

Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе

***В.В. Татаринов^{1, 2}, А.Л. Финкельштейн^{1, 2}, Р.Г. Кравцова¹, Л.А. Павлова¹**

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1А

²Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003 г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

*Адрес для переписки: Татаринов Василий Вадимович, E-mail: tatarinov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 9 июня 2017 г., после доработки – 27 июля 2017 г.

Предложен способ оценки основного состава микровключений самородного золота (Au, Ag) в сульфидных минералах, размеры которых сопоставимы или меньше области генерации рентгеновского излучения при электронно-зондовом микроанализе. Способ основан на экстраполяции линейного тренда зависимости содержания (или интенсивности рентгеновского излучения) элемента включения в сравнении с содержанием (или интенсивностью излучения) элементов окружающей матрицы сульфидного минерала. Измерения проводили на электронно-зондовом микроанализаторе JXA 8200 (JEOL, Япония). Обоснование способа выполнено с привлечением экспериментальных данных и расчетных зависимостей интенсивности рентгеновского излучения элементов, полученных с помощью моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло. Предложен простой двумерный вариант модели Монте-Карло для оценки зависимости интенсивности рентгеновского излучения, возбуждаемого электронами, от размера включений в однородной матрице. Модель была протестирована сравнением расчетных данных для фактора обратного рассеяния и фактора поглощения, применяемых для коррекции на матричные эффекты в программном обеспечении используемого нами электронно-зондового анализатора, для некоторых чистых элементов, составляющих сульфидные минералы, и некоторых сульфидных минералов. Экспериментальная проверка способа выполнена на образце минерала пирита с нанесенным слоем чистого золота. На примере изучения самородного золота в арсенипирите одного из золоторудных месторождений, показано, что предлагаемый способ позволяет оценивать содержание Au и Ag даже в его включениях, имеющих размер менее 1 мкм.

Ключевые слова: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, пробность золота, сульфидные минералы, Монте-Карло моделирование траекторий электронов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 208-215

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.006

Determination of the gold-containing micro particles composition in the sulfide mineral matrix using the electron probe microanalysis

***V.V. Tatarinov^{1, 2}, A.L. Finkelshtein^{1, 2}, R.G. Kravtsova¹, L.A. Pavlova¹**

¹Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky St, Irkutsk 664033, Russian Federation

²Irkutsk State University, 1, Karl Marx St, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Vasilii V. Tatarinov, E-mail: tatarinov@igc.irk.ru

Submitted 09 June 2017, received in revision form 27 July 2017

A special procedure was proposed to evaluate the gold content in gold-bearing particles found within the sulfide minerals. These particles' dimensions were comparable or less than the x-ray radiation area during the electron probe microanalysis (EPMA). The procedure was based on the extrapolation of the linear trend dependence of the inclusion element content (or intensity of X-ray) from the content (or intensity) of the surrounding matrix elements in the sulfide mineral. It was justified with the attracting experimental data and computed dependences of x-ray radiation intensity obtained by the modeling of trajectories of electrons in the substance using the Monte-Carlo method. A simple 2-D version of the Monte-Carlo modeling was employed to evaluate the dependence of intensity of x-ray radiation excited by the electrons from the particle size in a homogenous matrix. The model was grounded upon the formula for the law of the Bethe electron stopping power and the Rutherford formula for the angle of elastic scattering of electron in colliding with the atom. The impact parameter in the Rutherford formula was calibrated to ensure the agreement of computed backscattering factor of electrons with the referenced literature data by Duncumb and Reed. The model was tested by comparing the computed data for the adsorption factor the calculations by known Philibert's formula for some pure elements, composite sulfide minerals and some sulfides. The proposed procedure was tested with a synthetic sample of sulfide mineral of pyrite with plated pure gold. The measurements were performed by the electron probe microanalyzer JXA 8200 (JEOL, Japan). With the described above procedure it was feasible to evaluate the contents of gold and silver in the particles of gold-bearing inclusions with the dimensions less than 1 μm in arsenopyrite of the gold ore deposit.

Keywords: X-ray electron probe microanalysis, gold inclusions, sulphide minerals, Monte Carlo simulation of electron track.

Введение

Исследование уровней концентрирования и форм нахождения золота на месторождениях разных генетических типов является актуальной проблемой и в России, и за рубежом [1]. Золото в рудах находится, в основном, в самородной и рассеянной форме, часто в тесной связи с сульфидными минералами. Характеристика типоморфных особенностей самородного золота является главной задачей, с которой начинается изучение генезиса того или иного месторождения. Размерность золотосодержащих частиц и типы минералов, с которыми золото ассоциирует, влияют на выбор схемы обогащения руд [2, 3]. Внимание при изучении условий формирования золоторудных месторождений, уделяется проблеме микро- и тонкодисперсного золота в сульфидных минералах. Наиболее интересны в этом отношении арсенопирит (FeAsS) и пирит (FeS_2) – основные минералы-концентраторы этого элемента [4, 5].

