

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ПОРОД И РУД. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА СЛг-1 И СЧС-1

© 2023 г. О. А. Тютюнник^а, *, С. Н. Набиуллина^а, И. В. Кубракова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: NMLab@geokhi.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Разработан комплекс методик исследования микроэлементного состава черных сланцев, включающий различные варианты подготовки проб к анализу для определения отдельных групп элементов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота, атомно-спектральными методами (АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС). Получены данные по содержанию 54 элементов в стандартных образцах состава (СОС) черносланцевых пород СЛг-1А и СЧС-1А. Метрологически охарактеризованные данные позволят использовать эти СОС для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое вещество, различными инструментальными методами. Актуальность задачи обусловлена отсутствием природных многоэлементных СОС, в которых одновременно аттестованы повышенные и следовые содержания золота, серебра, а также ЭПГ.

Ключевые слова: углеродсодержащие породы и руды, металлы платиновой группы и золото, химическая пробоподготовка, АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС

DOI: 10.31857/S0016752523090108, **EDN:** WQBZZK

ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее перспективных сырьевых источников благородных металлов относятся полиметалльные месторождения в осадочно-метаморфических черносланцевых комплексах. С ними связаны крупнейшие золоторудные месторождения мира, в том числе месторождение Сухой Лог, для которого, по некоторым предположениям (Додин и др., 2005; Дистлер и др., 2003; Distler et al., 2004; Развозжаева и др., 2002), характерно и платинометальное оруденение. Это подтверждается многочисленными данными об обнаруженных микроминералах платиновых металлов в концентратах нерастворимого органического вещества, наночастиц и наноминералов ЭПГ в исходном измельченном рудном материале (Васильева и др., 2018а), гравифлотоконцентрате, сульфидном концентрате и хвостах флотации (Ненахов и др., 2021). Вместе с тем имеющиеся данные об общих содержаниях элементов платиновой группы (ЭПГ) в черносланцевых породах и рудах Сухого Лога, полученные с использованием различных методов деструктирования и способов подготовки (Petrov et al., 2004; Li et al., 1998; Mitkin et al., 2000; Гаврилов и др., 2008) крайне противоречивы. Так, например, результаты для образца СЧС-1, полученные в 2004 г. при межлабораторном тестировании, варьируют от

0.37 до 1660 нг/г для платины и от 0.57 до 1570 нг/г для палладия (Петров, 1999; Petrov et al., 2004). В сертификате стандартных образцов (СОС) содержания этих элементов приведены только как справочные данные; все результаты, где содержание Pt > 4 нг/г, признаны ошибочными. Данные по родию и ЭПГ иридиевой группы практически отсутствуют. Отмеченные расхождения результатов, достигающие нескольких порядков, объективно обусловлены как сложностью подготовки углеродсодержащих объектов к анализу, так и проблемами инструментального определения следовых количеств ЭПГ (Гаврилов и др., 2008; Подгаецкий, Черепанов, 2014; Черепанов и др., 2015).

Помимо содержаний ЭПГ, важной характеристикой платинометальных пород и руд являются содержания элементов-спутников, особенно Se, Te, As, Sb и Ag, Cd, Bi. Их определение также сопряжено с аналитическими трудностями, и для рассматриваемых СОС эти данные практически отсутствуют.

Общее число работ, посвященных определению микроэлементного состава углеродсодержащих пород (включая ЭПГ), мало. Основная аналитическая проблема при определении элементного состава этих объектов возникает на стадии подготовки проб, имеющей целью полное удаление

графитоподобной матрицы путем ее окисления кислородом воздуха (обжиг) или минеральными кислотами: углеродистое вещество окисляется только при высокой температуре, и находящиеся с ним в сростании сульфиды (пирит), содержащие ЭПГ, будут при этом неминуемо утеряны. Это осложняет анализ и обуславливает необходимость использования длительных многоступенчатых схем. Упростить анализ при определении ЭПГ позволяет пробирная плавка, но она чувствительна к окислительно-восстановительным условиям, сильно изменяющимся в присутствии углеродсодержащих матриц. Так, в работе (Juvonen et al., 2002) показано, что при пробирной плавке черных сланцев на сульфид никеля образуется неоднородный шлак, из которого капли расплава выделяются с трудом. Предваряющий плавку обжиг требует добавления окислителя, который в каждом случае выбирается эмпирически (Li et al., 1998; Juvonen et al., 2002). Кроме того, использование больших количеств плавней (обычно NiS) требует их исключительно высокой чистоты (не всегда достижимой).

Перечисленные факторы приводят к необходимости использовать при подготовке к анализу таких геологических материалов наиболее гибкий, хотя и трудоемкий вариант, — кислотное разложение. Для полного растворения применяют различные варианты кислотной обработки образцов (Henrique-Pinto et al., 2017), в том числе с предварительным обжигом (Валл, Бронникова, 2001; Аношкина и др., 2012; Варшал и др., 1994). Дополнительную информацию о минеральных формах золота, серебра и платиноидов в углеродсодержащих породах позволяет получить метод прямого сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа (САЭС) (Васильева и др., 2018а, б; Васильева и др., 2012).

