

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ  
АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ  
БУРЕЙНСКОГО МАССИВА (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)**

*А.А. Черепанов, Н.В. Бердников, В.В. Гайдашев*

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

Поступила в редакцию 20 января 2015 г.

Углеродистые сланцы восточной части Буреинского массива характеризуются фоновыми содержаниями благородных металлов в количествах выше кларковых и могут рассматриваться в качестве убогих золото-платиновых руд. Вариации фоновых содержаний успешно могут быть измерены методом JCP-MS анализа с предварительным кислотным вскрытием проб и концентрированием путем соосаждения с теллуром. Непременным условием анализа является доплавление остающегося после кислотного разложения осадка и добавление полученного после его выщелачивания раствора к аналиту. Метод показывает хорошую стабильность при гомогенном распределении и малых содержаниях благородных металлов в породе, что позволяет использовать его при сравнительном анализе фоновых концентраций БМ между свитами и толщами.

Введение в процедуру разложения дополнительных окислителей ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ), как правило, повышает значения концентраций платины от 3 до 11 раз, в то время как значения концентраций золота возрастают в 4–5 раз ( $\text{HClO}_4$ ) или остаются неизменными ( $\text{CrO}_3$ ). Микроволновая пробоподготовка существенно повышает результаты по платине, в то время как содержания золота остаются неизменными или даже понижаются. Это связано с различными сорбционными возможностями графита в отношении этих металлов: платина более активно сорбируется графитом, поэтому методы, повышающие эффективность вскрытия графита, показывают большие ее концентрации в пробе.

Пробоподготовка с предварительной обработкой проб фторидом аммония приводит к значительному обогащению золотом без существенных его потерь, что дает возможность определения рудных его содержаний из больших навесок. Сертифицированный пробирный анализ в сочетании с такой пробоподготовкой можно рекомендовать для оценки промышленного потенциала золота в углеродистых породах.

**Ключевые слова:** углеродистые сланцы, методы анализа, дополнительные окислители, платиноиды, золото, Буреинский массив, Дальний Восток России.

Определение низких ( $< 1\text{ppm}$ ) концентраций металлов платиновой группы и золота в горных породах с высоким (более 1 %) содержанием свободного углерода – один из наиболее трудоемких видов анализа в современной геохимии. Как показано в [23], разные методы анализа, как правило, дают неодинаковые, зачастую несопоставимые результаты. Так, результаты межлабораторного эксперимента по определению платины в рудах месторождения Наталка показали расхождение на 2–4 порядка [20]. Причинами этого являются малые содержания благородных металлов (БМ) (десятичные доли, редко первые г/т), микронные (обычно менее 10 мкм) размеры их зерен [2] и их неравномерное распределение в

породе, частое отсутствие собственных минеральных форм, значительные потери при кислотном и высокотемпературном окислительном разложении проб, сорбция БМ углеродистым материалом пробы. Отсутствуют утвержденные методики анализа таких пород, а также стандартные образцы состава, аттестованные на содержание БМ. Тем не менее, поскольку исследованиями последних лет перспективность углеродистых сланцев в отношении благороднометалльного оруденения доказана, задача поиска эффективной, надежной и недорогой методики определения БМ в них остается актуальной.

Решению этой проблемы посвящено большое число исследований и экспериментов [5, 12, 13, 18].

При этом практически сразу стало ясно, что достоверность анализов зависит в основном от способа пробоподготовки, т.е. приготовления раствора для замера\*. Г.М. Варшал и др. [4–6] показали, что при кислотном разложении углеродистых проб происходит образование прочных химических связей платиноидов с С- и О-содержащими функциональными группами, что выводит их из зоны анализа. Неполное окисление углерода в процессе анализа приводит к сорбции золота и платиноидов на осадке. При анализе углеродистых пород и руд требуется полное окисление углерода, что достигается обжигом до 800°C. По мнению одних исследователей [1, 12], использование обжига в присутствии свободного кислорода приводит к улетучиванию платиноидов, по мнению других [5, 6], наиболее интенсивно улетучивается палладий при сохранении основного объема платины в анализе. Образование вокруг зерен платиноидов и золота тонкой углеродистой «рубашки» [6, 18] также затрудняет перевод их в анализируемый раствор.