Среди методов исследования сульфидных минералов, особое место занимает метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), который позволяет диагностировать эти минералы и приуроченные к ним золотосодержащие включения. Существующие в настоящее время методики РСМА и методы матричной коррекции, обзор которых приведён, например, в работах [6-7], позволяют уверенно определять содержания Au, Ag и других сопутствующих элементов в частицах размером больше размера области генерации рентгеновского излучения, как правило, более 3-5 мкм.

На некоторых золоторудных месторождениях, к которым относится месторождение Наталкинское, на материале которого были проведены наши исследования, часть самородного золота находится в виде микро- и тонкодисперсных включений [5]. При анализе микровключений золота, находящегося

в свободном состоянии в сростках с арсенопиритом и пиритом, часть электронов зонда, падающих на частицу, возбуждает элементы окружающей её матрицы, и это обстоятельство затрудняет достоверное определение состава микровключений.

Для оценки влияния состава матрицы на интенсивность аналитического сигнала при РСМА в 60-70-е годы прошлого столетия получило развитие моделирование траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло, позволяющее оценивать зависимость интенсивности рентгеновского излучения, как от состава, так и от размера микронных и субмикронных частиц. Обзор таких моделей приведен, например, в работах [8-10].

В задачи данной работы входила разработка модели возбуждения рентгеновского излучения в золотосодержащих включениях, размер которых меньше области генерации рентгеновского излучения, оценка на этой основе зависимости интенсивности аналитического сигнала от размера включений и поиск возможностей учёта влияния их размера с целью определения состава микровключений самородного золота в сульфидной матрице.

Моделирование траекторий электронов методом Монте-Карло для оценки влияния размера микровключений на интенсивность аналитического сигнала

В основу моделирования траекторий электронов в веществе при РСМА положена простая Монте-Карло модель, описанная в работе Лава, Кокса и Скотта [11], в которой траектория электронов разбивается на равные прямолинейные интервалы, на границах которых происходит изменение направления движения в результате упругого рассеяния. Потери энергии электронов (кэВ/мкм) вдоль траек-

тории описываются формулой Бете в приближении непрерывного торможения [10, 12]:

$$\frac{dE}{ds} = -78\,500 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln\left(\frac{11\,66 \cdot E}{J}\right), \quad (1)$$

где E – энергия электрона выражена в кэВ; s – длина пробега вдоль траектории в мкм; ρ – плотность вещества мишени (г/см^3); Z и A – атомный номер и атомная масса элемента вещества; J – средний потенциал ионизации атома. В дальнейших расчетах используется приближение Вильсона $J = 11.5 \cdot Z$ (эВ) [10, 12]. Рассеяние электронов на границе интервалов описывается формулой Резерфорда [10-12]:

$$\text{ctg}\left(\frac{\beta}{2}\right) = \frac{2p}{b}, \quad (2)$$

где β – угол рассеяния; p – прицельный параметр в Å (минимальное расстояние между прямой, совпадающей с направлением движения электрона до акта рассеяния, и рассеивающим ядром). Величина b (Å) рассчитывается из выражения $b = 1.44 \cdot 10^{-2} \cdot Z/E$, где энергия E выражена в кэВ. В работе [11] розыгрыш прицельного параметра осуществлялся по выражению $p = p_0 \sqrt{r}$, где r – случайное число, равномерно распределенное в интервале (0,1), p_0 – максимальный прицельный параметр (радиус поперечного сечения упругого рассеяния). Соответствующий угол рассеяния определяется из выражения (2) и азимутальный угол предполагается равновероятным в интервале (0, 2π). Пространственное распределение траекторий электронов в такой модели определяется только параметром p_0 . Авторы [11] откалибровали модель на соответствие расчетных и имеющихся к тому времени экспериментальных данных о коэффициентах обратного рассеяния электронов.

Мы рассмотрели возможности двумерного аналога трехмерной модели [11] для описания зависимости интенсивности рентгеновского излучения от размера микровключения в однородной матрице. В двумерной модели параметр p разыгрывается в интервале $(-p_0, +p_0)$:

$$p = -p_0 + 2 \cdot p_0 \cdot r \quad (3)$$

и соответствующий угол рассеяния рассчитывается из выражения (2). Траектория электрона разбивается на N равных интервалов $\Delta s = s_{\text{max}}/N$, где s_{max} – максимальный траекторный пробег, рассчитанный по формуле Бете (1). Координаты в каждой следующей точке траектории, соответствующей границе интервала, вычисляются по выражениям:

$$\begin{aligned} z_{i+1} &= z_i + \Delta s \cdot \cos(\beta_i + \beta_{i-1}), \\ y_{i+1} &= y_i + \Delta s \cdot \cos(\beta_i + \beta_{i-1}). \end{aligned} \quad (4)$$

Начальные координаты траектории $z_0 = 0$, $y_0 = 0$ и первое рассеяние происходит на границе в начале траектории, т.е. $\beta_{-1} = 0$, а угол β_0 рассчиты-

вается с помощью выражений (3) и, затем, (2) при энергии электронов E_0 соответствующей ускоряющему напряжению электронного пучка. Энергия электрона E_i в i -й точке траектории определяется выражением:

$$E_0^2 - E_i^2 = 78\,500 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \frac{Z}{A} \ln\left(\frac{11\,66 \cdot E_0}{J}\right) \cdot (i \cdot \Delta s), \quad (5)$$

которое следует из выражения (1) в приближении слабой зависимости логарифмического члена от энергии. Траектория электрона обрывается, если он покидает образец, т.е. если $z_i < 0$ или энергия электрона становится меньше энергии E_q ионизации q -уровня выбранного элемента.