В качестве метода детектирования, наиболее перспективного для ультраследового анализа, рассматривается масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Метод обладает исключительно высокой чувствительностью, однако характеризуется большим числом масс-спектральных наложений. Наибольшие проблемы возникают при определении следовых количеств ЭПГ, и, в отличие от большинства элементов, МС-ИСП-определение ЭПГ невозможно без отделения от матричных компонентов (Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020). После кислотного разложения для последующего концентрирования и сброса матричных компонентов используют сорбцию (Васильева и др., 2012; Варшал и др., 1994), экстракцию (Валл, Бронникова, 2001; Mitkin et al., 2000), соосаждение на теллуре (Li et al., 1998), ионный обмен (Тютюнник и др., 2020). Примеры комбинированных методов определения следовых содержаний ЭПГ и золота обобщены, в частности, в работах (Кубракова и др., 2012;

Моходоева и др., 2012; Кубракова и др., 2020). Для определения следов элементов в рамках данного исследования, наряду с МС-ИСП, использовали электротермическую атомно-абсорбционную спектрометрию (ЭТААС) и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Цель работы — совершенствование схем анализа черносланцевых пород и руд и расширение круга определяемых элементов с применением разработанных подходов к определению следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ, золота и сопутствующих элементов. Актуальность задачи обусловлена отсутствием природных многоэлементных СОС, в которых одновременно аттестованы повышенные и следовые содержания золота, серебра, а также пяти ЭПГ. Метрологически охарактеризованные данные позволяют использовать СОС СЧС-1А и СЛг-1А для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое вещество, любыми аналитическими методами, включая метод САЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты анализа и их характеристика

Объектом исследования явилось вещество двух государственных стандартных образцов (ГСО), представляющих золоторудное месторождение Сухой Лог (Иркутская обл., Россия): черный сланец надрудной зоны — СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и черный сланец рудной зоны — СЛг-1 (ГСО 8550-2004) (Petrov et al., 2004; Васильева, 2013). Материал образцов был отобран из углеродистых пиритизированных сланцев хомолхинской свиты, слагающих значительные территории Бодайбинского района (Иркутская обл.). Также в рамках участия в проекте “Черные сланцы” ИГХ СО РАН было проанализировано дополнительно гомогенизированное вещество этих ГСО: СЧС-1А и СЛг-1А.

Реагенты и материалы

Для разложения образцов использовали кислоты: HF (о. с. ч., Мосреактив, Россия), HCl, HNO₃ (х. ч., Химмед, Россия). Для доплавления осадка — Na₂O₂ (Panreac, Испания).

Для снижения пределов обнаружения элементов все кислоты дополнительно очищали перегонкой без кипения в тefлоновом аппарате ЕСО IR (Германия); использовали бидистиллированную воду с R = 18.2 МОм/см. Всю используемую посуду кипятили в свежеприготовленной “царской водке”, промывали в большом количестве деионизированной воды, а затем бидистиллятом. Комплект стеклянной посуды использовали только для определения содержаний одного порядка.

Таблица 1. Условия ЭТААС определения элементов

Элемент (длина волны, нм)	Сушка, °С/нагрев, °С/с/время выдержки, с	Термообработка 1, °С/нагрев, °С/с/время выдержки, с	Термообработка 2, °С/нагрев, °С/с/время выдержки, с	Атомизация, °С/время выдержки, с	Очистка, °С	Матричный модификатор
Ag (328.1)	110/10/45	—	750/50/30	2000/2	2300	1.25% C ₆ H ₈ O ₆
Au* (242.8)	115/20/30	700/15/20	1050/150/20	2300/2	2600	—
Cd (228,8)	110/20/25	—	500/150/20	2100/2	2300	—
Pd* (247,6)	115/15/25	700/30/25	1200/200/10	2500/2	2600	—
Pt* (265,9)	115/20/30	700/30/25	1200/200/10	2500/3	2600	—
Sb (217,6)	110/10/35	—	1200/50/20	2200/3	2500	1% Ni(NO ₃) ₂
Se (196,0)	110/10/20	—	1100/50/20	2400/2	2500	1% Ni(NO ₃) ₂
Te (214,3)	110/10/30	—	1000/50/20	2300/3	2500	1% Ni(NO ₃) ₂

*Элементы определяли после концентрирования на сорбенте ПОЛИОРГС IV.

Использовали только новые пластиковые пробирки, которые промывали раствором перегнанной без кипения 6 М HCl, затем бидистиллированной водой и высушивали. Совместно с пробам проводили контрольный опыт.

Для сорбции и отделения матричных компонентов использовали порошкообразный комплексобразующий сорбент ПОЛИОРГС-IV (ГЕОХИ, РФ), катионнообменную смолу AG50W × 8 (BRL, США), комплексобразующую смолу LN-Resin (TrisKem International, Франция). Для градуировки приборов использовали: одноэлементные ГСО состава Pb (ГСО 7012-93), Se (ГСО 7779-2000), Ag (9727-2010), Sb (8402-2003), Cd (7874-2000), SO₄²⁻ (6693-93) (Эколан, Россия) с концентрацией 1 мг/мл, As (7976-2001) с концентрацией 0.1 мг/мл, Te (Inorganic Ventures) с концентрацией 10 мг/л, одноэлементные растворы Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Re (Sigma-Aldrich, США) с концентрацией 1 мг/мл, многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68B-100 solution A и B (HIGH-PURITY Standards, США). Правильность определения элементов контролировали с использованием образца сланца SBC-1 (Round 28), представленного в рамках международной Программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, и стандартного образца диабаза TDB-1.

Оборудование

— ЭТААС спектрометр “SOLAAR MQZ” с зеемановской коррекцией фонового поглощения (Thermo Electron Corp., США). Измерение сигналов Au, Ag, Pt, Pd, Te, Se, Sb, Cd выполняли на длинах волн, приведенных в табл. 1. Градуировочные растворы готовили путем последовательного разбавления соответствующих одноэлементных стандартных растворов непосредственно перед измерением.