Перечисленные выше факторы, как правило, ведут к занижению значений концентраций БМ в углеродистых сланцах, полученных методами анализа с пробоподготовкой путем кислотного растворения и высокотемпературной обработки. Завышенные значения обычно получаются или в результате «заражения» проб анализируемым элементом, или на стадии обработки спектров из-за методических недоработок, недостаточного учета спектральных наложений.

Целью нашего исследования явилось определение содержаний золота и платиноидов в углеродистых метаосадочных породах восточной части Буреинского массива (Дальний Восток России), изучение возможностей использованного нами метода анализа и оценка эффективности некоторых его модификаций.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучались распространенные в пределах восточной части Буреинского массива рифей-кембрийские углеродистые метаосадочные породы мурандавской, лондоковской свит, сутырской и кимканской толщ, а также графитовые сланцы Союзного месторождения графита. Их геолого-петрографические особенности изложены в [21, 22].

Углеродистые ( $C_{\text{орг}}$  от 1 до 22 %) сланцы Буреинского массива образуют горизонты, прослои и линзы с повышенными содержаниями платиноидов и золота [8]. В слабо метаморфизованных сланцах углероди-

стый материал представлен тонкодисперсным слабо упорядоченным графитом, а на месторождении Союзное (амфиболитовая фация) – полнокристаллическим, структурно упорядоченным графитом с размерами чешуек от 100 нм до 1–4 мм [3].

#### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

При определении валового содержания благородных металлов в углеродистых породах нами в основном применялся метод масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме с кислотным разложением проб. Методической основой служила методика количественного химико-спектрального анализа «Определение золота, платины, палладия и родия в рудах методом МС ИСП с предварительным химическим концентрированием путем соосаждения с теллуром» (ЦНИГРИ, 2005). В сравнительном плане сланцы сутырской толщи проанализированы другими методами (табл. 1).

Из таблицы видно, что методы, основанные на кислотном разложении проб (ICP-MS с кислотным разложением), и методы, в которых при пробоподготовке используются высокие температуры (ICP-MS со сплавлением с NiS, пробирный), показывают относительно низкие результаты. При кислотном разложении растворение пробы зачастую происходит не полностью, с образованием визуально различимого или неразличимого осадка. В таких осадках нами с помощью электронной микроскопии обнаруживались микровключения, обогащенные благородными металлами (БМ). Осадки приходится сплавлять с пероксидом натрия, однако высокие температуры этого процесса также, по-видимому, приводят к некоторой потере БМ. Пробоподготовка методом сплавления способствует улетучиванию анализируемых компонентов, особенно платиноидов. Ядерно-физические методы, эмиссионная масс-спектрометрия и атомно-абсорбционный анализ нередко показывают неоправданно высокие значения концентрации БМ, которые не подтверждаются результатами электронно-микроскопических поисков реальных носителей золота и платиноидов в породах.

Неравномерное распределение носителей БМ в углеродистых сланцах в сочетании с их низкими концентрациями не позволяют использовать для анализа какой-либо один метод в качестве универсального. Поскольку в нашей работе нас в первую очередь интересовали фоновые содержания благородных металлов, в качестве базового метода была использована масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (приборы ELAN DRC II и ELAN 9000, ана-

\*В нашем исследовании обсуждаются методы с деструктивной пробоподготовкой – переводом пробы в водный раствор.

Таблица 1. Результаты определений золота и платиноидов (г/т) в высокоуглеродистых породах сутырской толщи разными методами.