Описанный алгоритм реализован в программном обеспечении MS Excel. Траектория электрона была поделена на 50 интервалов. Разыгрываются 2500 траекторий (размножены с помощью макросов в MS Excel) чтобы обеспечить погрешность счета для оценки фактора обратного рассеяния на уровне приблизительно 1 % отн.

Оптимальный параметр p_0 определяется таким образом, чтобы обеспечивать минимальное отклонение рассчитанного в результате моделирования фактора обратного рассеяния электронов $R(Z, U_q)$, где $U_q = E_0/E_q$, и фактора обратного рассеяния, рассчитанного по формулам Данкамба и Рида, которые включены в программное обеспечение используемого нами электронно-зондового микроанализатора JXA 8200 со ссылкой на работу [14]. Фактор поглощения $f(\chi)$ оценивается как отношение среднего значения сумм по узлам траектории электрона:

$$f(\chi) = \frac{\sum_i Q(U_i) \cdot \exp(-\chi \rho z_i)}{\sum_i Q(U_i)}, \quad Q(U_i) = \text{const} \cdot \frac{\ln(U_i)}{U_i}, \quad (6)$$

где $Q(U_i)$ – функция, определяющая зависимость поперечного сечения ионизации q -уровня атома от энергии электрона [11, 13], $U_i = E_i/E_q$; $\chi = (\mu/\rho) \cos \theta$; (μ/ρ) – массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии; θ – угол отбора излучения ($\theta = 40^\circ$ для микроанализатора JXA 8200).

На рис. 1 приведены расчетные траектории электронов в золоте для случая точечного зонда и для модели частицы золота квадратного сечения в матрице арсенопирита для зонда, имеющего определенный диаметр d .

В табл. 1 приведены результаты моделирования для случая определения Au ($E_q = 11.9$ кэВ) в некоторых матрицах чистых элементов и сульфидов при энергии электронов $E_0 = 20$ кэВ. Приведены оценки оптимального параметра p_0 ; оценки фактора обратного рассеяния, рассчитанного методом Монте-Карло, в сравнении с расчетами по данным [13]. После знака (\pm) приведено стандартное отклонение погрешности счета. Оценки среднего значения фактора обратного рассеяния отличаются от

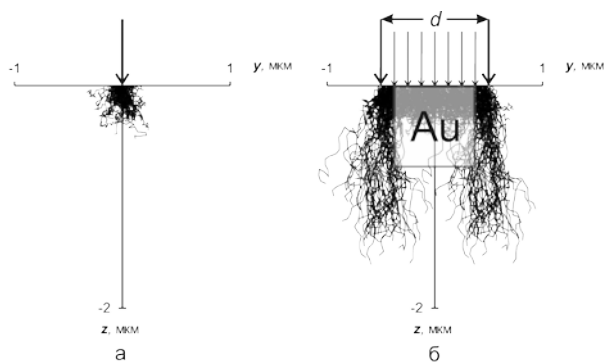


Рис. 1. Расчетные траектории электронов: (а) в золоте для точечного зонда; (б) в частице золота квадратного сечения, находящейся в матрице арсенопирита, для зонда диаметром d

Fig. 1. Calculated trajectories of electrons: (a) in gold for a point probe; (b) in a square-section gold particle located in the arsenopyrite matrix for a probe with a diameter d

данных Данкамба и Рида [13] на величину менее 1 %. В табл. 1 представлены также оценки фактора поглощения, рассчитанного методом Монте-Карло, в сравнении с расчетами по формуле Филибера с параметрами Гейнриха, приведенными в монографии [14]:

$$f(\chi) = \frac{1+h}{(1+\chi/\sigma) \cdot (1+h \cdot (1+\chi/\sigma))}; h = 1.2 \frac{A}{Z};$$

$$\sigma = \frac{4.5 \cdot 10^5}{E_0^{1.65} - E_q^{1.65}} \quad (7)$$

Рассчитанные методом Монте-Карло величины фактора поглощения систематически занижены на 0.7-1.5 % по сравнению с расчетами по формуле Филибера. Такой уровень расхождений сопоставим

с уровнем неопределенности метода ZAF-коррекции 0.4-1.5 %, включающего поправку по Филиберу, в случае преобладающего влияния эффекта атомного номера или эффекта поглощения при определении порообразующих элементов [15] и меньше оценок величины погрешности нескольких методов коррекции на матричные эффекты 1.6-2.5 %, приведенных в обзорной работе [7].

