

УДК 543.423.1:54.08

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ИЗ ГИДРОТЕРМ ВБЛИЗИ ВУЛКАНОВ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК»¹

© С. Б. Заякина², Ф. П. Леснов², Г. Н. Аношин^{2,3}, А. В. Балухтин⁴*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлены результаты атомно-эмиссионного анализа проб из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов. Показано, что предложенный способ регистрации обеспечивает получение информации не только о содержании благородных металлов, но и формах их нахождения в пробе.

Ключевые слова: благородные металлы; наночастицы; сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ.

Одно из развивающихся направлений современной геологии связано с изучением природных наночастиц благородных металлов (БМ), содержащихся в горных породах и рудах, что требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Современный атомно-эмиссионный анализ с применением перспективных источников возбуждения и новой системы регистрации спектров, а также компьютеризации всего процесса анализа дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Согласно имеющимся данным в растворах из гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов были обнаружены элементы платиновой группы и Au. В ряде работ обсуждалась проблема использования этих возобновляемых источников БМ в практических целях [1, 2]. Разработке способов извлечения благородных металлов из гидротермальных источников посредством накопления на различных сорбентах является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлась оценка аналитических возможностей комплекса «Гранд-Поток» для определения благородных металлов в сорбентах из гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов.

Исследования проводили с помощью комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Гранд-Поток» («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), предназначенного для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки-вдувания. Пре-

имущества метода «просыпки» между горизонтальной угольной дугой: экспрессность; экономичность; возможность анализа представительной навески; простота обслуживания. Однако пределы обнаружения БМ в этом случае на порядок выше, чем при использовании дугового двухструйного плазмотрона [3].

Комплекс (рис. 1) включает электродуговую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и спектрометр «Гранд» [4]. Быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [5] позволяет регистрировать спектры с временем экспозиции от 4 до 4000 мс. В наших экспериментах время экспозиции в режиме сцинтилляции составляло 4 мс. С помощью встроенной компьютерной программы можно выбирать режим работы генератора, транспортера подачи проб и модуля дополнительного взмучивания проб. Комплекс позволяет проводить эмиссионный спектральный анализ твердофазных дисперсных проб как в обычном интегральном режиме, так и «сцинтилляционным» способом, что обеспечивается специальным дополнением в программе «Атом».



Рис. 1. Общий вид комплекса «Гранд-Поток» для анализа проб методом просыпки-вдувания

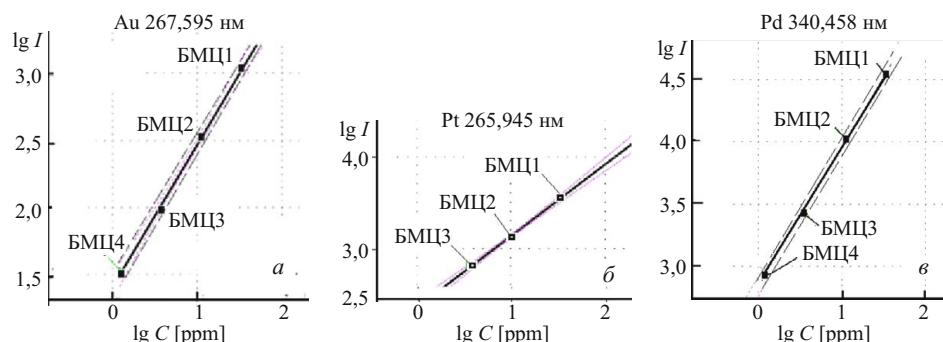
¹ Работа выполнена по гранту РФФИ 12-05-00832-а.

² ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zayk@uiggm.nsc.ru

³ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

Рис. 2. Градуировочные графики для определения Au (267,595 нм) (а), Pt (265,945 нм) (б) и Pd (340,458 нм) (в) интегральным атомно-эмиссионным методом



Условия регистрации спектра: ток — 20 А; навеска — 50 мг; полное время экспозиции — 15 с, базовая экспозиция — 150 мс. Для традиционного интегрального способа регистрации проводили три независимых измерения. При сцинтилляционном способе регистрации условия не изменяли, но из одной навески обрабатывали около 4000 спектров, время базовой экспозиции составляло 4 мс.

При определении благородных металлов для построения градуировочных графиков использовали комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ 13 (СОГ 1-94), выпускаемых Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Образцы содержат от $9,6 \cdot 10^{-2}$ (СОГ 13-1) до $1,01 \cdot 10^{-4}$ % масс. (СОГ 13-4) Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru.

Сцинтилляционный метод опробован на наборе стандартных образцов состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов СОП, разработанных в НИИ Прикладной физики при Иркутском государственном университете и предназначенных для градуировки сцинтилляционных спектрометров. Содержание БМ в образцах и число частиц в навеске 1 г (по данным С. И. Прокопчука) приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Пробы отобраны сотрудниками ИГМ СО РАН летом 2013 г. на трех гидротермальных источниках, функционирующих вблизи действующих вулканов Курильских островов. Первый пункт отбора проб располагался на о. Парамушир в верховьях р. Юрьева (пробы Юр-1 – Юр-5). Второй пункт отбора — тер-

мальный источник вблизи вулкана Эбеко (пробы П-1, П-2), третий — термальный источник вблизи вулкана Мутновский (пробы Пр-1 – Пр-4).

