

Научная статья

УДК 543.427.34

doi: 10.17223/24135542/37/8

Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа

**Александр Владимирович Николаев¹,
Александр Львович Финкельштейн², Ольга Юрьевна Белозерова³,
Алексей Сергеевич Мехоношин⁴**

¹ АО «Иргиредмет», Иркутск, Россия

^{1, 2, 3, 4} Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, Россия

¹ odinszova@Yandex.ru

² finkel@igc.irk.ru

³ obel@igc.irk.ru

⁴ mekhonos@igc.irk.ru

Аннотация. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является основным методом определения состава минеральных фаз микронных размеров, содержащих палладий, в рудах и рудопроявлениях. В работе проведено исследование факторов, влияющих на правильность определения при РСМА состава микронных включений минеральных палладиевых фаз (майченерита (PdTeBi), фрудита (PdBi₂) и некоторых других) в матрицах халькопирита, пентландита. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3 LMN (TESCAN) с энергодисперсионным спектрометром и на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 (JEOL) с кристалл-дифракционными спектрометрами. Были выполнены оценки возможности уменьшения размера области локального анализа при уменьшении ускоряющего напряжения до 15 и 10 кВ по сравнению с рекомендуемым производителем MIRA 3 (TESCAN) 20 кВ. Внимание уделено оценке области генерации характеристического рентгеновского излучения Pd, размеры которой позволяют применять апробированные методы коррекции аналитического сигнала, разработанные для «массивных» объектов. Показано, что минеральные частицы палладиевых фаз можно считать «массивными», если их размеры составляют более 5,2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, 3,2 мкм при 15 кВ, 2,6 мкм при 10 кВ. Оценка эффекта флуоресценции элементов Fe, Ni, Cu, содержащихся также в окружающей частицу сульфидной матрице, показала, что присутствие аналитического сигнала этих элементов не означает их присутствия в виде примеси в частицах даже в случае, если их размеры больше упомянутых размеров «массивных» частиц. Сравнение определений по линиям K- и L-серий характеристического излучения элементов Fe, Ni, Cu позволяет судить о содержании этих элементов в виде примеси в палладиевой фазе. Для оценки неопределенности состава микронных включений палладиевых фаз были сопоставлены результаты определения на СЭМ MIRA 3 и микроанализаторе JXA 8200. Эти приборы используют различные методы реги-

страции рентгеновского излучения и коррекции аналитического сигнала. Неопределенность содержаний составляет 1,2–1,8 мас. % при уровне содержания Pd ≈ 20 мас. %, Bi ≈ 80 мас. %, Te ≈ 30 мас. %, Оценки неопределенности практически не зависели от ускоряющего напряжения для СЭМ MIRA 3 (10, 15 или 20 кВ).

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, минеральные фазы палладия, микровключения

Благодарности: Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле». Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН.

Для цитирования: Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 111–128. doi: 10.17223/24135542/37/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/8

Features of determining the composition of micro-sized palladium minerals using electron probe X-ray microanalysis

**Alexander V. Nikolaev¹, Alexander L. Finkelshtein²,
Olga U. Belozerova³, Alexey S. Mekhonoshin⁴**

¹ *Irgiredmet JSC, Irkutsk, Russia*

^{1, 2, 3, 4} *Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*

¹ *odinszova@Yandex.ru*

² *finkel@igc.irk.ru*

³ *obel@igc.irk.ru*

⁴ *mekhonos@igc.irk.ru*

Abstract. Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) is the main method for determining the composition of micron-sized mineral phases containing palladium in ores and ore occurrences. This work is devoted to the study of factors influencing the correct determination of the composition of inclusions of mineral palladium phases (michenerite (PdTeBi), frudite (PdBi₂) and some others) in chalcopyrite and pentlandite matrices. The measurements were made with the use of a MIRA 3 LMH (Tescan) scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive spectrometer and a JXA-8200 (JEOL) microanalyzer equipped with wavelength-dispersive spectrometers. Estimates were made of the possibility of reducing the size of the local analysis region by reducing the accelerating voltage to 15 and 10 kV, compared to the manufacturer's recommended MIRA 3 (TESCAN) of 20 kV. It has been shown that mineral particles of palladium phases can be considered as a “massive” if their sizes are more than 5.2 μm at an accelerating voltage of 20 kV; 3.2 μm at 15 kV; 2.6 μm at 10 kV. Assessments have been obtained for the generation region of characteristic X-ray Pd, the dimensions of which allow the use of proven analytical signal correction methods developed for “massive”

