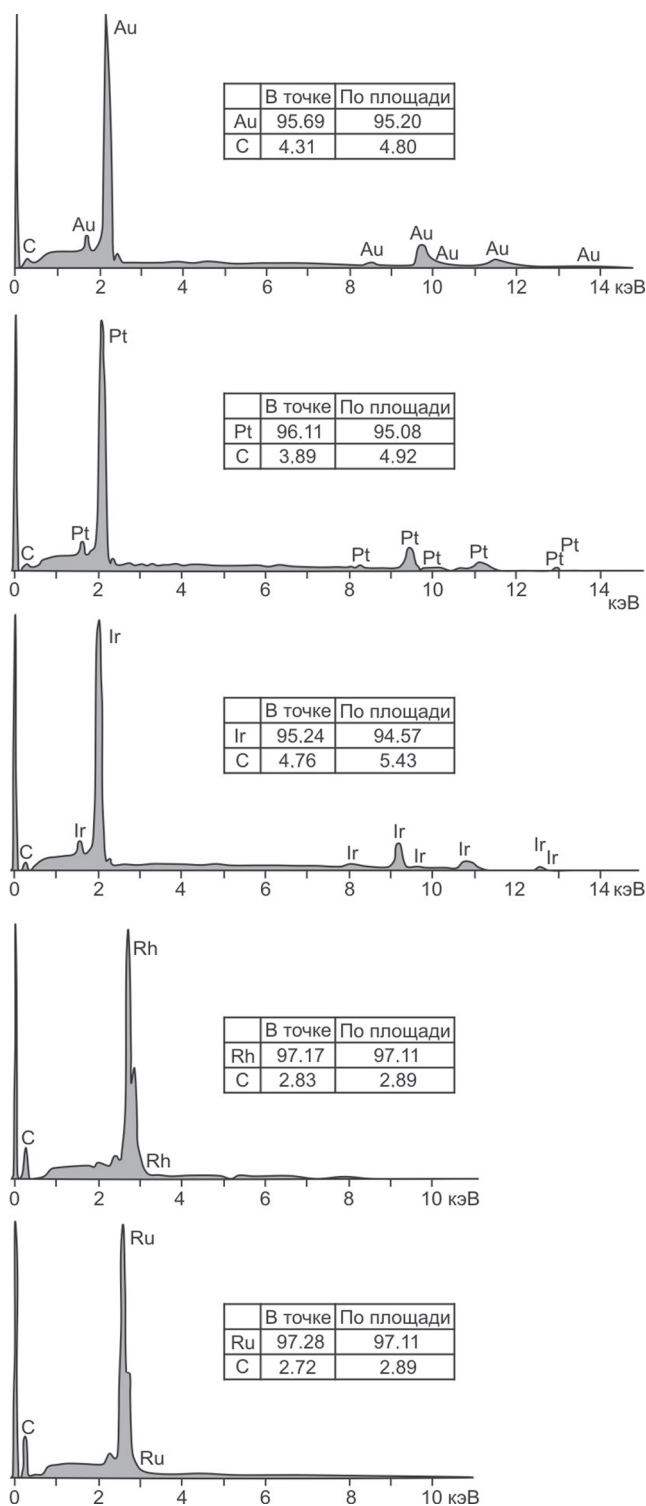
На рис. 1 показаны некоторые результаты РЭМ-РСМ анализа образцов высокоуглеродистых сланцев сутырской и кимканской толщ Буреинского массива [6]. Из рисунка видно, что в найденных в этих породах включениях кроме драгметаллов диагностируются углерод, кислород и другие примеси в нестехиометрических отношениях. Их высокие содержания требовали экспериментальной проверки в основном в связи с возможностью влияния на результаты анализа эффекта наложения спектральных линий и материала матрицы. Необычные составы включений благородных металлов, полученные с помощью РЭМ-РСМА, вызвали необходимость изучить информативность этого метода при исследовании высокоуглеродистых пород. Предполагалось ответить на следующие вопросы:

1. Насколько уверена идентификация благородных металлов с помощью РЭМ-РСМА.
2. Насколько велико влияние матрицы при анализе включений микронных размеров.
3. При кислотном растворении породы С-О-содержащие включения могли покрываться реакционной пленкой. Наличие углеродистой пленки вокруг минералов в высокоуглеродистых породах предполагалось А.И. Ханчуком с соавторами при исследовании пород Ружинского проявления графита на Ханкайском массиве [5]. Следовало экспериментально выяснить наличие этой пленки и, если она есть, оценить ее состав и толщину.
4. Насколько реальны высокие содержания С и О, полученные в большинстве анализов включений.