Для накопления благородных металлов на сорбенте цеолит (клиноптилолит из Холинского месторождения, Республика Бурятия) навески сорбента (~50 г, фракции 2 – 5 мм) закладывали в проточные накопители. Комплекты накопителей помещали на фиксированное время в гидротермальные источники для инфильтрации вытекающих из них растворов.

Результаты определения интегральным атомно-эмиссионным методом. Поскольку все исследуемые пробы были приготовлены на сорбенте цеолит, для построения градуировочных графиков готовили образцы сравнения на основе цеолита. В качестве головного использовали стандартный образец СОГ 13-2, который содержит 10^{-2} г/т Ag, Au, Pt, Pd. Путем последовательного разбавления СОГ 13-2 цеолитом в три раза приготовили четыре образца: БМЦ 1, БМЦ 2, БМЦ 3, БМЦ 4, содержащие 33,3, 11,1, 3,7 и 1,2 г/т соответственно.

Параметры градуировочных зависимостей, построенных по образцам сравнения БМЦ 1 – БМЦ 4, приведены в табл. 3. На рис. 2 показаны градуировочные графики для определения Au, Pt и Pd интегральным атомно-эмиссионным методом.

Таблица 1. Содержание БМ в образцах (г/т)

Элемент	СОП 1-90	СОП 2-90	СОП 3-90
Au	1,94	0,64	0,21
Pt	91	30	10
Rh	1,9	0,6	0,2
Ir	7,3	2,4	0,8
Pd	0,9	0,3	0,1
Ru	1,8	0,6	0,2
Os	3,6	1,2	0,4

Таблица 2. Число частиц в навеске 1 г

Элемент	СОП 1-90	СОП 2-90	СОП 3-90
Au	240	80	21
Pt	1250	360	110
Rh	810	270	102
Pd	120	40	10

Таблица 3. Параметры градуировочной зависимости ($\lg I = a + b \lg C$)

Элемент	a	b	СКО _{градуировки}	С _{мин} , ppm
Au	1,417	1,062	0,049	1,2
Pd	2,841	1,122	0,042	0,1
Pt	2,362	0,781	0,020	1,2

Таблица 4. Результаты анализа (г/т) проб атомно-эмиссионным методом ($n = 10$; $p = 0,95$)

Проба	Pd (340,458 нм)	S_p , %	Pd (342,124 нм)	S_p , %	Pt (265,945 нм)	S_p , %
Пр1	$0,08 \pm 0,05$	7	$0,085 \pm 0,035$	17	$2,82 \pm 0,05$	5
Пр2	$0,088 \pm 0,059$	8	$0,071 \pm 0,057$	9	$2,89 \pm 0,01$	1
Пр3	$0,087 \pm 0,099$	13	$0,123 \pm 0,083$	8	$3,98 \pm 0,05$	5
Пр4	$0,08 \pm 0,01$	4	$0,073 \pm 0,002$	1	$2,91 \pm 0,07$	7
П-1	$0,243 \pm 0,029$	7	$0,266 \pm 0,025$	6	$5,23 \pm 0,05$	5
П-2	$0,326 \pm 0,052$	10	$0,323 \pm 0,042$	11	$4,97 \pm 0,06$	6
Юр-1	$0,044 \pm 0,004$	1	$0,048 \pm 0,013$	11	$3,04 \pm 0,03$	3
Юр-2	$0,08 \pm 0,11$	16	$0,072 \pm 0,091$	14	$3,18 \pm 0,11$	11
Юр-3	$0,09 \pm 0,17$	12	$0,09 \pm 0,01$	8	$3,26 \pm 0,09$	9
Юр-4	$0,096 \pm 0,005$	1	$0,082 \pm 0,015$	2	$3,84 \pm 0,06$	6
Юр-5	$0,088 \pm 0,024$	11	$0,087 \pm 0,009$	4	$2,80 \pm 0,03$	3

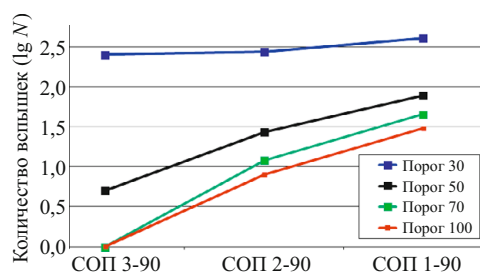


Рис. 3. Распределение количества вспышек в образцах сравнения в зависимости от выбранного порога

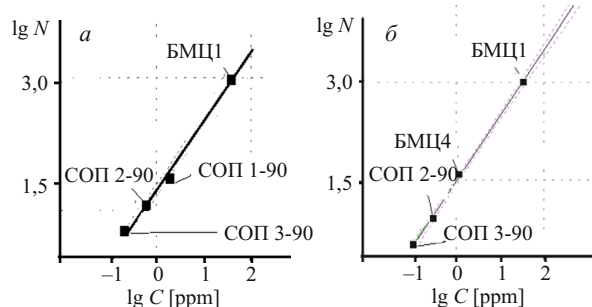


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Au (а), Pd (б)

Результаты анализа проб термальных источников этим методом приведены в табл. 4. Интегральным способом обнаружить золото не удалось.