objects. An assessment of the fluorescence effect of the elements Fe, Ni, Cu, also contained in the sulfide matrix surrounding the particle, showed that the presence of an analytical signal of these elements does not mean their presence as an impurity in the particles, even if their sizes are larger than the mentioned sizes of “massive” particles. Comparison of the results of determining the elements Fe, Ni, Cu using X-ray lines of the K- and L-series allows us to conclude about the content of these elements in the form of impurities in the palladium phase. To assess the uncertainty in the composition of micron inclusions of palladium phases, the results of determination with a MIRA 3 SEM and with a JXA 8200 microanalyzer were compared. These instruments use different methods for measuring X-ray radiation and methods correction of the analytical signal. The uncertainty of contents is 1.2-1.8%, wt. at a content level of Pd \approx 20%, Bi \approx 80%, Te \approx 30%, wt. The uncertainty estimates were almost independent of the accelerating voltage for the MIRA 3 SEM (10, 15 or 20 kV).

Keywords: scanning electron microscopy, electron probe X-ray spectral microanalysis, mineral phases of palladium, microinclusions

Acknowledgments: The study was carried out as part of the state assignment for project No. 0284-2021-0005 “Development of methods for studying the chemical composition and structural state of natural and technogenic environments in the Earth sciences.” The measurements were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of “Isotope-Geochemical Research” of the Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Nikolaev, A.V., Finkelshtein, A.L., Belozerova, O.U., Mekhono-shin, A.S. Features of determining the composition of micro-sized palladium minerals using electron probe X-ray microanalysis. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 111–128. doi: 10.17223/24135542/37/8

Введение

Оценка состава минеральных включений микронных размеров, содержащих палладий и другие элементы платиновой группы (ЭПГ), в рудах и рудопроявлениях является необходимым этапом выявления закономерностей проявления повышенных содержаний палладия и других ценных минеральных компонентов в рудных телах [1–3]. Для определения состава фаз микронных размеров широко используются метод сканирующей электронной микроскопии в сочетании с полупроводниковым детектором рентгеновского излучения (СЭМ ЭД) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ с кристалл-дифракционными каналами регистрации рентгеновского спектра (РСМА) [4, 5]. Преимущества и ограничения методов СЭМ ЭД и РСМА подробно рассмотрены в работе [6]. При определении методами РСМА или СЭМ ЭД состава включений, размер которых сопоставим с областью генерации анализируемого рентгеновского излучения (1–5 мкм в зависимости от условий возбуждения), аналитический сигнал содержит сигналы элементов включения и элементов окружающей сульфидной или силикатной матрицы. Это приводит к трудностям идентификации принадлежности примесей элементов исследуемой микрофазе или окружающей матрице. Размеры области генерации рентгеновского излучения зависят

от таких параметров, как ускоряющее напряжение, размер фокусируемого электронного пучка, средний атомный номер облучаемой области поверхности. В литературе для уменьшения размера области локального анализа рекомендуют работу при пониженном ускоряющем напряжении электронного пучка (например, 5 кВ [7, 8]), меньшем рекомендуемого производителями оборудования (15–25 кВ). Уменьшение ускоряющего напряжения требует перенастройки программного обеспечения количественного анализа.

В работе [9] предложен способ оценки содержания в частицах, имеющих размер, сопоставимый или меньший области генерации рентгеновского излучения, основанный на корреляции содержания элемента в частице и содержания элементов окружающей матрицы, что позволяет оценить содержание серебра, золота во включении, когда оно не содержит элементы матрицы. Однако частицы минералов палладия часто содержат элементы матрицы; например, Ni встречается в частицах палладиевых фаз и в окружающей матрице минерала пентландита [10–12].