Аппаратура и условия измерения

Измерения выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 Superprobe (JEOL, Япония), который оснащен пятью кристалл-дифракционными спектрометрами. Угол отбора излучения равен 40° . Для определения интересующих нас элементов использовали 5 каналов, оснащенных кристаллами монохроматорами LiF(200) для измерения интенсивности аналитических линий $FeK\alpha$ и $AuL\alpha$, каналы с монохроматором PET для измерения линий $SK\alpha$, $AgL\alpha$, а также канал с монохроматором TAP для измерения линии $AsL\alpha$. Каналы снабжены отпаянными ксеноновыми или проточными аргон-метановыми счетчиками. Фон измеряли с обеих сторон от пика. Время измерения на пике линии и фона составляло 5-30 с. Измерения выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 20 нА. К сожалению, не удалось получить удовлетворительные результаты при напряжении 10 кВ и использовании в качестве аналитической $AuM\alpha$ -линии. При 10 кВ повышается локальность анализа, но напряжения недостаточно для хорошего возбуждения $FeK\alpha$ -линии, а переход на $FeL\alpha$ -линию привносит дополнительные ограничения, связанные с выбором каналов и неопределенностями коррекции на матричные эффекты для длинноволнового излучения (энергия менее 1 кэВ).

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных методом Монте-Карло значений фактора обратного рассеяния и фактора поглощения с другими данными

Table 1

Comparison of the backscatter factor and the absorption factor calculated with the Monte Carlo method with other data

Компонент	S_{\max} , МММ	ρ_0	Фактор обратного рассеяния, R			Фактор поглощения, $f(\chi)$		
			D&R	Расчет, Монте-Карло	ΔR	$f(\chi)_{\text{Phil}}$	Расчет, Монте-Карло	$\Delta f(\chi)$
Железо	1.90	0.159	0.881	0.882 ± 0.005	0.001	0.947	0.940 ± 0.004	0.007
Медь	1.75	0.185	0.884	0.889 ± 0.012	0.005	0.935	0.922 ± 0.005	0.013
Серебро	1.82	0.155	0.744	0.752 ± 0.013	0.008	0.964	0.965 ± 0.002	0.001
Золото 1000 ‰	1.29	0.298	0.787	0.788 ± 0.008	0.001	0.965	0.950 ± 0.003	0.015
Золото 750 ‰ (75 % мас. Au, 25 % мас. Ag)	1.47	0.277	0.807	0.809 ± 0.007	0.002	0.964	0.950 ± 0.004	0.014
Пирит	2.71	0.247	0.945	0.947 ± 0.006	0.002	0.957	0.950 ± 0.002	0.007
Арсенопирит	2.32	0.244	0.921	0.923 ± 0.011	0.002	0.969	0.962 ± 0.002	0.007
Халькопирит	3.40	0.236	0.935	0.930 ± 0.015	0.005	0.949	0.939 ± 0.002	0.010

Примечание: В столбце D&R приведены данные Данкамба и Рида [13], в столбце $f(\chi)_{\text{Phil}}$ – расчеты по формулам (7), ρ_0 – максимальный прицельный параметр рассеяния, s_{\max} – максимальная длина свободного пробега, рассчитанная по формуле (1).

Образцы для исследования готовили в виде шашек из эпоксидной смолы диаметром 18 мм и высотой 10 мм с вмонтированными минеральными частицами. Полированную поверхность шашки покрывали проводящим углеродным покрытием на напылительной установке QR150R ES (Quarum Technologies Ltd., Великобритания). Толщина покрытия < 200 нм.

В качестве образцов сравнения использовали природные сульфидные минералы – пирит и арсенопирит известного состава, образец чистого золота и образец сплава 75 % мас. Au и 25 % мас. Ag, имеющиеся в коллекции лаборатории. Для коррекции на матричные эффекты использовали метод ZAF, имеющийся в фирменном программном обеспечении.

Относительное стандартное отклонение, характеризующее повторяемость измерений интенсивности аналитического сигнала в разных точках анализа, для линии AuL α и AgL α на массивном образце золота 750 ‰ составило 0.94 % и 0.65 % соответственно; для линий SK α , FeK α и AsL α на массивном образце арсенопирита 0.80 %, 0.82 % и 1.60% соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для оценки диаметра электронного зонда на поверхности образца сравнили изображения включения частицы золота в арсенопирите, полученные в обратнорассеянных электронах и рентгеновских лучах AuL α -линии (рис. 2). Разница в ширине контуров микровключения золота на этих изображениях позволяет эмпирически определить величину области генерации рентгеновского излучения золота в данной матрице. Разница между эмпирически определённой областью генерации рентгеновского излучения и областью генерации для точечного зонда, рассчитанной с помощью модели Монте-Карло (рис. 1, а), позволяет судить о диаметре электронного зонда. Определенный таким образом диаметр зонда для интервалов, помеченных на рис. 2, приблизительно равен 0.7 мкм. Однако область неопределенности диаметра зонда, найденная таким образом для различных участков микровключения, составляет 0.7-1.5 мкм. Полученное значение несколько больше предельного диаметра зонда, равного приблизительно 0.5 мкм, по оценке работы [14] для вольфрамового катода при ускоряющем напряжении 20 кВ.

