

зования с густой сетью тонких прожилков гранитного материала, пронизывающих породную матрицу, в которых, как можно предполагать, кристаллизация ураноносных расплавов происходила быстро, и летучий уран оставался связанным в силикатной массе. Возраст объектов Намибии определяется в 510–468 млн лет, т.е. практически соответствует уже кембрию. Однако, как отмечалось выше, весьма сходный объект Шарлебуа в Канаде, возможно, относится к более раннему времени.

Отмеченный рубеж соответствует этапу спаивания континентальных плит Африки и Южной Америки (суперконтинент Паннотия) с широким развитием, т.н. панафриканского или бразильского орогенеза, что, видимо, и обусловило новый импульс эндогенного уранового рудообразования, завершивший рассматриваемый нами его протерозойский этап.

Отметим, что в раннем палеозое (силур) на смену этим объектам приходят месторождения в черных сланцах (Ранстад и другие в Прибалтике и Скандинавии). Таким образом, чередование эпох развития месторождений эндогенных и экзогенных серий продолжается и в фанерозое. Однако анализ металлогении этой эпохи уже выходит за рамки нашей статьи.

В заключение проиллюстрируем графиком накопления ресурсов урана в месторождениях в увязке с некоторыми данными по эволюции Земли, построенным на единой геохронологической шкале (рис. 2). Как видно на рисунке в протерозойскую эпоху выделяются четыре импульса образования урановых месторождений, разделенных паузами различной длительности. При этом два первых являются мощными по количеству накопленных ресурсов, а два завершающих — относительно слабыми.

Первый импульс (2,7–2,0 млрд лет) характеризуется образованием месторождений исключительно экзогенной серии, причем в нем происходит смена россыпного механизма формирования — растворной миграцией и химическим осаждением, связанная с «кислородной революцией» атмосферы.

Второй импульс (1,8–1,3 млрд лет) характеризуется формированием месторождений эндогенной и экзогенной серий, в каждой из которых проявлены несколько их типов. Доминирующими оказываются в эндогенной серии метасоматиты, а в экзогенной — месторождения несогласия (при условии исключения уникального объекта Олимпик).

Третий и завершающий импульсы представлены исключительно месторождениями эндогенной серии: гидротермальными жильными — в третьем и магматическими (аплит-мигматиты) — в завершающем.

Первый импульс соответствует окончанию гуронского ледового цикла, а третий и завершающий определенно разделены новым этапом глобального оледенения, хотя сами они связаны с эндогенными процессами.

В целом объекты эндогенной серии соответствуют завершающим этапам становления континентов, а экзогенной — этапам тектонического покоя после их распада.

Уран — элемент, способный служить одновременно хронометром и индикатором геохимии палеосреды. Дальнейшее накопление, систематизация и анализ геохронологических данных по месторождениям урана может расширить и углубить наши знания о прошлом Планеты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чумаков, Н.М. Оледенения Земли: история, стратиграфическое значение и роль в биосфере / Н.М. Чумаков. — М.: ГЕОС, 2015. — Т. 611.
2. Шумилин, М.В. Историческая металлогения урана: опыт глобального анализа / М.В. Шумилин. — Иркутск: ФГУП «Геологоразведка», 2015.
3. Шумилин, М.В. О генезисе медно-золото-уранового месторождения Олимпик Дэм / М.В. Шумилин // Недропользование XXI век. — 2013. — № 2.
4. Alexandre, P. Geochronology of unconformity-related uranium deposits in the Atabasca basin. Canada and their integration in the evolution of the basin. Mineralium Deposita / P. Alexandre, K. Kyser, D. Thomas, P. Polito, J. Marlat. — 2009. — № 1. — Vol. 44.
5. Frimmel, H.E. A Giant Mezoarchean Crustal Gold-Enrichment Episode: Causes and Consequences for Exploration. Society of Economic Geologist Inc. Special Publication / H.E. Frimmel. — 2017.
6. Frimmel, H.E. First whiffs of oxygen triggered onset of crustal gold cycle. Mineral Deposita / H.E. Frimmel, Q. Hemmigh. — 2015. — Vol. 50 (1).
7. Jefferson, C.W. Unconformity associated uranium deposits of the Athabasca basin, Saskatchewan and Alberta. In Mineral deposits of Canada. Geological association of Canada. Special publ / C.W. Jefferson, D.J. Thomas, S.S. Gandhi and all. — 2007. — № 5.
8. Komninou, A. Geochemical modeling of the formation of an unconformity related uranium deposit. Econ. Geology / A. Komninou, D.A. Sverjensky. — 1996. — Vol. 91.
9. Mackintosh, J. Aged and Basin Evolution of the Cuddapah Supergroup, India. Univ. Adelaide / J. Mackintosh. — 2010.
10. Merino, L.V.G. Supercontinentes la Reconstrucion de Geografica Perididas. Conferencia impartida. Univ. Cantabria / L.V.G. Merino. — 2012.
11. Spenser, C. A Paleoproterozoic tectono-magmatic lull as a potential trigger for Supercontinent Cycle. Nature Geoscience / C. Spenser, J. Murphy, Ch. Krikland, K. Mitchell. — 11 (2). — 2018.
12. Zetterstrom, L. A review and critical evaluation of literature. Technical Report TR-00-17 Laboratory for Isotope Geology Swedish Museum of Natural History / L. Zetterstrom. — 2000.