Пожалуй, единственным способом оценки правильности в частицах микронных размеров остается близость суммы определяемых компонентов к 100% [13]. Такая оценка, однако, не может быть удовлетворительной, если не установлена принадлежность примесей частице или матрице. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные анализу палладиевых фаз, в геологической литературе, например [14–17], погрешность определения палладия во включениях остается неопределенной.

Настоящая работа посвящена оценке факторов, влияющих на определение содержания палладия и сопутствующих элементов в соединениях с висмутом, теллуrom, сурьмой во включениях микронных размеров в сульфидной окружающей матрице.

Объекты исследования

Объектами изучения являлись включения майченерита (PdTeBi), фрудита (PdBi_2) и некоторых других фаз палладия в матрицах сульфидных минералов, таких как халькопирит, пирротин, пентландит, а также в матрице диопсида (минерала группы пироксенов) в образцах горных пород мало-сульфидного горизонта месторождения Медек Йиско-Тагульской платинометальной провинции [18]. Препараты для изучения были изготовлены в виде аншлифов из образцов горной породы и отобраны с помощью оптического микроскопа.

Аппаратура и методы анализа

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изоотно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН – сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMN (TESCAN, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных (SE) и обратно рассеянных электронах (BSE) изучены поверхность, форма исследуемых включений, оценены их размеры и распределение в матрице сульфидных минералов.

Идентификация элементного состава включений и основной окружающей матрицы была проведена на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с беззотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания). Измерения выполнены при разных ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ и диаметре пучка 310, 180, 100 нм соответственно, поглощенном токе 4,4–4,6 нА. Анализ выполнен в ручном режиме набором спектров в точках с координатами в центральной области включений и матрицы рядом с включениями. Области анализа выбраны в режиме BSE. Анализ включений и основной матрицы проведен при увеличениях от $\times 1\ 690$ до $\times 18\ 130$.

Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec. Метод матричной коррекции системы микроанализа Aztec не документирован в описании программного обеспечения (из частной переписки следует, что в системе Aztec используется модификация метода ХРР).

Для расчета содержаний использованы заводская стандартизация и пользовательская стандартизация с использованием образцов сравнения из чистых металлов, сульфидных минералов известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий (СОП) в Институте геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Использовали следующие СОП: чистые металлы для элементов Pd, Te, Bi; пирит FeS₂ для Fe, S; халькопирит CuFeS₂ для Cu; сплав FeNiCo для Co, Ni. При ускоряющих напряжениях 15, 20 кВ для элементов Fe, S, Co, Ni, Cu в качестве аналитических использовали K α -линии, для Pd, Te – L α -линии, для Bi – M α -линию. При ускоряющем напряжении 10 кВ для определения Cu была использована CuL α -линия.

Количественный анализ состава включений был проведен на рентгено-спектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 с помощью волновых дисперсионных (кристалл-дифракционных) спектрометров (ВДС). Измерения выполнены при ускоряющих напряжениях 10 и 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. При ускоряющем напряжении 10 кВ регистрация интенсивностей аналитических L α -линий для элементов Fe, Co, Ni, Cu была выполнена с использованием кристалла-анализатора TAP, для Pd использован кристалл PETJ, для Te – кристалл LIFH. Для SK α - и BiM α -линий использовали кристалл PETJ. При ускоряющем напряжении 20 кВ регистрация интенсивностей аналитических K α -линий для элементов Fe, Co, Ni была выполнена с использованием кристалла-анализатора LIF, для CuK α -линии использовали кристалл LIFH, для SK α -линии – кристалл PETJ. Регистрация интенсивностей аналитических L α -линий Pd была выполнена с использованием кристалла-анализатора PETJ, для TeL α -линии – LIFH, BiM α -линию

регистровали с помощью кристалла PЕТJ. Экспозиция измерения на пике аналитической линии составляла 10 с, в позициях фона измерение составляло 5 с с обеих сторон от пика линии. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции в программном обеспечении количественного анализа микроанализатора Superprobe JXA-8200. В качестве образцов сравнения использовали упомянутые ранее СОП.