На рис. 3 приведены рассчитанные методом Монте-Карло зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения AuL α - и FeK α -линии от размера включения золота в матрице минерала арсенопирита при двух значениях диаметра зонда 1 мкм и 1.5 мкм. Интенсивности на рисунке нормированы на интенсивность «массивного» образца золота размером более 2 мкм для AuL α -линии и «массивного» образца пирита для FeK α -линии. Точки на рисунке соответствуют результатам

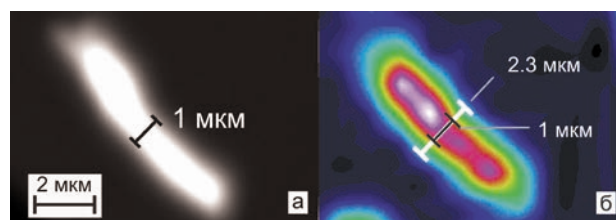


Рис. 2. Фрагменты изображения включения золота в арсенопирите в обратнорассеянных электронах (а) и рентгеновских лучах AuL α -линии (б). Градации цвета от белого до голубого соответствуют интенсивности излучения от максимальной до минимальной

Fig. 2. Fragments of the image of gold inclusion in arsenopyrite in backscattered electrons (a) and AuL α x-rays (б). Gradations of color from white to blue correspond to the intensity of radiation from the maximum to the minimum

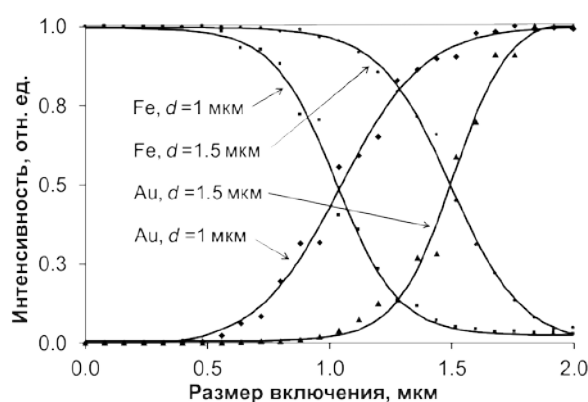


Рис. 3. Расчетные зависимости интенсивности рентгеновского излучения AuL α - и FeK α -линии от размера включения золота в арсенопирите при двух значениях диаметра зонда 1 мкм и 1.5 мкм

Fig. 3. Calculated dependences of X-ray intensity of AuL α and FeK α lines on the size of gold inclusion in arsenopyrite at two probe diameters of 1 μm and 1.5 μm respectively

расчетов. Сплошные линии – аппроксимации гладкой кривой функции гиперболического тангенса. Из рисунка видно, что величины интенсивности излучения элемента включения или элемента матрицы существенно различаются при разных диаметрах зонда в области размеров включения, соответствующей области точек перегиба кривых. Это означает, что неопределенность позиционирования зонда может приводить к кратному изменению интенсивности излучения, что и наблюдается на практике.

Поскольку очевидно, что интенсивность излучения элемента включения увеличивается с ростом размера включения, а интенсивность излучения элемента матрицы уменьшается, были построены линейные тренды, аппроксимирующие зависимость интенсивности излучения элемента включения и элемента матрицы. На рис. 4 приведены линейные тренды для случая описанных модельных расчетов, соответствующих приведенным на рис. 3 данным. Несмотря на различие в величинах

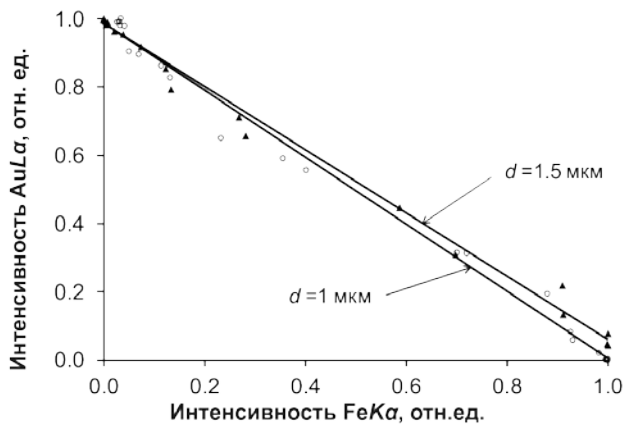


Рис. 4. Расчетные относительные интенсивности излучения элемента включения (Au) в сравнении с интенсивностью излучения элемента матрицы (Fe) для зонда диаметром 1 и 1.5 мкм. Коэффициент корреляции для обоих трендов составляет 0.99

Fig. 4. Calculated relative x-ray intensities of the inclusion element (Au) in comparison with x-ray intensity of the matrix element (Fe) for probes with a diameter of 1 and 1.5 μm respectively. The correlation coefficient for both trends is 0.99

нах интенсивностей излучения элемента включения и матрицы при разных диаметрах зонда (рис. 3), линейные тренды на рис. 4 близки и практически сходятся при содержании элемента матрицы вблизи нуля. Таким образом, можно выполнить оценку содержания элемента включения с помощью экстраполяции построенного линейного тренда в область, где содержание элемента матрицы стремится к нулю.