© Шумилин М.В., 2019

Шумилин Михаил Владимирович // mishazbk@gmail.com

УДК 550.84.543(553.04)

**Васильев Н.В., Кабирова Р.У., Куликова И.М.,  
Соленикова Е.О., Набелкин О.А. (ФГБУ «ИМГРЭ»)**

#### АНАЛИТИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ

*Характеризуются состояние и проблемы лабораторно-аналитического обеспечения региональных и поисковых геохимических работ в России. На примере ФГБУ «ИМГРЭ» представлен перечень традиционных и новых аналитических методов по трем направлениям изучения геохимических проб: количественного химического анализа, оптико-минералогического анализа и рентгено-спектрального микроанализа. **Ключевые слова:** масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой метод, рентгеноспектральный микроанализ, оптико-минералогический анализ, пробоподготовка.*

*The present state of the art and problems related to provision of laboratory analysis in regional geochemical works in Russia are outlined. By example of FSFE «IMGRE» a list of traditional and new analytical methods is presented in the three lines of geochemical research. **Keywords:** mass and spectrometer method with the inductive and connected plasma, the X-ray spectral microanalysis, the optiko-mineralogical analysis, sample preparation.*

Отбираемые в ходе полевых работ геохимические пробы представляют собой либо фрагменты твердых горных пород, либо материал рыхлых отложений и должны пройти подготовку перед дальнейшим анализом. Стандартная схема включает операции дробления и истирания для подготовки проб к валовым химическим анализам. При этом получается однородный измельченный материал, пригодный для отбора аналитической навески. Однако истирание неизбежно приводит к потере информации о морфологии и крупности зерен минералов, формах нахождения и степени раскрытости рудных компонентов, что в ряде случаев искажает результаты химического анализа. Таким образом, в структуру химико-аналитических подразделений, осуществляющих аналитическое сопровождение геохимических работ, должны также входить исследовательские группы или лаборатории, выполняющие минералогические исследования. Корреляция результатов минералогических исследований и данных валового анализа позволяет получить максимально достоверный результат по элементному и минеральному составу проб, а также элементному составу входящих в пробу минералов и минеральных агрегатов.

Отдел научно-производственных аналитических работ (ОНПАР ИМГРЭ) выполняет как количественные валовые химические анализы по аттестованным методикам, так и оптико-минералогические и локальные химические исследования с опорой на инструкции и рекомендации НСОММИ (таблица). ОНПАР аккредитован на техническую компетентность при проведении работ в области количественного химического анализа и минералогических исследований Федеральной службой по аккредитации «Росаккредитация» и соответствует требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025. Также Отдел прошел сертификацию СДС «УКАРГЕО»

и соответствует отраслевым требованиям по управлению качеством аналитических работ.