Результаты и обсуждение

Оценка размера области генерации анализируемого излучения.

На рис. 1 приведены изображение частицы PdSn в матрице халькопирита (см. рис. 1, б) и результаты измерения на СЭМ ЭД MIRA 3 интенсивности PdL α -линии вдоль трека, пересекающего границу частицы и матрицы CuFeS $_2$ (см. рис. 1, а) при ускоряющих напряжениях 20, 15 и 10 кВ. Результаты измерения интенсивности нормированы на максимальную интенсивность в частице.

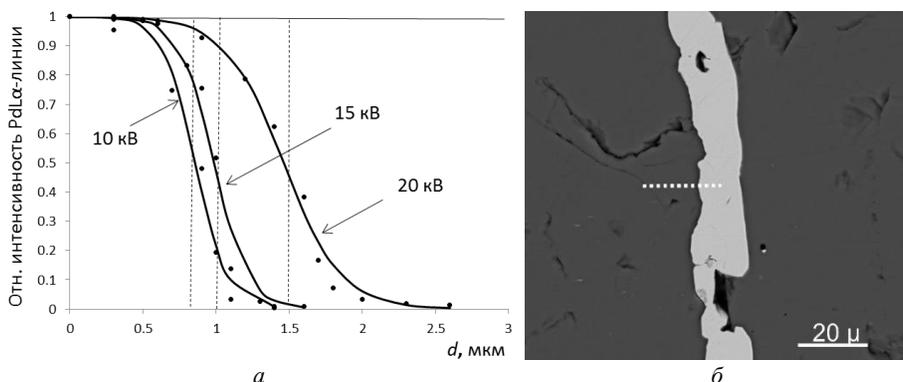


Рис. 1. Оценка области генерации рентгеновского излучения PdL α -линии: а – интенсивность линии PdL α в зависимости от удаленности фокуса пучка электронов от центра частицы; б – изображение в обратно рассеянных электронах частицы PdSn в матрице халькопирита

Пунктирные линии на рис. 1, а приблизительно соответствуют границе частицы для трех различных треков при различном напряжении. Точки соответствуют результатам измерения, сплошные кривые – аппроксимация гладкой функцией гиперболического синуса. Приведенные зависимости интенсивности от расстояния вдоль трека (d) позволяют оценить размер области генерации анализируемого рентгеновского излучения Pd. Линейный размер области генерации (D) соответствует расстоянию от точки с максимальной интенсивностью до точки с минимальной интенсивностью, близкой к нулю. Измеренные таким образом размеры области генерации представлены в табл. 1.

В табл. 1 приведены оценки области генерации в приближении точечного электронного зонда бесконечно малого размера, рассчитанные по формуле

Кастена [7] и по формуле, предложенной в работе [19] для чистого палладия. Атомный номер Pd(46) не слишком отличается от атомного номера Sn(52), также содержащегося во включении, и расчетные оценки области генерации для Pd и Sn отличаются менее чем на 10% отн. В таблице также приведены данные расчетов методом Монте-Карло по алгоритму, описанному в [19]. Расчеты выполнены для энергии электронов, превышающей критическую энергию возбуждения PdL α -линии 3,173 кэВ. Результаты расчетов методом Монте-Карло удовлетворительно согласуются с расчетами по формулам. В нижней строке таблицы приведен диаметр пучка при соответствующем ускоряющем напряжении на СЭМ MIRA 3. Суммарный расчетный размер области генерации с учетом диаметра пучка приближается к измеренному. Измеренный размер области генерации больше рассчитанного в приближении точечного зонда, в особенности при ускоряющем напряжении 10 кВ. Заводские настройки СЭМ MIRA 3 предполагают работу при напряжении 20 кВ, обеспечивающем лучшие условия фокусировки электронного пучка. Это может служить объяснением увеличения различия между измеренной и расчетной областью генерации с уменьшением ускоряющего напряжения.