— АЭС-ИСП спектрометр с CID-детектором Iris Intrepid II XDL duo (Thermo Electron Corp., США). Спектральный диапазон 165–1050 нм. Элементы определяли на длинах волн (нм): As(189.0), Ba(455.4), Be(234.8), Co(230.7), Cr(357.8), Cu(324.7), Ga(294.3), Mn(257.6), Mo(202.0), Ni(231.6), P(214.9), Pb(220.3), Rb(780.0), S(182.0), Sc(361.3), Sr(407.7), V(292.4), Y(324.2), Zn(206.2), Zr(339.1). Градуировочные растворы с концентрациями 10, 5, 1, 0.5, 0.05 мкг/мл, готовили разбавлением многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68B-100 весовым методом из частей А и В, и отдельно для определения серы с концентрациями 10, 5, 1, 0.1 мкг/мл.

— МС-ИСП спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой Element XR (Finnigan MAT, Германия). Для измерения золота и ЭПГ использовали изотопы ¹⁹⁷Au, ¹⁰⁵Pd, ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹¹Ir, ¹⁰³Rh, ⁹⁹Ru, ¹⁸⁵Re и режимы “низкое” и “среднее” разрешение. Содержание других элементов определяли в “низком” и “среднем” разрешении с использованием изотопов: ²⁰⁹Bi, ¹⁴⁰Ce, ⁵⁹Co, ⁵²Cr, ⁶³Cu, ¹⁶¹Dy, ¹⁶⁶Er, ¹⁵¹Eu, ⁶⁹Ga, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶⁵Ho, ¹¹⁵In, ¹³⁹La, ¹⁷⁵Lu, ⁹⁵Mo, ⁹³Nb, ¹⁴³Nd, ⁶⁰Ni, ⁸⁵Rb, ⁴⁵Sc, ¹⁴⁷Sm, ⁸⁸Sr, ¹⁸¹Ta, ¹⁵⁹Tb, ²³²Th, ²⁰⁵Tl, ¹⁶⁹Tm, ²³⁸U, ²⁹V, ¹⁸⁴W, ⁸⁹Y, ³²Yb, ⁶⁶Zn.

Градуировочные растворы с концентрациями 2, 1, 0.1, 0.01, 0.001 нг/мл готовили разбавлением смеси частей А и В многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68B-100. Для платиновых металлов и рения градуировочные растворы с концентрациями 1, 0.1, 0.05, 0.01 0.005 нг/мл готовили из смеси одноэлементных стандартных растворов ЭПГ, золота и рения. Все растворы готовили непосредственно перед измерением весовым методом.

— микроволновая система (МВ) MarsXpress (CEM Corp., США) (частота 2.45 ГГц, максималь-

ная мощность магнетрона 1600 Вт). Для подготовки проб использовали герметично закрывающиеся сосуды из фторполимерных материалов ХР1500 (100 мл, 240°C, 100 атм., 12 шт.) Температуру контролировали погружным оптоволоконным зондом RTP 300 Plus, давление в контрольном сосуде измеряли датчиком ESP300 Plus.

Подготовка проб к анализу

Образцы состава черных сланцев СЧС-1А, СЛг-1А были высушены при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянного веса в течение одного рабочего дня.

Для извлечения в раствор S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd использовали методику подготовки, описанную в работе (Садагов и др., 2022). К образцу массой 0.25 г добавляли 7 мл “царской водки” ($\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3 : 1)), смесь нагревали в закрытых сосудах МВ системы до 180°C и выдерживали 20 мин. После охлаждения раствор разбавляли дистиллированной водой до 25 мл, отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента” в предварительно взвешенную полипропиленовую пробирку, осадок на фильтре промывали дистиллированной водой, доводя общий объем раствора в пробирке до 40 мл, и отбрасывали. Пробирку с раствором еще раз взвешивали.

Растворы для введения добавок готовили из одноэлементных стандартных растворов As, Cd, Pb, Se, Sb, Te. Для определения свинца и мышьяка методом АЭС-ИСП взвешивали по $4.0000 \pm \pm 0.0005$ г полученных растворов и добавляли к ним по 10 мкл растворов соответствующих элементов с концентрацией 100 мкг/мл. Для определения Se, Te, Sb и Cd методом ЭТААС взвешивали по 2.0000 ± 0.0005 г раствора образца и добавляли к нему 10 мкл раствора, приготовленного из растворов соответствующих элементов с концентрацией 1 мкг/мл (Se, Te, Sb) и 0.1 мкг/мл (Cd). Полученный раствор использовали для определения S, As, Pb методом АЭС-ИСП, а Te, Se, Sb, Cd – методом ЭТААС. Сигнал измеряли по высоте и площади пика. Для расчета концентрации “методом одной добавки” использовали формулу: $C_x = C_{\Delta} / ((A_{x+\Delta} / A_x) - 1)$, где C_x – концентрация элемента в растворе пробы; C_{Δ} – концентрация добавки элемента в растворе пробы (в пересчете на весь объем); $A_{x+\Delta}$ – аналитический сигнал элемента для раствора пробы с добавкой; A_x – аналитический сигнал элемента для раствора пробы.

Для определения ЭПГ и других элементов навеску образца массой 1 г помещали в стеклографитовую чашку. Пробу обрабатывали при нагревании на электроплите смесью концентрированных кислот HF (30 мл) и HNO_3 (10 мл) и выпаривали до влажных солей. Полученный остаток обрабатывали смесью 10 мл HF и 10 мл

свежеприготовленной “царской водки”, а затем еще раз 10 мл “царской водки”. Полученный остаток обрабатывали трижды 10 мл концентрированной HCl для перевода солей в хлоридную форму, каждый раз упаривая раствор до влажных солей. В чашку добавляли 40 мл дистиллированной воды и 4 мл концентрированной HCl, прогревали под крышкой в течение 1 ч, охлаждали и фильтровали в колбу объемом 100 мл через бумажный беззольный фильтр “синяя лента”. Фильтр с осадком переносили в корундовый тигель, озоляли в муфельной печи при 500°C , а затем сплавляли в течение часа с 2 кратным избытком Na_2O_2 по отношению к оставшемуся осадку при 600°C . Типичный вес остающегося осадка для черных сланцев Сухого Лога 50–70 мг. После охлаждения расплав выщелачивали водой, нейтрализовали HCl, упаривали до влажных солей, обрабатывали “царской водкой” и трижды 2–3 мл концентрированной HCl для перевода солей в хлоридную форму. Раствор (~5 мл) объединяли с фильтратом и доводили до объема 100 мл 1 M HCl, после чего, разделив на три части, использовали для определения трех групп элементов.