Область аккредитации ОНПАР включает более 50 методик, которые охватывают весь перечень показателей, необходимых для проведения геохимических, поисковых и экологических работ. ОНПАР регулярно расширяет область аккредитации.

Большое внимание в методических разработках отдела уделено анализу сложных типов руд.

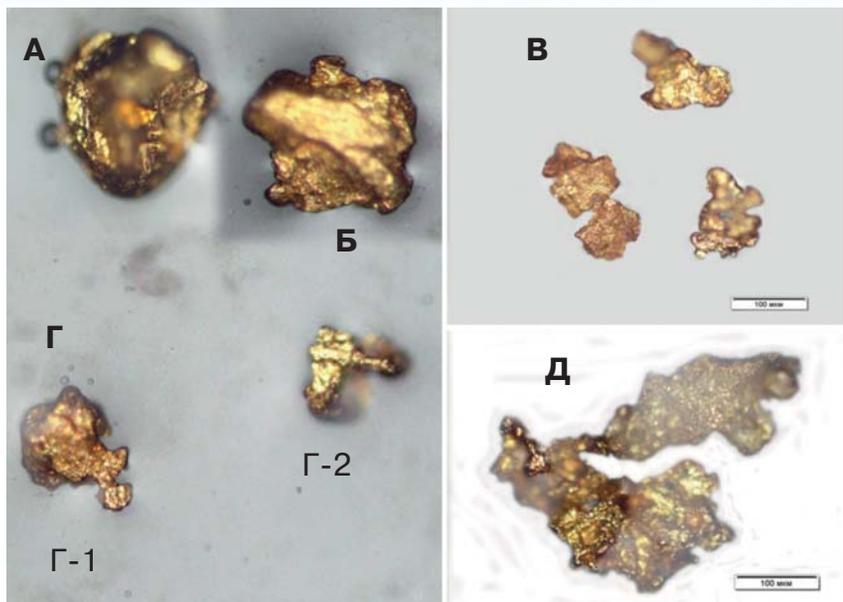
О разработке методики высокопроизводительной пробоподготовки комплексных руд Томторского месторождения с дальнейшим анализом масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методами (ИСП-МС/АЭС) сообщается в публикации [1]. Авторы исследования подчеркивают необходимость добиться полного перехода всех компонентов сложной и комплексной пробы в стабильный и пригодный к разбавлению раствор.

Это стремление вызвано возникшим разрывом между аналитическими возможностями современных спектрометров и полнотой вскрытия проб методами современной пробоподготовки. Совместное использование спектрометров ИСП-АЭС/МС позволяет определять 58–62 элемента в растворе, а главное затруднение при анализе твердых проб заключается в их полном растворении. Например, схема анализа пробы на 76 элементов для целей геохимического картирования по сообщению [7] предусматривает три операции растворения для метода ИСП-МС, а всего для анализа 76 показателей в пробе потребуется 14 отдельных вариантов пробоподготовки для 11 методов анализа. Внедрение подобной схемы возможно не в каждой лаборатории, прежде всего из-за технологических ограничений, заключающихся в эффективной организации данных работ, включая наличие требуемого оборудования, специалистов соответствующей квалификации.

ОНПАР активно развивает инструментальную подготовку проб, уделяя внимание как сокращению времени выполнения аналитических операций, так и сохранению высокого уровня качества работ. В ОНПАР

**Инструкции НСОММИ, применяемые в лаборатории минералогических исследований ОНПАР**

| Обозначение документа | Объекты аналитического контроля  | Метод измерений         | Типы образцов   |
|-----------------------|--|-------------------------|---|
| МР НСОММИ № 111       | Петрографический анализ магматических, метаморфических и осадочных горных пород  | Оптико-петрографический | Прозрачные шлифы горных пород (толщина шлифа > 0,03 мм)   |
| МР НСОММИ № 162       | Шлиховые и дробленые геологические пробы, исходные технологические пробы и продукты их переработки (концентраты, промпродукты, хвосты обогащения)                            | Оптико-минералогический | Минералы. Предельный размер зерен минералов, определяемых с использованием световых микроскопов, не менее 0,005 мм            |
| МР НСОММИ № 163       | Оптико-петрографический метод изучения интрузивных магматических пород. Раскристаллизованные плутонические и гипабиссальные магматиты силикатного и алюмосиликатного состава | Оптико-петрографический | Минеральный состав и текстурно-структурные особенности горных пород в пределах разрешающей способности оптической микроскопии |