Таблица 1

Оценка размера области генерации PdL α -линии для частицы PdSn

Ускоряющее напряжение	20 кВ	15 кВ	10 кВ	Оценка погрешности
Измерения D , мкм	2,6	1,6	1,3	15%, отн.
Расчет, формула [19], мкм	1,9	1,2	0,6	
Расчет, М-К [19], мкм	2,2	1,3	0,7	5%, отн.
Расчет, формула [7], мкм	2,0	1,2	0,5	
Диаметр пучка, D_e , мкм	0,1	0,18	0,30	

Частицу можно считать «массивной», если ее размер превышает двукратный размер области генерации, и частицы такого размера обеспечивают лучшую точность определения состава, поскольку методы матричной коррекции разработаны в предположении «массивного» образца. Таким образом, надежными можно считать определения содержания Pd в частицах минералов, содержащих Pd, Sb, Te, размер которых составляет более 5,2 мкм при напряжении 20 кВ, более 3,2 мкм при 15 кВ и более 2,6 мкм при 10 кВ. Уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к ожидаемому, рассчитанному по приведенным в литературе формулам [7, 19] уменьшению размера области локального анализа. Для частиц размером менее упомянутого выше в спектре практически всегда будут присутствовать линии элементов матрицы, окружающей частицу, вследствие возбуждения электронами, не поглощенными в частице.

Флуоресцентное излучение

Флуоресцентное излучение элементов окружающей матрицы, которое возбуждается тормозным и характеристическим излучением, возникшим в частице [4, 5], будет присутствовать в спектре включения, размер которого

превышает размер области генерации. Так, например, при определении состава включения Pd_xSb_y в веществе матрицы минерала пентландита $(FeNi)_9S_8$ (рис. 2) тормозное излучение, возникающее в частице, будет возбуждать флуоресценцию элементов матрицы Fe, Ni и S. Длина свободного пробега рентгеновского фотона тормозного спектра с энергией 10 кэВ (соответствует половине величины ускоряющего напряжения 20 кВ) в веществе частицы и веществе матрицы пентландита составляет приблизительно 10–15 мкм, и это излучение будет испускаться частицей, возбуждать флуоресценцию элементов Ni, Fe и S и регистрироваться детектором. Это обстоятельство осложняет идентификацию принадлежности примесей данных элементов во включении или окружающей матрице. Доля флуоресцентного излучения, возбужденная тормозным излучением, по оценкам авторов [4, 5], составляет, например, 2–5% отн. для чистого Ni или Fe.

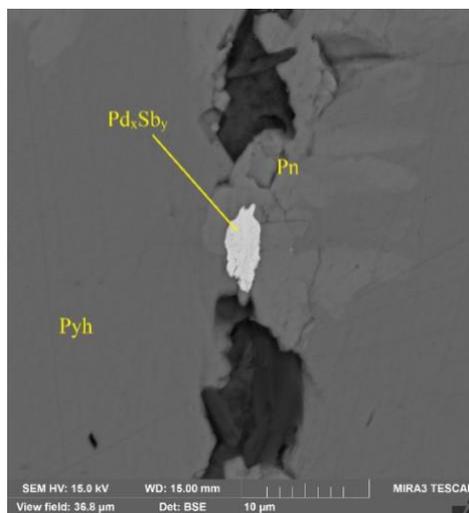


Рис. 2. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы, содержащей Pd и Sb (Pd_xSb_y) в матрице пентландита (Pn); Pyh – пирротин

В табл. 2 приведены результаты определения состава частицы Pd_xSb_y , размером приблизительно 9×5 мкм, окруженной матрицей пентландита, изображение которой приведено на рис. 2. Измерения выполнены на СЭМ MIRA 3 при 20 кВ. В таблице приведены диапазоны содержания элементов, определенные в 9 точках внутри области частицы, оценки среднего содержания, коэффициенты корреляции (R) между содержанием Pd и содержаниями других обнаруженных элементов, а также нормированный состав без учета элементов матрицы. Следует отметить, что нормированный состав частицы близок к составу стехиометрической фазы Pd_5Sb_2 (Stibiopalladinite [20]), упоминаемой в литературе [2, 21–23]. Оценки эффекта флуоресценции, возбужденной тормозным излучением, в приближении гомогенного образца по выражениям, подобным описанным в монографии [4], приводят к оценке величины эффекта для Ni – 3%, для Fe – 5%, для S – 1,5%, отн. Эти величины