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЭМ-РСМА

Из химически чистых Au, Pt, Ir, Rh и Ru на предметном столике с графитовой проводящей пленкой был изготовлен эталонный препарат. РЭМ-РСМ анализ эталонных частичек размером менее 1 мкм (рис. 2) показал преобладающее (94.57–97.28 мас. %) содержание соответствующего металла. Единственной диагностируемой примесью являлся углерод (2.72–5.43 мас. %). Содержание углерода при анализе “по площади” было всегда несколько выше, чем при анализе “в точке”, что, вероятнее всего, свидетельствует о его привнесенном характере (загрязнение поверхности препарата), хотя не исключена возможность появления его линии в результате незначительного загрязнения внутренних поверхностей мик-





**Рис. 2.** РЭМ-РСМА спектры (здесь и далее полная шкала – 939 импульсов) и результаты анализов (мас. %) химически чистых благородных металлов.

роскопа и спектрометра. Таким образом, при высоких содержаниях драгметалла в анализируемом объекте РЭМ-РСМА идентифицирует их совершенно однозначно, особенно Au, Pt и Ir (по 7–8 линиям). При небольших содержаниях драгметаллов (первые атомные проценты) в природных объектах вследствие приближения к пределу обнаружения идентификация иногда становится неуверенной. В то же время, Au, Pt и Ir при достаточном времени набора спектра (100 с) всегда идентифицировались однозначно даже при очень малых (до 1 ат. %) содержаниях.

Значительная неоднозначность проявлялась при диагностике осмия в осмистом иридии. Нами было сделано несколько десятков определений состава включений этого минерала, выделенных из высокоуглеродистых пород. Иридий в них определялся однозначно, в то время как осмий уверенно идентифицировался не более чем в трети образцов. В этих образцах, несмотря на различия в абсолютных значениях концентраций, наблюдалось выдержанное соотношение  $Ir/Os = 1.5–2$  по массе. В большинстве же случаев осмий на РЭМ-РСМА спектрах частично “замещался” редкоземельными элементами Yb, Dy, Gd, Sm и Y суммарно от 15 до 75 мас. %. Однако при этом величина соотношения  $Ir/Os+REE$  оставалась неизменной в пределах 1.5–2 по массе, что хорошо иллюстрируется согласованным положением трендов Ir и Os+REE на рис. 3. В то же время, содержания Os и REE имеют обратную корреляцию, т.е. понижение содержание осмия всегда “компенсируется” повышением содержания редкоземельных элементов. Для решения вопроса о том, имеем ли мы дело с реальным присутствием редкоземельных элементов в осмистом иридии или их появление на РЭМ-РСМА спектрах обусловлено неуверенной идентификацией осмия, необходимы дальнейшие исследования. Нам представляется более вероятной неоднозначность РЭМ-РСМА данных, поскольку примеси редкоземельных элементов для осмистого иридия нехарактерны [1].

#### ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ

Для проверки степени влияния матрицы на результаты РЭМ-РСМА поверхность аншлифа черного сланца натиралась изделием из чистой платины (химическая “чашка”), затем под электронным микроскопом находились частички платины, забившиеся в трещинки породы – имитация включений. На рис. 4 показан рентгеноспектральный профиль через такое включение, сформировавшееся в кварце. Видно, что контакт платины с вмещающей фазой оптически резкий, т.е. получившееся включение четко ограничено от матрицы. При движении по профилю из матрицы к включению линии платины в спектрах анализа на