Для ЭТААС определения Au, Pt и Pd отбирали 80 мл раствора (для определения Au в образце СЛг-1А отбирали отдельно еще 5 мл), доводили до 100 мл 1M HCl и концентрировали ЭПГ и золото на 100 мг порошкообразного сорбента ПОЛИОРГС-IV при кипячении в течение 60 мин. Сорбент отделяли фильтрованием через мембранный фильтр 0.45 мкм (Whatmann, Германия), промывали, переводили в объем 2 мл 1% HCl (мас.) и анализировали, вводя 10–20 мкл суспензии в графитовую печь спектрометра (Кубракова и др., 2020), в соответствии с условиями, приведенными в табл. 1.

Для определения Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru и Re методом МС-ИСП 10 мл раствора после разложения 1 г образца упаривали, обрабатывали 1 мл “царской водки”, еще раз упаривали до влажных солей и переводили в 5 мл 0.25M HCl. Затем проводили отделение ЭПГ, Re и Au от матричных компонентов по методике, подробно описанной в работе (Тютюнник и др., 2020): раствор пропускали через стеклянную колонку с 6 мл катионнообменной смолы AG50W $\times$ 8 и промывали 25 мл 0.25 M HCl со скоростью 1 мл/мин. Полученный элюат упаривали до 4 мл. Половину раствора, полученного из элюата, взвешивали и использовали для определения Au и Re. Оставшуюся часть упаривали до влажных солей, переводили в 2 мл 1 M HCl, пропускали через полипропиленовую колонку, заполненную 1 мл комплексообразующей смолы LN-Resin для удаления Zr и Hf, промывали 2 мл 1 M HCl и использовали для определения Pt, Pd, Ir, Rh, Ru.

Таблица 2. Пределы определения (ПО)*

Элемент	ПО, мкг/г	Метод	Элемент	ПО, мкг/г	Метод
Ag	0.01	ЭТААС	Pt	0.0025	ЭТААС
As	0.8	АЭС-ИСП		0.0005	МС-ИСП
Au	0.001	ЭТААС	Pd	0.001	ЭТААС
	0.0002	МС-ИСП		0.0002	МС-ИСП
Ba	0.5	АЭС-ИСП	Pr	0.02	МС-ИСП
Be	0.5	АЭС-ИСП	Rb	5.0	АЭС-ИСП
Bi	0.006	МС-ИСП		0.06	МС-ИСП
Cd	0.002	ЭТААС	Re	0.00001	МС-ИСП
Ce	0.03	МС-ИСП	Rh	0.0001	МС-ИСП
Co	1.0	АЭС-ИСП	Ru	0.0001	МС-ИСП
	1.0	МС-ИСП	S	1.6	АЭС-ИСП
Cr	1.0	АЭС-ИСП	Sb	0.02	ЭТААС
	1.0	МС-ИСП	Sc	0.5	АЭС-ИСП
Cu	0.5	АЭС-ИСП		0.03	МС-ИСП
	1.0	МС-ИСП	Se	0.16	ЭТААС
Dy	0.03	МС-ИСП	Sm	0.003	МС-ИСП
Er	0.04	МС-ИСП	Sr	0.25	АЭС-ИСП
Eu	0.04	МС-ИСП		0.3	МС-ИСП
Ga	2.5	АЭС-ИСП	Ta	0.01	МС-ИСП
	0.1	МС-ИСП	Tb	0.07	МС-ИСП
Gd	0.01	МС-ИСП	Te	0.08	ЭТААС
Ho	0.02	МС-ИСП	Th	0.006	МС-ИСП
In	0.06	МС-ИСП	Tl	0.02	МС-ИСП
Ir	0.00001	МС-ИСП	Tm	0.03	МС-ИСП
La	0.07	МС-ИСП	U	0.02	МС-ИСП
Lu	0.02	МС-ИСП	V	0.5	АЭС-ИСП
Mn	0.5	АЭС-ИСП		0.02	МС-ИСП
Mo	1.0	АЭС-ИСП	W	0.02	МС-ИСП
	0.18	МС-ИСП	Y	0.5	АЭС-ИСП
Nb	0.01	МС-ИСП		0.01	МС-ИСП
Nd	0.01	МС-ИСП	Yb	0.02	МС-ИСП
Ni	1.0	АЭС-ИСП	Zn	0.5	АЭС-ИСП
P	5.0	АЭС-ИСП		0.1	МС-ИСП
Pb	0.8	АЭС-ИСП	Zr	1.0	АЭС-ИСП

* Значения пределов определения рассчитаны по 3 σ -критерию по результатам параллельных измерений растворов реальных "холостых" проб с учетом необходимых разбавлений или концентрирования методами ЭТААС и АЭС-ИСП ($n = 3$), МС-ИСП ($n = 9$).

Для определения Ag методом ЭТААС, микро- и редкоземельных элементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП использовали третью часть раствора (10 мл).