сопоставимы с уровнем «обнаруживаемых» содержаний элементов матрицы в частице (см. табл. 2). Таким образом, принадлежность этих элементов примесям в частице не может быть надежно установлена. Кроме этого, высокие отрицательные коэффициенты корреляции между «обнаруженными» содержаниями элементов матрицы пентландита (Ni, Fe, S) и Pd также свидетельствуют, что эти элементы не входят в состав частицы.

Таблица 2

Результаты определения состава частицы Pd₂Sb₃

Элемент	Диапазон содержаний, мас. %	Среднее содержание, мас. %	R	Нормированные содержания, мас. %	Стехиометричный состав, мас. %
Pd	55,1–68,2	63,3	1	68,5 ± 0,4	68,6
Sb	24,9–31,7	29,4	0,9977	31,5 ± 0,4	31,4
Ni	0,33–4,02	1,3	-0,9519		
Fe	2,4–9,6	4,4	-0,9611		
S	0,47–6,3	2,4	-0,9907		

Идентифицировать примеси таких элементов как Fe, Cu, Ni, позволяет использование в качестве аналитических линий K- и L-серий этих элементов, доступных для определения содержаний на кристалл-дифракционных спектрометрах JXA 8200. Энергии излучения L-серии Fe, Cu, Ni меньше 1 кэВ, такое излучение практически полностью поглощается в слое вещества менее 1 мкм, и эффект флуоресценции и «подсветка» излучением матрицы, находящейся под частицей, существенно подавлены. В качестве примера в табл. 3 представлены результаты определения содержаний элементов во включении, содержащем Pd, Te, Bi, в окружении сульфидной (халькопирит) и силикатной матрицы (диопсид) (рис. 3). После знака «±» в табл. 3 приведено стандартное отклонение определений в 12 различных точках поверхности включения. Содержания серы и других элементов были на уровне или менее нижнего предела определения 0.1 мас. %.

Таблица 3

Содержания элементов во включении палладиевой фазы, определенные при 20 кВ на микроанализаторе JXA 8200

Элемент	Массовая доля, % / аналитическая линия	
	Аналитические K α -линии для элементов Ni, Cu, Fe	Аналитические L α -линии для элементов Ni, Cu, Fe
Pd	20,07 ± 0,37	20,40 ± 0,43
Te	29,82 ± 0,42	29,68 ± 0,67
Bi	47,94 ± 0,98	47,49 ± 0,81
Ni	2,07 ± 0,15	1,98 ± 0,39
Cu	0,62 ± 0,37	0,11 ± 0,19
Fe	0,66 ± 0,35	0,21 ± 0,36
Сумма	101,1	99,9

Из табл. 2 видно, что при определении с использованием в качестве аналитических K α -линий спектра обнаруживаются примеси Cu и Fe. Однако

при использовании в качестве аналитических $L\alpha$ -линий содержания Cu и Fe уменьшаются в несколько раз, и уровень содержания меньше погрешности определения и вблизи нижнего предела $0,1$ мас. %. Таким образом, присутствие элементов Cu и Fe в виде примесей в рассматриваемой фазе, содержащей палладий, не является надежно установленным. Содержания Ni , определенные с использованием линий K - и L -серий, близки ($2,07$ и $1,98$ мас. %), и это свидетельствует о присутствии данного элемента во включении.



Рис. 3. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы, содержащей Pd , Te , Bi , в матрице халькопирита, а также в ассоциации с диопсидом

Калибровка системы микроанализа Aztec MIRA 3.