**Рис. 1.** Некоторые формы нахождения золота: А, Г-2 — комковидные формы; В, Д — дендриты и дендритоподобные формы; Б, Г-1 — пластинчатые формы

применяются три основные методики вскрытия проб для последующего ИСП-МС/АЭС анализа. Первая основана на кислотном вскрытии проб, вторая — это автоклавное разложение в микроволновой системе Speedwave и третья — метод сплавления с дальнейшим растворением сплава. Возможность этих методик как по пределам обнаружения, так и по кругу определяемых элементов, различаются. Автоклавное разложение образцов протекает в закрытой системе с использованием чистых реактивов, что позволяет минимизировать возможные загрязнения. В то же время сплавление образца с 250 мг плавня в муфельной печи при высокой температуре (около 1000 °С) приводит к потере летучих компонентов и загрязнению исходной пробы. Кроме того, добавка метабората лития приводит к увеличению солевого фона. Поэтому лаборатория старается подобрать оптимальный способ разложения для конкретного типа объектов.

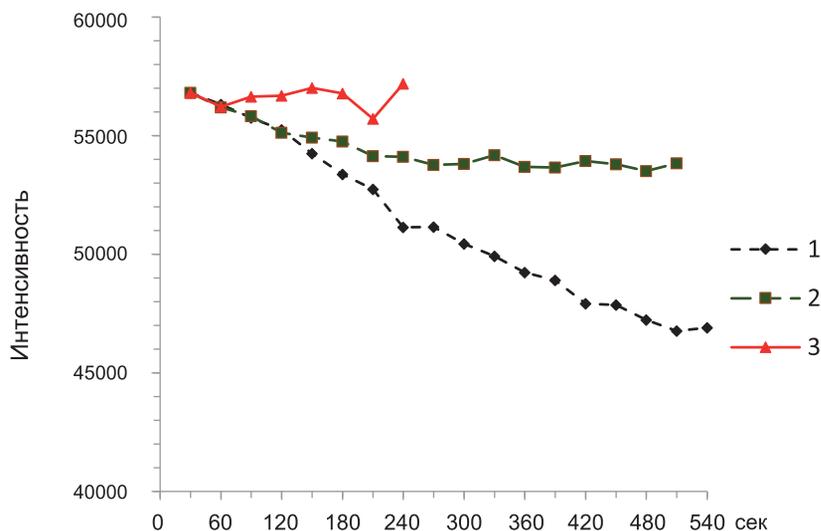
Однако существуют сложные пробы, сведения о химическом составе которых невозможно получить без привлечения оптико-минералогических методов. Прежде всего, это пробы, содержащие золото. Проблеме обработки подобных проб посвящено большое количество публикаций [2]. При исследовании проб, содержащих крупное золото, нередки ситуации, когда оптико-минералогический анализ указывает на присутствие золота (рис. 1.), а в аналитическую навеску на валовый химический анализ оно не попадает, поскольку распределено в пробе крайне неравномерно. В таких случаях необходимо опираться на результаты минералогических исследований.

В случае анализа таких микродисперсных объектов, как углеродные нитевидные кристаллы и алмазы микронных размеров оптико-минералогический анализ уже не применим [3–5]. Группа микрозондовых исследований ОНПАР провела исследование с целью разработки методики локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) минералов и синтетических соединений, содержащих легкие элементы — углерод, азот и кислород (С, N, O). В результате был обоснован выбор режима возбуждения и регистрации  $K\alpha$ -линий С, N, O при условии устойчивости образцов к воздействию электронного пучка, минимальном вкладе интенсивности линий от поверхности образцов и оптимальных поправках на поглощение линий. Был проведен выбор точек измерений фона в области  $K\alpha$ -линий

С, N, O, оценка эффектов интерференции линий и влияния типа химической связи на форму  $K\alpha$ -спектров, выбор модели расчета концентрации легких элементов.