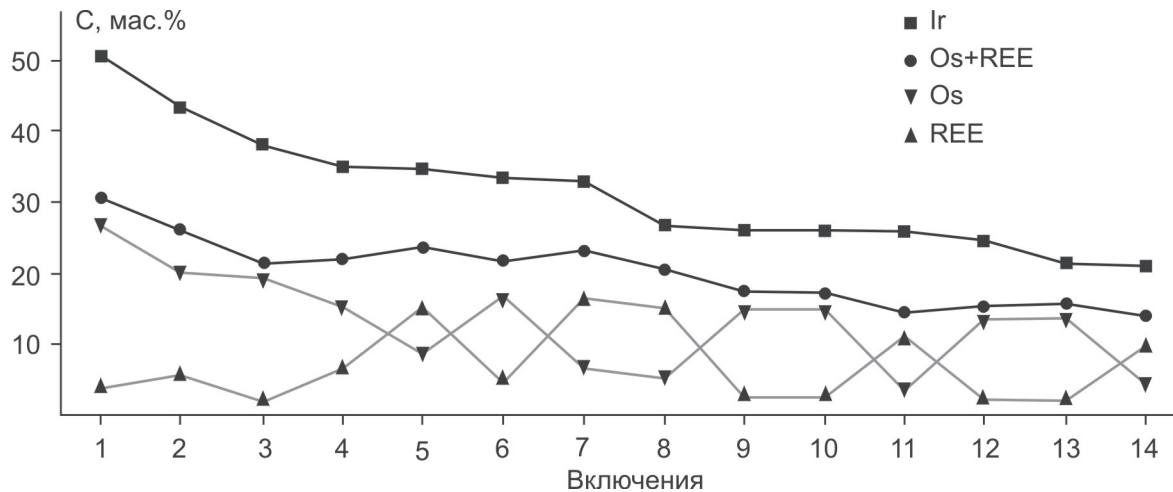


Рис. 3. Содержания Ir, Os и редкоземельных элементов (?) во включениях осмистого иридия по данным РЭМ-РСМА.

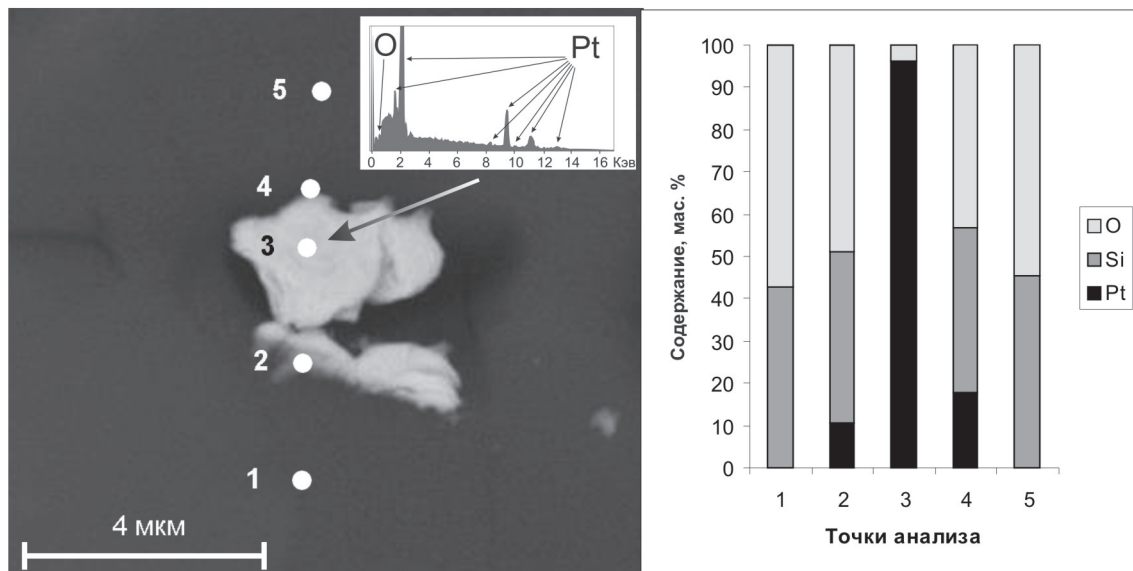


Рис. 4. РЭМ-РСМ анализ искусственного включения платины в кварце высокоуглеродистого сланца. 1–5 – точки анализа.

расстоянии 2 мкм от видимой границы включения отсутствуют полностью (точки анализа 1 и 5). В точках анализа 2 и 4, расположенных на границе включения, результаты анализа показывают наличие как материала включения (Pt), так и материала матрицы (Si и O). В точке 3, расположенной вблизи центра включения на расстоянии 1 мкм от ближайшей его границы, результаты анализа показывают преобладание материала включения (Pt 96.16 мас. %). Наличие небольшого пика кислорода (3.84 мас. %) в спектре может быть объяснено как влиянием матрицы, так и поверхностным загрязнением. В любом случае результаты сканирования показывают, что суще-

ственное влияние на анализ включения матрица не оказывает уже на расстоянии 1–2 мкм от его края.

Таким образом, в случае исследования микро-включений платины область анализа, определяемая зоной генерации рентгеновского излучения вокруг падающего пучка, имеет, по-видимому, поперечник не более 2–4 мкм\*.