Элемент	Полуколичественный рентгеноспектральный (ФГУП Дальгеофизика)	ICP-MS (ИТиГ ДВО РАН)		ICP-MS со сплавлением с NiS + соосаждение с Те (НИГИ, Индия)	Пробирный (ФГУП Дальгеофизика)	Эмиссионная масс-спектрометрия (ИОЧМ РАН)	ААС после термохимической (ООО Афинор)	Нейтронная активация с облучением от лабораторного источника (ИХ ДВО РАН)	Нейтронная активация с облучением в реакторе (ФГУП ГХК, Красноярск)
		Кислотное разложение и соосаждение с Те	Кислотно-микроволновое разложение и соосаждение с Те						
Au	до 0.1	0.33–0.34	0.20–1.30	0.18–1.43	0.011–0.013	11–76	17–24		0.022
Pt	до 0.04	0.007–0.009	0.02–0.6	0.047–0.070	< 0.03	1.2–27	40–80		12–55
Pd	до 0.01	0.023–0.030	до 0.3	0.051–0.090	0.015–0.016	8–80	15–24	Сумма Au+PGE 39–100	
Os				0.004–0.019		4.2–22			
Re				0.04–0.21		1.6–10.4			0.21
Ir			до 0.1			2.2–16			
Ru			до 0.02	0.005–0.009		1–25			11

литики Д.В. Авдеев, А.В. Штарева, Г.Ф. Золотухина, Н.И. Ильина) с кислотным вскрытием проб.

#### ПРОБОПОДГОТОВКА

Истертая до 200 меш навеска пробы 2 г подвергалась предварительному обжигу в муфельной печи при 650 °С в течение 1.5–2 часов с доступом воздуха. Такой обжиг не обеспечивает полного окисления углеродистого вещества [18], но и не приводит к изменению содержания БМ. Вместе с тем, проба после обжига значительно легче и полнее разлагается в кислотах. После обжига проба неоднократно обрабатывалась смесью азотной и соляной (1:3) кислот, затем фтористоводородной кислотой до максимального удаления силикатной части и окисления углерода.

После фильтрации полученного раствора нередко остается осадок. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что он состоит в основном из трудно растворимых минералов (циркон), не полностью окисленного углерода (графита) и микрочастиц, обогащенных благородными металлами. Как показано в [2, 3, 16], графит может содержать значительное количество платины на наноуровне. Поэтому осадок сплавляли с пероксидом натрия и выщелачивали. Объединенный раствор после обогащения путем соосаждения с теллуром поступал на анализ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА И МОДИФИКАЦИИ МЕТОДИКИ

С помощью такой методики разложено и проанализировано более 300 проб углеродистых сланцев. При этом проводились как специальные тесты на

сходимость результатов, так и анализ параллельных проб, включавшихся в каждую партию наряду с холостыми и стандартами. Сравнительный анализ говорит о том, что результаты, полученные этим методом, достаточно стабильны, отклонения в большинстве случаев составляют единицы, реже десятки мг/т по золоту и платине при гомогенном распределении полезного компонента в породе. В то же время, кислотное разложение в открытых емкостях и переплавление осадка могут приводить к некоторой потере БМ, поэтому их концентрации, полученные данным методом, следует расценивать как минимальные.

Учитывая сказанное, мы полагаем, что обсуждаемая методика корректно отражает вариации содержания благородных металлов в углеродистых сланцах на фоновом уровне и может быть использована для оценки их минимального содержания. Стабильность результатов позволяет использовать полученные с ее помощью данные в сравнительном анализе благороднометалльного потенциала углеродистых толщ. В табл. 2 приведены результаты определения содержания золота и платиноидов в породах изученных объектов. Из таблицы видно, что большинство значений содержания благородных металлов в них значительно выше кларковых. Наиболее богаты золотом графитовые сланцы сутырской толщи, а платиной – графитовые сланцы месторождения Союзное. Полученные результаты хорошо коррелируются с данными электронной микроскопии о наличии носителей благородных металлов в породах [2]. Так, из таблицы 2 видно, что сланцы сутырской и кимканской толщ примерно одинаковы по содержанию платины, но существен-

Таблица 2. Средние содержания платиноидов и золота в углеродистых сланцах, полученные методом ICP-MS анализа с кислотным вскрытием проб.