Пределы определения элементов, полученные в данной работе, приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное исследование элементного состава сложных природных объектов в рамках одного методического подхода, вследствие огромного разнообразия минеральных форм элементов и их химических свойств, невозможно. Необходим выбор

Таблица 3. Результаты определения S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd (мкг/г)

Элемент	СЛГ-1			СЧС-1			SBC-1		
	аттестованное значение (Petrov et al., 2004)	эта работа	(Henrique-Pinto et al., 2017)	аттестованное значение (Petrov et al., 2004)	эта работа	(Henrique-Pinto et al., 2017)	аттестованное значение (Webb et al., 2011)	эта работа	(Henrique-Pinto et al., 2017)
S	10200 ± 500	10100 ± 400	—	6200 ± 300	5440 ± 80	—	6200*	6120	—
As	46 ± 8	44.6 ± 1.6	50.3 ± 2.26	40 ± 7	42.1 ± 2.8	50.1 ± 0.4	25.7 ± 1.26	25.1	29.4 ± 1.8
Se	—	0.49 ± 0.14	0.59 ± 0.04	—	0.82 ± 0.1	1.07 ± 0.03	1.4*	1.45	1.69 ± 0.06
Sb	1*	0.25 ± 0.04	0.90 ± 0.03	—	0.06 ± 0.01	0.072 ± 0.001	1.01 ± 0.08	1.11	1.22 ± 0.26
Te	—	0.24 ± 0.03	0.171 ± 0.008	—	0.13 ± 0.01	—	0.17**	0.18	0.184 ± 0.038
Pb	14.9 ± 2.8	18.6 ± 2.4	—	8.2 ± 1.4	12.4 ± 1.4	—	35 ± 1.64	35.7	—
Cd	0.4*	0.42 ± 0.13	0.32 ± 0.02	0.27*	0.29 ± 0.05	0.223 ± 0.005	0.40 ± 0.04	0.43	0.38 ± 0.02

* В результатах тестирования приведены ориентировочные значения.

** Среднее значение из данных, полученных участниками тестирования.

— Нет данных.

оптимальных условий подготовки для определения групп элементов, близких по свойствам и содержаниям, а также выбор наиболее приемлемого способа определения аналитов.

При определении микроколичеств элементов возможности современных инструментальных методов наиболее полно реализуются при использовании растворов с невысоким солевым фоном; в связи с этим даже частичное удаление матричных компонентов бывает полезным. При анализе черных сланцев базовыми компонентами, оказывающими значительное влияние на ход анализа, являются силикаты и графитизированное углеродистое вещество. Они могут быть отделены от анализируемой пробы в виде нерастворившегося остатка или удалены в процессе обработки кислотами и сплавления. Межэлементные влияния компонентов, остающихся в растворе, устраняются путем предварительного сорбционного отделения аналитов от матрицы.

Определение S, As, Te, Se, Sb, Pb и Cd после обработки проб "царской водкой"

Углеродистое вещество черных сланцев содержит различные соединения серы (включая сульфиды) и другие элементы: As, Pb, Te, Se, Sb, Cd; их содержания часто не превышают мкг/г. Эти элементы можно перевести в растворенное состояние смесью кислот, отделив силикатную часть и органическое вещество. Во избежание потерь при разложении мы использовали обработку проб в закрытых сосудах при температуре 180°C в условиях микроволнового нагрева. Измерение содержания элементов в полученных растворах проводили методом ЭТААС с использованием метода

одной стандартной добавки (Садагов и др., 2022), обеспечивающего учет матричных влияний при определении следов элементов в растворах сложного состава, получаемых, в частности, при разложении геологических материалов. Правомерность применения этого подхода в анализе образцов, исследуемых в настоящей работе, подтверждается совпадением данных, полученных для сланца SBC-1 нами и в рамках международного тестирования (GeoPT, раунд 28). Результаты анализа образцов СЧС-1А, СЛГ-1А и SBC-1, сопоставленные с имеющимися аттестованными значениями и литературными данными (Henrique-Pinto et al., 2017), приведены в табл. 3. Следует отметить, что определение указанных элементов на уровне мкг/г и ниже представляет собой достаточно непростую аналитическую задачу. Так, для СОС СЧС-1А и СЛГ-1А к настоящему времени аттестованные значения есть только для мышьяка; из 90 геоаналитических лабораторий, участвовавших в анализе образца сланца SBC-1 и применявших в основном метод МС-ИСП, данные по Se и Te представили не более десятка.

Определение микрокомпонентов после полного растворения образцов

Полное переведение компонентов образца в раствор включает кислотную обработку (в том числе удаление кремния при обработке силикатов фтористоводородной кислотой), удаление графитизированного остатка высокотемпературным окислительным сплавлением с пероксидом натрия и обеспечивает возможность определения большинства макро- и микроэлементов. В данной работе микро- и редкоземельные элементы определены методами АЭС-ИСП и МС-ИСП

Таблица 4. Сравнительные данные о микроэлементном составе образца СЛг-1 (мкг/г)