\*В наших опытах исследовался только латеральный размер области анализа. Предполагалось, что изученные включения имеют “глубину”, достаточную для того, чтобы зона возбуждения рентгеновского излучения целиком располагалась в их пределах.

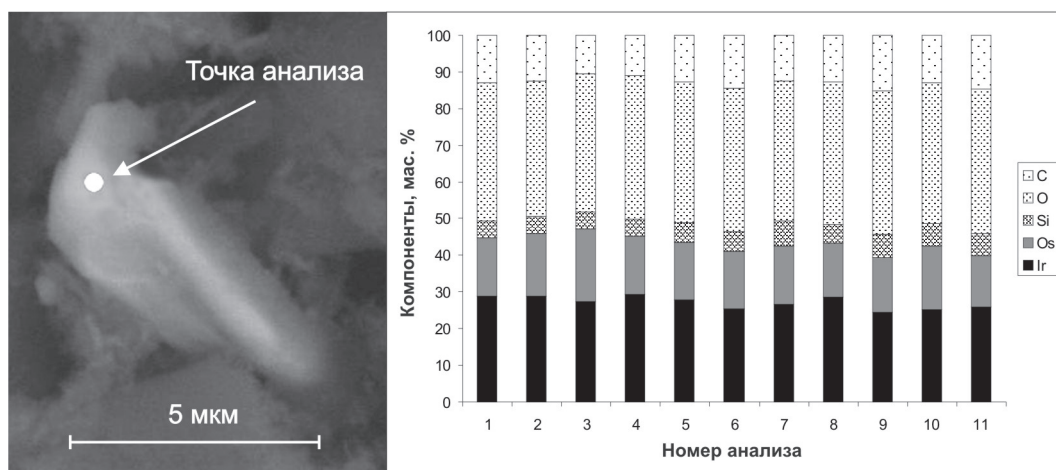


Рис. 5. Результаты многократного РЭМ-РСМ анализа включения осмистого иридия в одной точке.

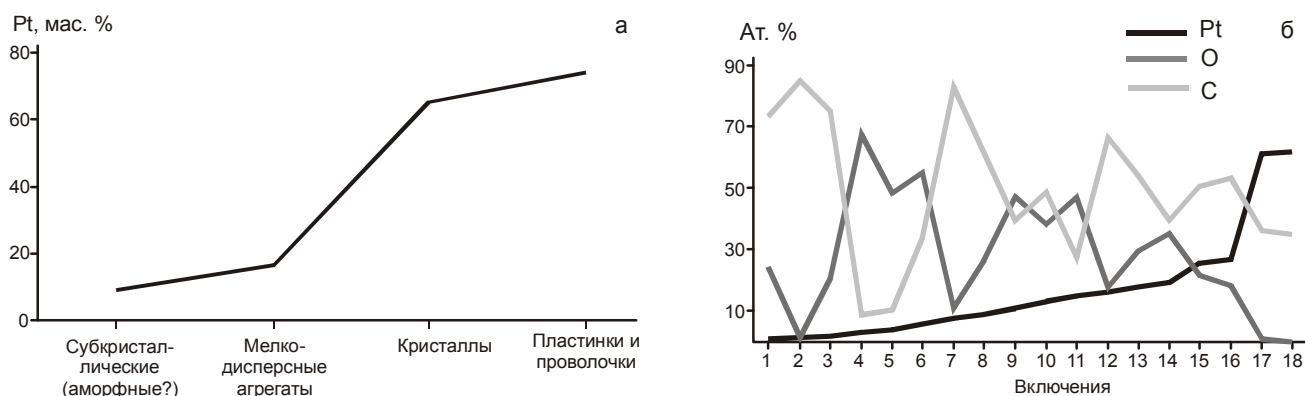


Рис. 6. Содержания Pt во включениях разной степени кристалличности (средние значения, всего 36 замеров) (а); обратная корреляция между С и О во включениях (б).

#### НАЛИЧИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ ПЛЕНКИ

При описанной выше процедуре пробоподготовки к РЭМ-РСМА исследованиям в процессе кислотного растворения породы платиноиды и золото могут частично выщелачиваться из поверхностного слоя включений. При этом нерастворимые углеродистые соединения должны образовывать на их поверхности пленку, которая ингибирует процесс дальнейшего растворения. Предполагается, что углеродистая пленка природного происхождения, имеющая глобулярную структуру, может покрывать минералы в высокоуглеродистых породах [4, 5]. В наших исследованиях глобулярные структуры графита и пленка визуально (с помощью РЭМ) не обнаружены. Тем не менее, для проверки этого предположения поставлен опыт многократного воздействия электронного пучка на одну и ту же точку анализируемого включения с записью соответствующих спектров. Поскольку при

точном РСМА электронный пучок может выбивать кратер глубиной от 0.1 до 1 мкм [2], предполагалось, что многократное воздействие пучка на одну и ту же точку образца будет испарять его поверхностный слой. При наличии углеродистой пленки толщиной в несколько мкм первые РСМА спектры должны содержать больше углерода и кислорода, в то время как в последующих спектрах их должно быть меньше вследствие испарения под действием электронного пучка.

Результаты опыта на включении осмистого иридия представлены на рис. 5 (примеси Fe, Ca, Dy и Yb, в сумме редко достигающие 4 % вес., отдельно не показаны: Fe и Ca включены в концентрацию Si, а Dy и Yb – в концентрацию Os). Из рисунка видно, что содержания основных компонентов образца от анализа к анализу практически не меняются, что, исходя из наших предположений, говорит об отсутствии на его поверхности углеродистой пленки.

## СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

Большинство РЭМ-РСМ анализов изученных включений благородных металлов показывают значительные концентрации в них углерода и кислорода. Согласно результатам наших исследований включений с различными содержаниями Pt, эти концентрации определяются составом самих включений, а не контролируются составом матрицы. Так, с повышением кристалличности включений содержание Pt в них закономерно повышается, а углерода и кислорода понижается (рис. 6а), концентрации этих элементов во включениях имеют обратную корреляцию (рис. 6б). Кроме того, влияние матрицы просто не может быть постоянно углеродно-кислородным, т.к. включения драгметаллов окружают разные минералы: графит, кварц, рутил, циркон и др., большинство из которых не содержат С и О.

Определенный вклад в увеличение концентраций углерода и кислорода в РСМА спектрах может вносить загрязнение прибора, выражающееся в оседании углеродистых соединений и воды на внутренних деталях микроскопа и спектрометра [2, 3]. Для уменьшения загрязнений перед проведением описанных опытов нами была выполнена очистка колонны и диафрагм микроскопа, а в процессе их проведения неоднократное «кондиционирование» спектрометра. В результате вклад углеродного загрязнения, как показывают анализы чистых благородных металлов (рис. 2), не превышал 5.43 мас. %, а кислородного – 3.84 мас. % (рис. 4). Доля «аппаратного» загрязнения, возможно, была еще меньше, если учесть, что приведенные значения загрязнения суммируют как «аппаратную» составляющую, так и загрязнение поверхности образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным анализом является эффективным инструментом для обнаружения и изучения микровключений благородных металлов в высокоуглеродистых породах. Показано, что РЭМ-РСМА метод дает вполне корректные оценки химического состава таких включений, особенностью которого, судя по нашим данным, является значительное количество примесей, в том числе кислорода и углерода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.
2. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х кн. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 303 с.; Кн. 2. 348 с.
3. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый анализ и растровая микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
4. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев В.И. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.
5. Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Митькин В.Н. и др. Благородные металлы в графитизированных породах Ханкайского террейна (Приморье) по результатам анализа на основе окислительного фторидного разложения // Докл. РАН. 2008. Т. 422, № 2. С. 239–243.
6. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А. и др. Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах Буреинского массива (Хабаровский край и Еврейская АО) // Докл. РАН. 2009. Т. 424, № 5. С. 672–675.

*Рекомендована к печати Н.А. Горячевым*

*N.V. Berdnikov, N.S. Konovalova, V.Ye. Zazulina*

**The investigation of precious metal inclusions in highly carboniferous rocks by the SEM and X-ray spectrum analysis (XRSA) method**

The results of special-purpose investigations of the information value of the REM-XRSA method in the study of inclusions enriched in PGE and gold in the highly carboniferous rock matrix are presented. As exemplified by black schists of the Kimkan and Sutyra rock sequences of the Bureya massif in the Russian Far East, REM-XRSA is shown to be an effective instrument for the prospecting and study of such inclusions. The method yields correct estimates of their chemical composition. Its specific feature is the presence of substantial amount of admixtures, including oxygen and carbon.

**Key words:** scanning electron microscopy, precious metals, black schists, Russian Far East.