	Порода	Кол-во проб	Среднее содержание, мг/г					
			Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
Сутырская толща	Филлитовидные сланцы	8	0.46	0.08	7.07	0.15	2.05	20.90
	Графитовые сланцы	51	5.28	1.73	41.66	2.28	18.05	594.51
Кимканская толща	Графитовые сланцы	50	3.07	2.65	43.01	2.34	11.39	107.15
	Безуглеродистые сланцы	9	0.10	1.21	17.29	0.20	11.40	199.82
	Железные руды	21	0.16	5.27	60.24	0.00	27.43	63.20
Союзное месторождение графита	Графитовые сланцы мелкозернистые	5	0.60	0.40	11.59	0.02	235.39	141.32
	Графитовые сланцы гнейсовидные	12	0.91	0.64	12.08	0.86	4.15	151.79
	Пегматиты с графитом	2	1.05	0.07	0.41	0.00	0.00	94.95
Кларк в земной коре по [10]			4.00	5.00	9.00	0.70	5.70	3.50

но отличаются по содержанию золота. Это подтверждают электронно-микроскопические исследования, которые фиксируют повышенное содержание микровключений золота в сланцах сутырской толщи. В то же время в сланцах месторождения Союзного микровключения платины очень редки, а высокие валовые содержания этого металла обеспечиваются присутствием его в графите на наноуровне [3].

Поскольку основные потери БМ в данной методике происходят из-за неполноты вскрытия проб, для сравнения проведены анализы с применением дополнительных окислителей. Результаты показаны в табл. 3.

После последовательного разложения проб «царской водкой», обработки  $\text{HClO}_4$  и доплавления фильтрата с пероксидом натрия ICP-MS анализ объединенного раствора показал увеличение содержания платины и золота в образцах графитовых сланцев сутырской толщи в 11.2 и 5.5 раза, а кимканской – в 4.8 и 4.1 раза, соответственно.

Если химическое разложение проб производилось смесью 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3 %  $\text{CrO}_3$  по методике [1], то полученные содержания платины почти на 3 порядка превысили контрольные, в то время как содержания золота понизились (сутырская толща) или остались на контрольном уровне (кимканская толща).

Микроволновая пробоподготовка в закрытых емкостях исключает улетучивание соединений БМ, высокие давление и температура в автоклавах способствуют более полному разложению минералов пробы [11]. Образцы углеродистых сланцев изученных толщ анализировались ICP-MS методом с пробоподготовкой в микроволновой системе MARS 5 в «Аналитическом центре изучения природных веществ при комплексном освоении недр» (ИПКОН РАН, Москва) [17]. Разложение проводили в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот в режиме 25 мин нагрева и 25 мин выдержки при 220 °С. Как

видно из табл. 3, микроволновое разложение увеличивает результаты по содержанию палладия в 30 (сутырские сланцы) и 2 (кимканские сланцы) раза, платины – в 60 раз для сланцев обеих толщ. В то же время результаты по золоту для кимканских сланцев остались неизменными, а для сутырских сланцев понизились почти в 4 раза.

Одним из упомянутых источников ошибок в определении БМ в углеродистых сланцах является их низкая концентрация. Совместно с ИМ ДВО РАН (Хабаровск) нами проведены эксперименты по предварительному обогащению проб путем их нагревания с фторидом аммония [7, 14, 15, 19]. В процессе нагревания происходит отгонка кремнекислоты, содержание которой в углеродистых сланцах достигает 60–70 %, и оксидов некоторых переходных металлов, образующих летучие или хорошо растворимые фторокомплексы. Кроме того предполагалось, что высокотемпературные реакции с  $\text{NH}_4\text{F}$  могут способствовать более полному кислотному разложению углерода и углеродоблагороднометалльных композитов.

Для фторирования навеску 5–10 г смешивали с фторидом аммония в соотношении 1:1–1:2 и нагревали при 200–250 °С до прекращения выделения белого дыма. В результате многократного повторения этого процесса с последующей промывкой вес пробы уменьшался на 20–60 %, а концентрация золота повышалась в 2–11 раз.