Элемент	Аттестованное значение	Эта работа	(Аношкина и др., 2012)	(Henrique-Pinto et al., 2017)
Ag	0.47 ± 0.08	0.24 ± 0.04	—	0.39 ± 0.08
As	46 ± 8	44.6 ± 1.6	—	50.3 ± 2.26
Au	2.5 ± 0.3	2.09 ± 0.47	—	—
Ba	376 ± 46	389 ± 37	374	—
Be	2.4*	2.3 ± 0.3	2.2	—
Bi	—	0.28 ± 0.04	—	0.118 ± 0.004
Cd	0.4*	0.42 ± 0.13	—	0.32 ± 0.02
Ce	53 ± 8	62.9 ± 1.8	55	—
Co	20 ± 3	18.9 ± 0.7	21	21.6 ± 4.16
Cr	116 ± 8	117 ± 5	120	105 ± 2.0
Cu	39 ± 7	40.3 ± 1.5	44	42.9 ± 0.8
Dy	4.4*	4.7 ± 0.22	3.4	—
Er	2.4*	2.73 ± 0.2	1.9	—
Eu	1.2 ± 0.2	1.23 ± 0.07	1.2	—
Ga	18 ± 3	18.8 ± 1.5	20	—
Gd	4.5 ± 0.8	4.93 ± 0.20	4.5	—
Ho	0.92*	0.92 ± 0.04	0.7	—
Hf	4.7 ± 0.7	—	4.7 ± 1.5	—
In	—	0.076 ± 0.005	—	—
La	28 ± 5	27.8 ± 0.7	29	—
Lu	0.40 ± 0.07	0.42 ± 0.02	0.33	—
MnO	1100 ± 80	1090 ± 20	—	—
Mo	0.95*	1.08 ± 0.2	—	0.90 ± 0.08
Nb	12 ± 2	11.2 ± 0.8	—	—
Nd	25 ± 4	27.8 ± 1.0	26	—
Ni	50 ± 7	49 ± 2.4	55	57.4 ± 2.5
P ₂ O ₅	1150 ± 70	1180 ± 40	—	—
Pb	14.9 ± 2.8	18.6 ± 2.4	16	—
Pt	0.0022*	0.0025 ± 0.0007	—	—
Pd	0.0023*	0.0022 ± 0.0003	—	—
Pr	6.20 ± 0.12	7.27 ± 0.17	7.2	—
Rb	112 ± 11	112 ± 3.9	114	—
Rh	0.001*	0.0015 ± 0.0008	—	—
Ru	—	0.0024 ± 0.0007	—	—
S _{общ}	$10\,200 \pm 500$	$10\,100 \pm 400$	—	—
Sb	1*	0.25 ± 0.04	—	0.90 ± 0.03
Sc	20 ± 3	19.4 ± 0.5	20	—
Se	—	0.49 ± 0.14	—	0.59 ± 0.04
Sm	5.4 ± 0.8	5.49 ± 0.24	5	—
Sr	142 ± 15	133 ± 4	141	—
Ta	0.7*	0.51 ± 0.25	0.7 ± 0.2	—
Tb	0.74*	0.79 ± 0.05	0.6	—
Te	—	0.24 ± 0.03	—	0.171 ± 0.008
Th	7.1 ± 1.1	7.6 ± 0.1	7.5	—
Tl	—	0.59 ± 0.04	—	—
Tm	0.33*	0.44 ± 0.02	0.3	—
U	1.65 ± 0.23	1.66 ± 0.22	1.7	—
V	122 ± 15	113 ± 2	125	114 ± 2.8
W	3.3*	3.41 ± 0.20	—	—
Y	26 ± 4	27.1 ± 1.2	18	—
Yb	2.7 ± 0.4	2.71 ± 0.06	2.1	—
Zn	97 ± 13	95.9 ± 1.9	96	—
Zr	176 ± 16	187 ± 20	172	—

* Ориентировочное значение.

Таблица 5. Результаты определения платиновых металлов, золота и рения в образцах СЧС-1А и СЛг-1А (нг/г)

Параметр	Элемент						
	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Re
Метод	ЭТААС	МС-ИСП	ЭТААС	МС-ИСП	МС-ИСП	МС-ИСП	МС-ИСП
СЧС-1А	52.9	4.5	2.7	0.2	0.2	1.9	0.5
	56.8	4.8	2.0	0.2	0.3	2.5	0.7
	14.6	6.1	2.8	0.1	0.9	2.6	0.7
	30.5	2.2	2.2	0.2	0.9	1.9	1.6
	39.7	3.7	2.2	0.3	2.1	1.5	0.7
	93.1	2.8	2.3	0.4	1.3	3.4	1.0
	87.1	2.9	3.0	0.3	0.9	3.6	0.8
	20.6	1.4	1.8	0.2	1.1	3.6	1.0
	21.0	1.6	1.9	0.2	0.6	3.9	0.9
Среднее	46.3 ± 18.8	3.3 ± 1.0	2.3 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.9 ± 0.4	2.8 ± 0.6	0.9 ± 0.2
RSD, %	62	47	18	37	61	32	36
СЛг-1А	3800	1.8	1.4	0.4	0.7	2.1	0.4
	2000	2.0	2.1	0.4	1.2	2.3	0.4
	2400	1.7	2.4	0.4	1.0	2.7	0.3
	1800	4.7	2.1	0.3	0.4	1.8	0.5
	1500	3.5	3.1	0.2	0.5	1.5	0.6
	1800	1.6	2.2	0.2	1.3	1.5	0.4
	1800	2.4	2.1	0.2	1.5	1.5	0.4
	2300	2.6	2.3	0.3	3.0	4.0	0.5
	1400	2.5	2.1	0.2	4.0	3.9	0.4
Среднее	2090 ± 470	2.5 ± 0.7	2.2 ± 0.3	0.3 ± 0.1	1.5 ± 0.8	2.4 ± 0.7	0.4 ± 0.1
RSD, %	34	39	19	32	80	42	20

(табл. 2, 4), серебро – методом ЭТААС (табл. 1, 2, 4). Полученные результаты сопоставлены с данными аттестации СОС, а также немногочисленными опубликованными данными. По ряду элементов (In, Ir, Re, Ru, Se, Te, Tl), представляющих наибольшую сложность для анализа, аттестованные значения и литературные данные практически отсутствуют, и полученные результаты могут быть полезны в качестве ориентира в дальнейших исследованиях.

Определение ЭПГ и золота после концентрирования и отделения матрицы. Наиболее сложным этапом анализа является определение платиновых металлов, включающее отделение матричных компонентов. Результаты анализа приведены в таблице 5. Полученные относительные стандартные отклонения (RSD) для Au, Pt, Rh, Ru, Re определяются качеством подготовки исходных образцов, гомогенностью распределения аналитов и представительностью пробы, а также условиями многооперационной работы с ультразвуковыми концентрациями элементов. Анализ этих

данных важен как для совершенствования аналитических методов, так и для геохимических выводов.