Для проверки предположения был приготовлен образец минерала пирита с нанесенным на него слоем чистого золота. Слой золота толщиной приблизительно 1 мкм был получен напылением в вакууме на полированную поверхность пирита. Затем образец был разрезан перпендикулярно плоскости напыления, и запакован в эпоксидную шашку. Фрагмент изображения среза в обратнорассеянных электронах приведен на рис. 5. В табл. 2 приведены результаты определения со-

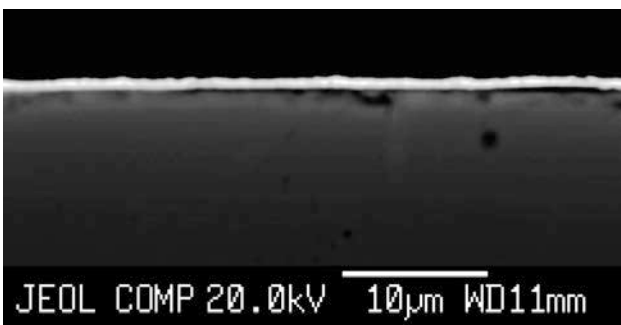


Рис. 5. Фрагмент изображения в обратно-рассеянных электронах среза слоя золота, нанесенного на поверхность пирита

Fig. 5. Fragment of the backscattered electrons image of the gold layer cut deposited on the pyrite surface

Таблица 2

Результаты определения содержания элементов в срезе образца чистого золота, нанесенного на поверхность пирита

Table 2

Results of determining the content of elements in a section of a pure gold sample deposited on the pyrite surface

№	Au	S	Fe	Сумма
1	0.1	55.4	48.7	104.2
2	0.1	55.1	48.8	104.0
3	0.0	55.3	48.5	103.8
4	0.1	55.2	48.4	103.7
5	72.1	16.0	14.1	102.2
6	14.2	46.9	41.1	102.2
7	74.7	14.3	12.7	101.7
8	73.4	15.4	12.9	101.7
9	0.0	54.3	46.8	101.1
10	67.9	17.7	15.3	100.9
11	0.1	54.0	46.4	100.5
12	66.4	17.4	15.8	99.6
13	41.5	31.4	25.0	97.8
14	24.3	39.1	33.9	97.4

держаний элементов в нескольких точках в золоте, ближе к границе с пиритом и в пирите вблизи границы. Максимальное обнаруженное содержание золота 74.7 % мас., что значительно меньше его содержания в чистом золоте.

На рис. 6 приведены линейные тренды зависимости содержания золота в сравнении с содержанием серы и железа (элементов матрицы), построенные по данным табл. 2. Как видно из рис. 6, экстраполяция с помощью уравнений обоих трен-

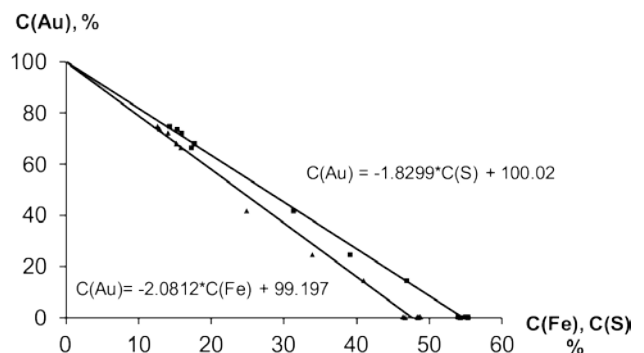


Рис. 6. Тренды содержаний золота в сравнении с содержаниями железа и серы, полученных при измерении состава торцевой части слоя золота, нанесенного на пирит. Коэффициент корреляции для обоих трендов составляет 0.99

Fig. 6. Trends of the gold content in comparison with the contents of iron and sulfur obtained by measuring the composition of the end part of the gold layer deposited on the pyrite. The correlation coefficient for both trends is 0.99

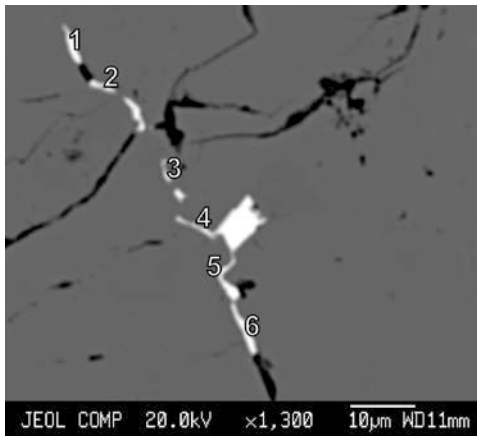


Рис. 7. Изображение в обратно-рассеянных электронах золотосодержащих включений в трещинах арсенопирита

Fig. 7. The backscattered electrons image of gold-containing inclusions in the cracks of arsenopyrite

дов в область нулевых содержаний элементов матрицы (Fe и S) приводит к правильной оценке содержания золота в интервале 99.2-100 % мас.