В табл. 3 приведены результаты анализа проб сутырских сланцев, обработанных фтористым аммонием. Как видно из таблицы, анализ с ICP-MS окончанием показал результат по золоту в 4.7 раза выше, чем такой же анализ без обработки  $\text{NH}_4\text{F}$ . Еще большее увеличение результата (в 6.3 раза) показал пробирный анализ навески 100 г, обработанной фтористым аммонием. Содержание платиноидов в остатке также возрастало, но при пересчете на исходную навеску отмечаются их потери. Вероятно, часть их удаляется

**Таблица 3. Сопоставление результатов анализов платиноидов и золота в графитовых сланцах, полученных с помощью кислотного вскрытия проб и с применением дополнительных окислителей.**

Толща	Метод вскрытия	Кол-во проб	Среднее содержание, мг/т					
			Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
Сутырская	Кислотное вскрытие (контрольная партия)	4	0.26	0.22	5.48	0.09	4.11	196.65
	То же с HClO <sub>4</sub>	10	4.95	6.79	59.70	6.51	46.18	891.27
	То же с CrO <sub>3</sub>	4	-	-	-	-	4140.00*	10.00*
	СВЧ пробоподготовка	2			161.50		243.50	54.00
	После обработки NH <sub>4</sub> F	5						724.20 (1238.80)
Кимканская	Кислотное вскрытие (контрольная партия)	50	3.07	2.65	43.01	2.34	11.39	107.15
	То же с HClO <sub>4</sub>	13	5.23	7.34	172.67	7.63	54.96	437.15
	То же с CrO <sub>3</sub>	5	-	-	-	-	6146.67*	121.33*
	СВЧ пробоподготовка	2			85.50		637.50	101.50

*Примечание.* \* – анализ методом атомной абсорбции в режиме электротермической атомизации (прибор Shimadzu AA-6200, ИГД ДВО РАН, Хабаровск, аналитик А.В. Рассказова). В скобках результат, полученный пробирным методом из навески 100 г (Центральная лаборатория ОАО «Дальгеофизика», Хабаровск).

с газообразными аммонийными фторокомплексами и продуктами окисления углерода.

Получающийся при обработке фтористым аммонием практически безуглеродистый продукт с содержанием золота 0.5–5 г/т может быть использован для дальнейшего передела, а также для определения содержания золота в исходных сланцах. Малое содержание углерода в продукте позволяет использовать для анализа сертифицированный метод пробирной плавки, работающий с большими (100 г) навесками. Такая комбинация относительно низкотемпературной (250–450 °С) фтораммонийной пробоподготовки и пробирного метода открывает возможность разработки и аттестации метода определения реальных содержаний золота в высокоуглеродистых породах и применение его для подсчета запасов золотосодержащих углеродистых руд, в настоящее время отсутствующего.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что углеродистые сланцы изученных проявлений характеризуются фоновыми содержаниями благородных металлов в количествах, выше кларковых, и могут рассматриваться в качестве убогих золото-платиновых руд. Вариации фоновых содержаний в них успешно могут быть оценены с помощью ICP-MS анализа с кислотным вскрытием проб и концентрированием БМ путем соосаждения с теллуrom. Непременным условием при таком анализе является доплавление остающегося после кислотного разложения осадка и добавление полученного после его выщелачивания раствора к аналиту. Метод показывает хорошую стабильность

при гомогенном распределении и малых содержаниях благородных металлов в породе, что позволяет использовать его при сравнительном анализе фоновых концентраций БМ свит и толщ (табл. 2).