Опубликованные в литературе единичные результаты анализа образцов СЧС-1 и СЛг-1 с использованием различных способов подготовки и определения сопоставлены в табл. 6. Наиболее полные данные получены в работе (Li et al., 1998) при использовании пробы массой 20 г, что обеспечило лучшую воспроизводимость результатов. Авторы этой работы после обжига пробы при 650°C проводили плавку на сульфид никеля, который отделяли, растворяли в 12М HCl и выделяли ЭПГ и золото соосаждением на теллуре; на этой стадии, возможно, возникли потери рутения и иридия, а также родия. После растворения осадка в HNO₃ определяли ЭПГ и золото методом МС-ИСП. В работе (Валл, Бронникова, 2001) использовали предварительный обжиг 2 г пробы с последующим кислотным растворением и доплавлением нерастворившегося остатка со смесью Na₂CO₃ + Na₂O₂ (1 : 4). Благородные металлы экстрагировали в толуольный раствор гидрохлорида алкиланилина и ди-*n*-бутилсульфида, затем

Таблица 6. Результаты определения платиновых металлов, золота, серебра и рения (нг/г)

Образец	Источник	Элемент							
		Ag	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Re
СЧС-1	Аттестовано	100 ± 20	100 ± 20	1.2*	1.3*	—	—	—	—
	Эта работа	80 ± 12	46.3 ± 18.8	3.3 ± 1.0	2.3 ± 0.3	0.9 ± 0.4	0.2 ± 0.1	2.8 ± 0.6	0.9 ± 0.2
	(Li et al., 1998)	—	101 ± 9	0.41 ± 0.1	1.57 ± 0.14	0.06 ± 0.03	0.25 ± 0.05	0.14 ± 0.04	—
	(Васильева и др., 2018a)	110 ± 20	120 ± 20	<30	1.6 ± 0.5	<5	<5	<5	—
	(Валл, Бронникова, 2001)	—	—	~1	1.2 ± 0.12	<0.2	—	—	—
СЛГ-1	Аттестовано	470 ± 80	2500 ± 300	2.2*	2.3*	1.2*	—	—	—
	Эта работа	238 ± 37	2090 ± 470	2.5 ± 0.7	2.2 ± 0.3	1.5 ± 0.8	0.3 ± 0.1	2.4 ± 0.7	0.4 ± 0.1
	(Li et al., 1998)	—	1690 ± 90	1.39 ± 0.12	1.49 ± 0.13	0.32 ± 0.05	0.02 ± 0.01	0.27 ± 0.03	—
	(Васильева и др., 2018a)	370 ± 50	2600 ± 200	<30	2.4 ± 0.6	<5	<5	<5	—
	(Валл, Бронникова, 2001)	—	—	2.6 ± 0.4	2.5 ± 0.44	1.8 ± 0.34	—	—	—
SBC-1	(Webb et al., 2011)**								
	C40	650	—	—	—	—	—	—	12
	C51	10	—	—	—	—	—	—	11
	C63	—	13	—	—	—	—	—	—
	C70	—	—	—	—	—	—	—	9.1
TDB-1	C71	—	8300***	—	—	—	8.6	—	—
	C79	150	—	—	—	—	—	—	—
	C87	140	4	1	2	1	0.0001***	0.001***	7
	C90	220	18	—	15	—	—	—	—
	Эта работа (n = 3)	120	6.6	1.8	3.3	1	0.48	2.12	9.88 ± 0.68
	Аттестовано	500*	6.3 ± 1.0	5.8 ± 1.1	22.4 ± 1.4	0.7*	0.15*	0.3*	(0.57–1.31)
	Эта работа (n = 10)	180 ± 50	6.0 ± 0.6	5.4 ± 0.5	21.4 ± 1.6	0.9 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.35 ± 0.07

* Справочные данные.
** С40-С90 – шифры лабораторий.
*** Скорее всего, ошибочно приведены единицы измерения.
(0.57–1.31) – диапазон значений в базе Georem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>).
– Нет данных.

анализировали экстракт методом ЭТААС; круг определяемых элементов был ограничен возможностями метода детектирования. Приведены также данные прямого анализа образцов методом САЭС с дуговым разрядом (навеска 0.15 г) (Васильева и др., 2018а). Обращает на себя внимание, что прямой анализ порошковых проб (без химической подготовки), несмотря на небольшую навеску, обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Рассмотренные собственные и литературные данные позволяют предположить, что полученный разброс данных обусловлен в значительной степени сложностью химической подготовки образцов с низкими содержаниями и отчасти - природной дисперсией.

В качестве дополнения в табл. 6 приведены данные для образца SBC-1, полученные в рамках международного тестирования, и наши результаты для этого образца, а также результаты определения благородных металлов и серебра в образце TDB-1 (диабаз), который был использован для контроля правильности анализа.

ВЫВОДЫ

Предложена схема определения микроэлементного состава черных сланцев, включающая различные варианты химической подготовки проб к анализу и комплекс инструментальных методов определения следов элементов. Схема апробирована на примере анализа стандартных образцов состава черных сланцев СЧС-1А и СЛг-1А.

Полученные результаты демонстрируют эффективность предлагаемого комплекса определения 54 микроэлементов, в том числе пяти ЭПГ, Au и Ag. Определение ряда “трудных” элементов (Rh, Ru, Ir, Re, Se, Te, Sb) подтверждается согласованными данными, полученными независимыми аналитическими методами при использовании разных способов химической пробоподготовки.