При анализе использовали ускоряющее напряжение 10 кВ, достаточно высокое, чтобы уменьшить вклад в интенсивность линий от поверхности образцов, и не очень высокое, чтобы не завышать поправки на поглощение линий (особенно большие при поглощении углеродом линий азота и кислорода). Использовали ток электронного пучка 90–120 нА.

Устойчивость образцов к воздействию электронного пучка повышается режимом растра размером  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> и перемещением растра по поверхности



**Рис. 2.** Изменение интенсивности  $K\alpha$ -линии углерода от образца, выращенного из наноалмазных коллоидов (10 кВ, 90 нА, экспозиция одного замера 30 сек) при последовательных замерах: (1) — анализ в режиме точки, (2) — анализ в режиме растра ( $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>, увеличение 2000), (3) в режиме растра с перемещениями в области  $30 \times 30$  мкм<sup>2</sup>

образца в пределах области  $\sim 30 \times 30$  мкм<sup>2</sup> (рис. 2).

При микроанализе частиц микронных размеров их можно осадить на подложку из индия (In) и бериллия (Be), которые не содержат анализируемые элементы и элементы, рентгеновские характеристические линии которых мешают анализу, в том числе и линии высоких порядков отражения. При этом проводимость выбранных металлов обеспечивает стекание заряда с поверхности образца от электронного пучка.

Интенсивность фона измеряется рядом с линией. В области  $K\alpha$ -линии С фон меняется линейно без наклона. Аналитические  $K\alpha$ -линии N и O попадают на склон непрерывного рентгеновского (тормозного) спектра от образца при ускоряющем напряжении 10 кВ. Фон в области  $K\alpha$ -линии O меняется линейно, но с большим наклоном. Фон под линией азота можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью. В исследованных образцах форма непрерывного спектра не зависит от материала излучателя, меняется просто величина интенсивности фона. При анализе используется дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала.

Было показано, что на положение и форму линий углерода влияют изменения химической связи от ковалентной (алмаз, графит) до более ионной связи с кислородом (карбонаты) (рис. 3). Избежать ошибок, связанных с влиянием типа химической связи на форму спектров, позволяет анализ по интегральным интенсивностям с последующим внесением поправок в величину отношения интенсивности аналитической линии в анализируемом образце и в образце сравнения. Также в минералах, определив с помощью РСМА концентрацию кислорода и рассчитав количество кислорода по стехиометрии, можно определить содержание ОН-группы и даже H<sub>2</sub>O, если это позволит устойчивость образцов под зондом. Опробование полученной методики проводилось на ультрадисперсных алмазах и включениях в них, а также на карбонатах. Были проанализированы образцы варисцита AlPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и аугелита Al<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·(ОН)<sub>3</sub>. В качестве образцов сравнения для С, N, O использовались образцы известного состава — ультрадисперсные алмазы, синтетические VN<sub>куб</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчет концентраций проводился в программе PAR с использованием коэффициентов поглощения Henke V.L. [6].