Результаты определения сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом. Основой для сцинтилляционного метода служат статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина

Таблица 5. Количество вспышек линии Au (267,595 нм) при разных порогах интенсивности

Образец (содержание Au, г/т)	Порог 30	Порог 50	Порог 70	Порог 100
СОП 3-90 (0,21)	252	5	1	1
СОП 2-90 (0,64)	273	27	12	8
СОП 1-90 (1,94)	406	78	45	30

его «вспышек». Под «вспышкой» подразумевается появление спектральных линий определяемых элементов и изменение во времени интенсивности этих линий [6]. Распределение «вспышек» по времени содержит важную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектра. Важно отметить, что сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ применим, когда определяемые элементы представляют собой интерметаллические частицы или содержатся в породах в виде собственных минералов.

Для сцинтилляционного метода было разработано специальное дополнение к ПО «Атом». Для корректного определения числа частиц необходимо установить минимальный уровень сигнала, который приписывается реальной частице, так называемый «порог». Порог интенсивности для определяемого элемента устанавливали по зависимости общего количества вспышек аналитической линии от концентрации этого элемента в образце сравнения (табл. 5).

Для установления этих зависимостей использовали образцы СОП 1-90 и СОП 2-90, образец СОП 3-90 получен разбавлением СОП 2-90 графитовым порошком в три раза.

Для определения золота (рис. 3) выбрали порог интенсивности 50, поскольку для данного значения зависимость количества вспышек аналитической линии от концентрации Au наиболее близка к линейной. Аналогично выбирают порог интенсивности для каждого определяемого элемента. От правильного выбора порога зависит точность определения элемента. При выборе низкого порога возрастает уровень фона, а в случае слишком высокого порога можно потерять сигнал от относительно мелких частиц.

На рис. 4 показаны градуировочные графики для определения Au, Pd. Результаты атомно-эмиссионного сцинтилляционного анализа приведены в табл. 6.

Сравнивая результаты анализа проб двумя рассмотренными методами, можно отметить, что, во-первых, сцинтилляционный метод анализа обеспечивает более низкие пределы обнаружения. Например, золото в этих пробах прямым методом не определяется, а

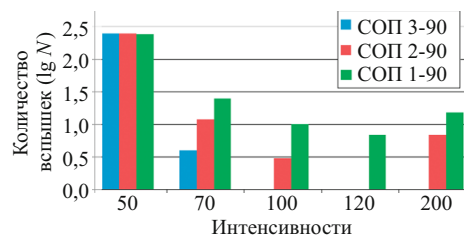
Таблица 6. Результаты анализа проб (г/т) сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом ($n = 10$; $P = 0,95$)

Проба	Au (267,595 нм)	Pd (342,124 нм)
Пр-1	$0,04 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,02$
Пр-2	$0,14 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$
Пр-3	$0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$
Пр-4	$0,06 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
П-1	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
П-2	$0,22 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$

сцинтилляционным методом определено его содержание на уровне от 0,03 до 0,2 г/т. Во-вторых, результаты определения палладия обоими методами достаточно близки.

Для дальнейшего развития сцинтилляционного метода необходимо улучшение программного обеспечения. В настоящее время дополнение к программе «Атом» для режима «сцинтилляция» позволяет проводить полуколичественное определение. При построении градуировочных графиков учитывается суммарное количество вспышек, но не принимается во внимание различие в интенсивностях. На рис. 5 показано распределение количества вспышек по интенсивностям в образцах сравнения СОП 1-90, СОП 2-90 и СОП 3-90 для золота.

Следует отметить, что количество малых сигналов, интенсивность которых не превышает 50 отн.ед., практически одинаково для этих образцов. С увеличением концентрации регистрируются более интенсивные сигналы, количество которых в некоторой степени зависит от концентрации. Для повышения точности определения БМ сцинтилляционным методом следует учитывать такие эффекты в алгоритме обработки сигналов.

**Рис. 5.** Распределение количества вспышек по интенсивностям в образцах сравнения СОП 1-90 (1,94 г/т), СОП 2-90 (0,64 г/т) и СОП 3-90 (0,21 г/т) для золота

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разин Л. В.** Единственный возобновляемый природный источник платиновых металлов и золота в продуктах современного вулканизма Курило-Камчатской гряды / VI Международный горно-геологический форум «Природные ресурсы стран СНГ» (тезисы докладов). Санкт-Петербург, 1998. С. 29 – 30.
2. **Разин Л. В.** Нетрадиционный перспективный минерально-сырьевой источник платиновых металлов и золота — производные современного вулканизма Курило-Камчатского пояса / IV Международный форум-симпозиум «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ» (тезисы докладов). Санкт-Петербург, 1996. С. 16.
3. **Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н., Веряскин А. Ф.** Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 50 – 53.
4. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
5. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
6. **Прокопчук С. И.** Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Под ред. Л. Л. Петрова. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.