Приведенные данные охарактеризованы метрологически, удовлетворительно согласуются с опубликованными данными и существенно их дополняют. Представленная детальная информация о составе стандартных образцов черных сланцев необходима, в частности, для реализации возможностей прямых аналитических методов: сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (СЭМ-РСМА, САЭС), а также аналитического контроля результатов, получаемых инструментальными методами анализа, использующих химическую пробоподготовку (ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП и др.).

Авторы выражают искреннюю признательность научному редактору В.П. Колотову и рецен-

зенту д. т. н. И.Е. Васильевой за обсуждение статьи и полезные рекомендации по ее подготовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М., Бухарова О.В., Тишин П.А. (2012) Усовершенствование схем химической пробоподготовки углеродистых пород с последующим анализом высокотоксичных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Вестник Томского государственного университета*. (359), 178-181.
- Валл Г.А., Бронникова Н.А. (2001) Исследование аналитической проблемы определения элементов платиновой группы в черных сланцах. *Аналитика и контроль*. 5(3), 245-252.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошеева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. (1994) О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород. *Геохимия*. (6), 814-823.
- Васильева И.Е. (2013) *Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред*. Иркутск.
- Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филиппенко Ю.А. (2010) Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т. *Аналитика и контроль*. 14(1), 245-252.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018а) Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. *Геология и геофизика*. 59(8), 1238-1253.
- Васильева И. Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. (2018б) Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений северо-востока России. *Журнал аналитической химии*. 73(6), 433-445.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. (2012) Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа. *Геохимия*. (9), 860-866.
- Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Razvozhzaeva E.A. (2012) Noble metals in the insoluble carbonaceous substance of black shales and ores: direct atomic emission data. *Geochem.Int.* 50(9), 771-776.
- Гаврилов А.М., Кряжев С.Г. (2008) Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог. *Разведка и охрана недр*. (8), 3-16.
- Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. 75(3), 195-208.
- Дистлер В.В., Юдовская М.А., Развозжаева Э.А., Мохов А.В., Трубкин Н.В., Митрофанов Г.М., Немецков В.К. (2003) Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог

- (Ленский золоторудный район, Россия). *ДАН* **393**(4), 524-527.
- Додина Д.А., Чернышов Н.М., Додина Т.С., Золоев К.К., Поляков Г.В. (2005) Новые нетрадиционные типы платиносодержащих месторождений. Результаты и направления работ по программе “Платина России”. Платина России. Т. VI (Под ред. Додина Д.А., Чернышова Н.М.) М.: ООО “Геоинформмарк”. 245-310.
- Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. (2020) Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов. *Геохимия*. **65**(4), 328-342.
- Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. (2020) Au and PGE determination in geochemical materials; experience in applying spectrometric techniques. *Geochem. Int.* **58**(4), 377-390.
- Кубракова И.В., Никулин А.В., Кошеева И.Я., Тютюнник О.А. (2012) Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах. *Химия в интересах устойчивого развития*. (6), 645-656.
- Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. (2012) Новый комбинированный метод ЭТААС определения следов платины, палладия и золота в природных объектах. *Журн. аналитической химии*. **67**(6), 589-594.
- Ненахов В.М., Золотарева Г.С., Дубков А.А. (2021) Черные сланцы сухоложского типа и их благороднометалльный потенциал: современное состояние изученности, технологические реалии и перспективы. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. (1), 53-64.
- Петров Л.Л. (1999) Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе разработки и применения многоэлементных стандартных образцов состава. Дис., д. х. н. Иркутск. Институт геохимии им. А.П. Виноградова. 517 с.
- Подгаецкий А.В., Черепанов А.А. (2014) Комплексный анализ черносланцевых пород Дальнего Востока как перспективного благороднометалльного сырья. *Руды и металлы*. (2), 65-74.
- Проценко В.Ф. (2012) Минералогия черносланцевых толщ. Ташкент: ГП “Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов”, 264 с.
- Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Цыханский В.Д., Васильева И.Е., Прокопчук С.И. (2002) Платина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог. *Геология и геофизика*. **43**(3), 286-296.
- Садагов Ю.М., Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Садагов А.Ю. (2022) Учет матричных эффектов при спектрометрическом определении следов элементов с использованием метода одной стандартной добавки. *Журн. аналитической химии*. **77**(6), 563-568.
- Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. (2020) Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-x8 и Ln-resin методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Журн. аналитической химии*. **75**(6), 527-536.
- Черепанов А.А., Бердников Н.В., Гайдашев В.В. (2015) Влияние различных методов пробоподготовки на результаты анализа содержаний благородных металлов в углеродистых породах Буреинского массива (Дальний Восток России). *Тихоокеанская геология*. **34**(4), 79-85.
- Distler V.V., Yudovskaya M.A., Mitrofanov G.L., Prokof'ev V.Yu., Lishnevskii E.N. (2004) Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit. *Ore Geol. Rev.* **24**(1-2), 7-44.
- Henrique-Pinto R., Barnes S.-J., Savard D.D., Mehdi S. (2017) Quantification of Metals and Semimetals in Carbon-Rich Rocks: A New Sequential Protocol Including Extraction from Humic Substances. *Geostand. Geoanalytical Res.* **41**(1), 41-62.
- Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. (2002) Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta*. **58**, 595-603.
- Li C.S., Chai C.F., Li X. and Mao X. (1998) Determination of platinum group elements and gold in two Russian candidate reference materials SCHS-1 and SLg-1 by ICP-MS after fire assay preconcentration. *Geostandards Newsletter*. (22), 195-197.
- Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. (2000) Some observations on the Determination of Gold and the Platinum-Group Elements in Black Shales. *Geostand. Geoanalytical Res.* **24**(2), 227-240.
- Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.Ia., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibantov V.A. (2004) Multi Element Reference Samples of Black Shale. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**(1), 89-102.
- Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. (2011) GeoPT28 – An International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report in round 28 (Shale, SBC-1)/January 2011. http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT28_Final_report.pdf