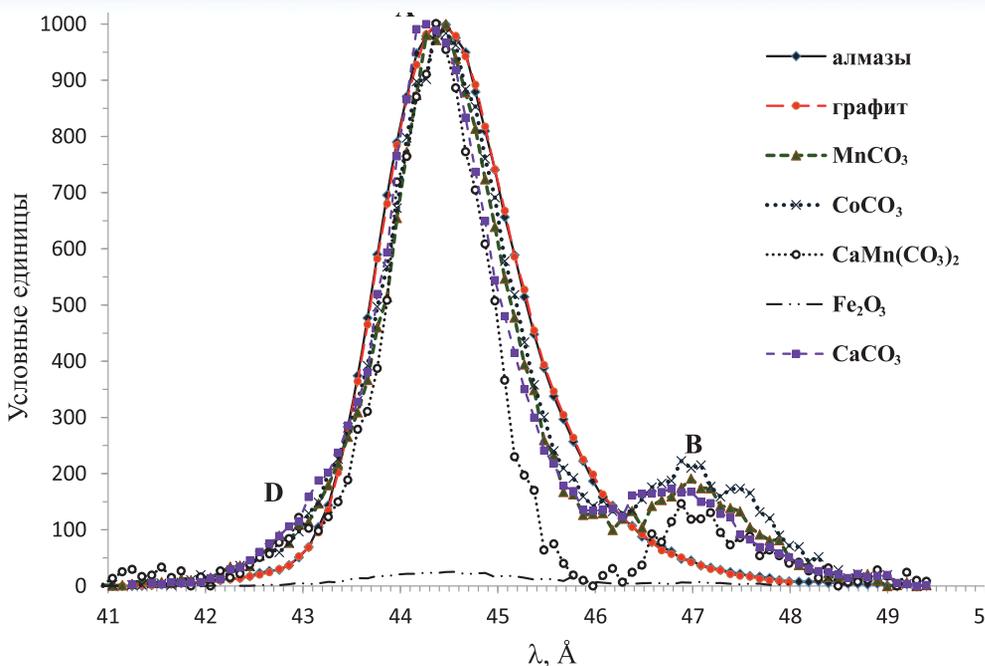


Рис. 3.  $K\alpha$ -спектры углерода в различных минералах. Появление максимума В обусловлено наличием химической связи углерода с кислородом. «Наплыв» D с коротковолновой стороны линии — это сателлиты кратной ионизации  $KL_{III}-L^2_{III}$

Предел определения углерода составляет 0,10 вес. %, а для кислорода в карбонатах 0,39–0,90 вес. %, в ультрадисперсных алмазах 0,75 вес. %. В распоряжении лабораторий ОНПАР находятся основные методы современного инструментального анализа. При этом просматривается необходимость обновления приборного парка, что позволит приблизить инструментальные пределы определения ряда элементов к их фоновым значениям в анализируемых объектах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карандашев, В.К. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / В.К. Карандашев, А.М. Зыбинский, В.П. Колотов и др. // Журнал аналитической химии. — 2018. — Т. 73. — № 4. — С. 278–288.
2. Кондратьев, Н.В. Обработка рудных проб с выделением крупного золота методом сухого рассева / Н.В. Кондратьев // Разведка и охрана недр. — 2013. — № 9. — С. 25–30.
3. Куликова, И.М. Микрозондовое определение концентраций фтора в минералах / И.М. Куликова, Р.Л. Баринский // Заводская лаборатория. Металлургия. — 1988. — Т. 54. — № 12. — С. 38–41.
4. Куликова, И.М. Особенности микрозондового анализа бора в различных соединениях и минералах / И.М. Куликова, О.М. Георгиевская, Р.Л. Баринский // Физико-химические методы анализа минерального сырья: сб. науч. статей. — М.: ИМГРЭ, 1989. — С. 37–43.
5. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности карбида кремния после микроцарапания титана / В.А. Носенко и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия Машиностроение. — 2015. — Т. 15. — № 1. — С. 69–77.
6. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / V.L. Henke et al. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1982. — V. 27. — P. 1–144.
7. Multi-scale geochemical mapping in China Geochemistry / X. Xie et al. // Exploration, Environment, Analysis. — 2008. — Vol. 8. — P. 333–341.

© Коллектив авторов, 2019

Васильев Николай Владимирович // onpar-imagre@rambler.ru  
 Кабирова Роза Ураловна // onpar-imagre@rambler.ru  
 Куликова Инна Михайловна // onpar-imagre@rambler.ru  
 Соленикова Елена Олеговна // onpar-imagre@rambler.ru  
 Набелкин Олег Анатольевич // onpar-imagre@rambler.ru