Потери при неполном вскрытии проб, высокотемпературном доплавлении осадка и не 100 %-ном соосаждении с теллуrom имеют систематический характер и приводят к тому, что метод, по-видимому, дает представление о нижнем пределе содержания БМ в породе. Введение в процедуру разложения дополнительных окислителей (HClO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>), как правило, повышает значения концентраций платины от 3 до 11 раз, в то время как значения концентраций золота возрастают в 4–5 раз (HClO<sub>4</sub>) или остаются неизменными (CrO<sub>3</sub>). Микроволновая пробоподготовка существенно повышает значения результатов анализа по платине, в то время как результаты по золоту остаются неизменными или даже понижаются. Таким образом, дополнительные окислители и микроволновое разложение, в основном, приводят к увеличению результатов анализов на платину, слабо влияя на результаты по золоту. Вероятнее всего, это связано с различными сорбционными возможностями графита в отношении этих металлов [3, 9, 16]. Платина более активно сорбируется графитом, чем золото, поэтому методы, повышающие эффективность вскрытия графита (возможно, и других трудно растворимых минералов), показывают большие ее концентрации в пробе. Другими словами, обычное химическое разложение в первую очередь переводит в раствор благородные металлы, находящиеся в пробе в виде собственных минеральных фаз, а дополнительные окислители и микроволновое вскрытие «добавляет»

в анализ платину, ассоциированную с графитом на наноровне.

Пробоподготовка с предварительной обработкой проб фторидом аммония приводит к значительному обогащению пробы золотом без существенных его потерь. Поэтому появляется возможность определения не только фоновых содержаний золота из малых навесок, но и рудных его содержаний из больших навесок (до 100 г и более), способных в значительной мере учесть неравномерное распределение самородных фаз благородного металла в породах. Учитывая практически безуглеродистый состав продукта, получающегося после обработки графитовых сланцев фторидом аммония, можно рекомендовать классический пробирный анализ в сочетании с такой пробоподготовкой в качестве метода оценки промышленного потенциала золота в углеродистых породах и подсчета запасов этого металла.

Полученные в результате проведенных исследований данные могут быть использованы при выборе методов анализа углеродистых пород на золото и платиноиды, для разработки и аттестации метода оценки их перспектив в качестве руды, а также для создания технологии обогащения и дальнейшего передела этих упорных руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 27 Президиума РАН (проект № 12-И-П27-03), интеграционного проекта 12-11-СУ-08-011, программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035), проекта ДВО РАН 12-III-B-08-186.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид К.Г., Гребнева О.Н., Золотов Ю.А. Разложение проб при определении платиновых металлов в углеродистых породах // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 2. С. 150–153.
2. Бердников Н.В., Пугачевский М.А., Комарова В.С. Платина в углеродистых сланцах: морфология, состав и вопросы генезиса // Руды и металлы. 2014. № 6. С. 18–25.
3. Бердников Н.В., Шумилова Т.Г., Пячин С.А., Пугачевский М.А., Черепанов А.А., Исаенко С.И., Карпович Н.Ф., Комарова В.С. Фазовое состояние углеродистого вещества металлоносных сланцев Дальнего Востока России // Тихоокеан. геология. 2014. Т. 33, № 4, С. 42–49.
4. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Галузинская А.Х., Павлуцкая В.И., Сафронова Н.С. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 114–121.
5. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев Л.В., Тобелко К.Н., Галузинская Л.Х., Ахманова М.В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1198.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Холин Ю.В., Шумская Т.В., Тютюник О.А., Кошечева И.Я., Корочанцев А.В. Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов платины в черных сланцах // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 605–612.
7. Гостищев В.В., Черепанов А.А., Власова Н.М. Особенности концентрирования золота углеродистых руд // Хим. технология. 2014. № 8. С. 485–489.
8. Гурская Л.Н. Платинометалльное оруденение черносланцевых толщ и критерии прогнозирования. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.
9. Заводинский В.Г., Михайленко Е.А., Ханчук А.И. Сравнительное моделирование поведения благородных металлов в графитовых сланцах // Георесурсы. 2012. № 1. С. 25–27.
10. Интерпретация геохимических данных / Под ред. Е.В. Склярова. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
11. Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 6. С. 524–534.
12. Курский А.Н., Витоженк Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Т.В. Проблема аналитического определения металлов платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов // Платина России. Т. II. Кн.1. М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. С. 150–174.
13. Курский А.Н. Выбор методов аналитического определения металлов платиновой группы в породах и рудах при решении геологических задач // Платина России. Т. IV. М.: Геоинформмарк, 1999. С. 241–262.
14. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Мельниченко Е.И. Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья // Проблемы комплексного освоения георесурсов: Материалы IV Всерос. науч. конф. с участием иностранных ученых (г. Хабаровск, 27–29 сентября 2011 г.). Хабаровск: ИГД ДВО РАН, 2011. Т. 2. С. 376–383.
15. Медков М.А., Ханчук А.И., Молчанов В.П., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Плюснина Л.П. Разработка гидрофторидного метода извлечения благородных металлов из высокоуглеродистого сырья // Докл. РАН. 2011. Т. 436, № 2. С. 210–213.
16. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Моделирование хемосорбции золота и платины на графит, синтезированный из битумоидов // Труды XV Всерос. совещ. по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. С. 397–398.
17. Подгаецкий А.В., Черепанов А.А. Комплексный анализ черносланцевых пород Дальнего Востока как перспективного благороднометалльного сырья // Руды и металлы. 2014. № 2. С. 65–74.
18. Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Цыханский В.Д., Васильева И.Е., Прокопчук С.И. Платина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог (восточная Сибирь) // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, № 3. С. 286–296.
19. Раков Э.Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. М.: ИНИТИ, 1988. 154 с.
20. Сидоров В.А., Ворошин С.В., Приставко В.А., Санько Е.С. Результаты межлабораторного эксперимента по определению платины в рудах месторождения Наталка // Платина России. Т. IV. М.: Геоинформмарк, 1999. С. 280–286.
21. Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю., Бердников Н.В., Александрова Т.Н. Графитовые сланцы как пер-

- спективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО. 2010. № 3. С. 3–12.
22. Черепанов А.А. Крупнейшее месторождение графита Союзное (новые данные) // Отеч. геология. 2014. № 1. С. 21–32.
23. Berdnikov N., Balaram V., Cherepanov A., Avdeev D., Konovalova N. and Sukharulidze G. Some observations on the determination of platinum group elements and gold in black shales // Current Sci. 2010. V. 99, N 4. P. 518–521.

*Рекомендована к печати Н.А. Горячевым*

*A.A. Cherepanov, N.V. Berdnikov, V.V. Gaidashev*

### **The impact of different methods of test preparation on analytical results of determination of precious metal concentrations in carbonaceous rocks of the Bureya Massif, Russian Far East**

Carbonaceous shales of the eastern Bureya Massif are characterized by background precious metal concentrations in amounts higher than Clarke concentration and can be regarded as low-grade gold-platinum ores. Variations in background values can be usefully measured using acid digestion of samples coupled with concentration by tellurium co-precipitation and further ICP-MS finishing. Additional fusing of the residue left after acid digestion of a sample and addition of the solution resulting from its leaching to the analyte are essential for the analysis. This method ensures the consistency at homogeneous distribution and low content of precious metals in the rocks, thus enabling its application for comparative analysis of background concentrations of precious metals between the formations and within them.

The introduction of additional oxidizers into the process of dissolution ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ) lead to increase of platinum concentrations three to eleven times, while gold concentrations increase four- to five times ( $\text{HClO}_4$ ), or remain unchanged ( $\text{CrO}_3$ ). Samples prepared by microwave yield better results for platinum while their gold content remains unchanged or even decreases. This is related to differences in graphite sorptivity as to these metals: platinum is more readily sorbed by graphite, so methods raising the efficiency of graphite digestion yield higher concentrations of platinum in the sample.

Preparation of samples using pretreatment with ammonium fluoride results in a significant enrichment in gold with its minimum losses, which makes possible the determination of ore contents from large test samples. The certified fire assay method in combination with the ammonium fluoride sample preparation can be recommended to assess the commercial gold potential in carbonaceous rocks.

**Keywords:** carbonaceous shale, analytical methods, additional oxidizers, platinum, gold, Bureya Massif, Russian Far East.