Пример изображения в обратно рассеянных электронах золотосодержащих включений в трещинах арсенопирита Наталкинского месторождения приведен на рис. 7. Поперечный размер нитевидных включений почти всюду около 1 мкм и менее. На рис. 8 приведены тренды для оценки содержания золота и серебра, построенные по результатам определений этих элементов и элементов арсенопирита Fe, As, S в 6 выбранных точках вдоль трещины. Максимальные обнаруживаемые содержания Au и Ag в точках определения составили 60.6 и 25.5 % мас. Оценки содержания при определении с помощью экстраполяции линий тренда, представленных на рис. 8, лежат в интервалах для Au 73.8-76.3 % мас. и для Ag 27.3-28.9 % мас. Результаты определения Au и Ag в крупной золотосодержащей частице размером более 5 мкм (рис. 7) составили 72.1 и 26.9 % мас. Проанализированный подобным образом ряд микровключений в других образцах арсенопирита этого

же месторождения дали близкую оценку содержания в диапазоне Au 73-76 % мас. и Ag 26-27 % мас. С достаточной степенью уверенности можно утверждать, что экстраполяция с помощью линий тренда приводит к правильной оценке содержания Au и Ag в золотосодержащих включениях в матрице арсенопирита.

Выводы

Предложен способ оценки содержания золота во включениях сульфидных минералов, размеры которых сопоставимы или меньше области генерации рентгеновского излучения при РСМА. Способ основан на экстраполяции линейного тренда зависимости интенсивности рентгеновского излучения элемента включения и интенсивности излучения элемента матрицы. Обоснование способа выполнено по расчетным зависимостям интенсивностей рентгеновского излучения от размера включений золота в сульфидной матрице с помощью моделирования траекторий электронов в веществе методом Монте-Карло. Предложен упрощенный двумерный вариант модели Монте-Карло, в которой параметр, определяющий угол упругого рассеяния электрона, откалиброван для обеспечения согласия рассчитанного фактора обратного рассеяния с данными Данкамба и Рида. Проверка способа на образце пирита с нанесенным слоем чистого золота показала, что тренды, построенные по измеренным содержаниям, находятся в согласии с расчетными данными. Предлагаемый способ позволил оценить содержание золота и серебра во включениях размером менее 1 мкм в арсенопирите месторождения Наталкинское.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00095.

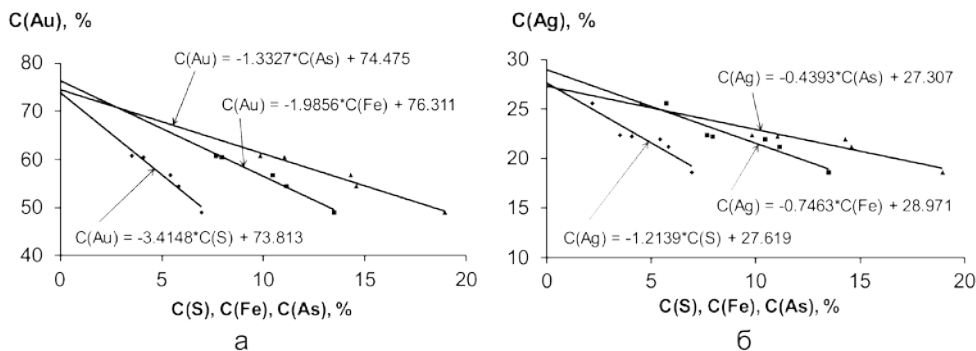


Рис. 8. Тренды содержания Au (а) и Ag (б) в сравнении с содержаниями S, Fe и As в золотосодержащих включениях в арсенопирите. Коэффициенты корреляции для трендов от 0.94 и более

Fig. 8. Trends of the content of Au (a) and Ag (б) in comparison with the contents of S, Fe and As in gold-containing inclusions in arsenopyrite. Correlation coefficients for trends range from 0.94 and more

Acknowledgement

The research was performed using the equipment of the joint use Isotope-Geochemical Research Center of IGC SB RAS center, and supported by The Russian Foundation for the Fundamental Research (projects № 17-05-00095).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВК-НИИ ДВО РАН, 2002. 250 с.
2. Петровская Н.В. Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука, 1973. 347 с.
3. Boyle R. W. The geochemistry of gold and its deposits. Ottawa: Geological Survey of Canada Bulletin 280. 1979. 584 p.
4. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / В.Л. Таусон [и др.] // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 2. С. 350-369.
5. Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Геохимия. 2015. № 11. С. 991-999.
6. Лаврентьев Ю. Г. Новые тенденции в рентгено-спектральном микроанализе минералов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 8. С. 4-10.
7. Лаврентьев Ю. Г., Королюк В. Н., Усова Л. В. Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе: аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 678-696.
8. Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy. Washington, D.C.: US Dept. of Commerce. NBS report 460. 1976. 164 p.
9. Афонин В.П., Лебедь В.И. Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном микроанализе. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. 110 с.
10. Количественный электронно-зондовый микроанализ: Перевод с англ. / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир, 1986. 352 с.
11. Love G., Cox M. G. C., Scott V. D. A simple Monte Carlo method for simulating electron-solid interactions and its application to electron probe microanalysis // Journal of Physics D: Applied Physics. 1977. V. 10, № 1. P. 7-23.
12. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: пер. с англ. / под ред. И. Б. Боровского М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1973. 311 с.
13. Duncumb P., Reed S. J. B. NBS Special Publication 298 // Washington, DC: National Bureau of Standards, 1968. P. 133.
14. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
15. О точности электронно-зондового анализа породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 / В.Н. Королюк [и др.] // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 3. С. 221-225.

REFERENCES

1. Goncharov V.I., Voroshin S.V., Sidorov V.A. *Natalkinskoe zolotorudnoe mestorozhdenie* [Natalka Gold Deposit]. Magadan, Russia: NEISRI FEB RAS, 2002. 250 p. (in Russian).
2. Petrovskaia N.V. *Samородное золото. Obshchaia kharakteristika, tipomorfizm, voprosy genezisa* [Free gold. General characteristics, typomorphism, genesis questions.]. Moscow: Science Publ., 1973. 347 p. (in Russian).
3. Boyle R. W. *The geochemistry of gold and its deposits*. Ottawa: Geological Survey of Canada Bulletin 280. 1979. 584 p.
4. Tauson V.L., Kravtsova R.G., Smagunov N.V., Spiridonov A.M., Grebenshchikova V.I., Budyak A.E. [Structurally and superficially bound gold in pyrite from deposits of different genetic types]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2014, vol. 55, no. 3, pp. 273–289 (in Russian). doi: 10.1016/j.rgg.2014.01.011.
5. Kravtsova R. G., Tauson V. L., and Nikitenko E. M. [Modes of Au, Pt, and Pd Occurrence in Arsenopyrite from the Natalkinskoe Deposit, NE Russia]. *Geokhimiia* [Geochemistry International], 2015, vol. 53, no. 11, pp. 964-972 (in Russian). doi: 10.1134/S0016702915090037.
6. Lavrent'ev Yu. G. [New Trends in X-Ray Microanalysis of Minerals (Review)] *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2009, vol. 75, no. 8, pp. 4-10. (in Russian). doi: 10.1134/S0020168510150021.
7. Lavrent'ev Yu. G., Korolyuk V. N., and Usova L. V. [Second Generation of Correction Methods in Electron Probe X-Ray Microanalysis: Approximation Models for Emission Depth Distribution Functions]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2004, vol. 59, no. 7, pp. 600–616 (in Russian). doi: 10.1023/B:JANC.0000035269.96076.d2.
8. *Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy*. Washington, D.C.: US Dept. of Commerce. NBS report 460. 1976. 164 p.
9. Afonin V.P., Lebed' V.I. *Metod Monte-Karlo v rentgenospektral'nom mikroanalize* [The Monte Carlo method in x-ray spectral microanalysis]. Novosibirsk: Science Publ., 1989. 110 p. (in Russian).
10. Scott V.D. and Love G. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*. Ellis Horwood Ltd., Chichester (England), 1983, 345 p. (Russ. ed: Scott V.D., Love G. *Kolichestvennyi elektronno-zondovyi mikroanaliz*. Moscow, Mir Publ., 1986. 352 p.)
11. Love G., Cox M. G. C., Scott V. D. A simple Monte Carlo method for simulating electron-solid interactions and its application to electron probe microanalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1977, vol. 10, no. 1. pp. 7-23. Available at: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/10/1/002> (accessed 7 June 2017).
12. Borovskii I.B., eds. *Fizicheskie osnovy rentgenospektral'nogo lokal'nogo analiza* [Physical basis of X-ray spectral local analysis]. Moscow, Science Publ., 1973. 311 p. (in Russian).
13. Duncumb P., Reed S.J.B. *NBS Special Publication 298*. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1968. P. 133.
14. Reed S.J.B. *Electron probe analysis*. New York: Cambridge University Press, 1975. 400 p.
15. Korolyuk V.N., Lavrent'ev Yu.G., Usova L.V., Nigmatulina E.N. [JXA-8100 microanalyzer: accuracy of analysis of rock-forming minerals]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2008, vol. 49, no. 3, pp. 165-168 (in Russian). doi: 10.1023/B:JANC.0000035269.96076.d2.