В системе микроанализа Aztec предустановлена заводская калибровка количественного анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ, но также система позволяет создавать пользовательские калибровки для выбранных ускоряющих напряжений. Для оценки возможности уменьшения размера области локального анализа мы выполнили калибровку системы с помощью СОП, упомянутых ранее, при ускоряющих напряжениях 10 , 15 и 20 кВ. Отметим, что при использовании заводской калибровки при ускоряющих напряжениях 10 и 15 кВ оценки содержания в СОП чистых элементов (Pd , Sb , Te , Bi) были в диапазоне 90 – 103 мас. %, следовательно, использование заводской калибровки для таких напряжений приводит к неудовлетворительным результатам.

В табл. 4 и 5 представлены результаты определения содержания в СОП и образце халькопирита (CuFeS_2), использованных для калибровки системы микроанализа Aztec MIRA 3, чистых элементов (Pd, Sb, Te, Bi). Приведены сравнение результатов определения для заводской и пользовательской калибровок при 20 кВ и результаты определения для пользовательских калибровок при 15 и 10 кВ. После знака « \pm » в таблицах показаны стандартные отклонения, рассчитанные для 5–7 измерений в различных точках на образце. Стандартные отклонения измерений в 2–3 раза меньше отклонений измеренных содержаний от содержаний в чистых веществах. Отклонение результатов определения содержаний от содержаний в образцах чистых элементов для заводской калибровки составляет 0,7–6 мас. %. Для пользовательской калибровки эти отклонения меньше 1,8 мас. %, и их зависимость от напряжения не прослеживается. Различие между результатами определения содержаний элементов в халькопирите и содержаниями, рассчитанными из стехиометрии минерала, почти везде $< 0,5\%$, в одном случае для Fe при 10 кВ различие составляет 0,6%.

Таблица 4

Содержания элементов в СОП чистых веществ, измеренные при различных ускоряющих напряжениях на СЭМ ЭД Aztek MIRA 3, мас. %

Режимы измерений		Чистые элементы, линии			
		Sb, L α	Te, L α	Bi, M α	Pd, L α
Заводская калибровка, 20 кВ		97,5 \pm 0,3	93,9 \pm 0,6	99,2 \pm 0,8	97,9 \pm 0,4
Пользовательские калибровки	20 кВ	98,2 \pm 0,3	99,6 \pm 0,6	99,9 \pm 0,8	100,3 \pm 0,4
	15 кВ	100,4 \pm 0,3	101,5 \pm 0,2	101,7 \pm 1,1	101,8 \pm 0,4
	10 кВ	101,5 \pm 0,3	101,8 \pm 0,3	101,0 \pm 0,4	100,8 \pm 0,6

Таблица 5

Содержания элементов в СОП халькопирита, измеренные при различных ускоряющих напряжениях на СЭМ ЭД Aztek MIRA 3, мас. %

	Элементы минерала халькопирита, линии / Массовая доля, %			
	S, K α	Fe, K α	Cu, K α	Сумма
Содержания, стехиометрия	34,94	30,43	34,62	100,0
Заводская калибровка, 20 кВ	34,64 \pm 0,15	30,67 \pm 0,17	34,12 \pm 0,15	99,4
Пользовательская, 20 кВ	35,30 \pm 0,15	30,38 \pm 0,16	34,77 \pm 0,15	100,4
Пользовательская, 15 кВ	34,77 \pm 0,15	30,49 \pm 0,15	34,37 \pm 0,36	99,6
Пользовательская, 10 кВ	35,11 \pm 0,09	31,04 \pm 0,19	35,14 \pm 0,18	101,5

Для оценки неопределенности состава включений были сопоставлены результаты определения содержаний на различной аппаратуре – СЭМ ЭД MIRA 3 с системой Aztec и JXA 8200 с кристалл-дифракционными каналами. Как упоминалось ранее, приборы MIRA 3 и JXA 8200 имеют различное программное обеспечение количественного анализа.

В табл. 6 приведены результаты определения содержаний в частице фрудита (PdBi_2) (размер $\sim 5 \times 10$ мкм), обнаруженной в изучаемых образцах в окружении минерала халькопирита (рис. 4).

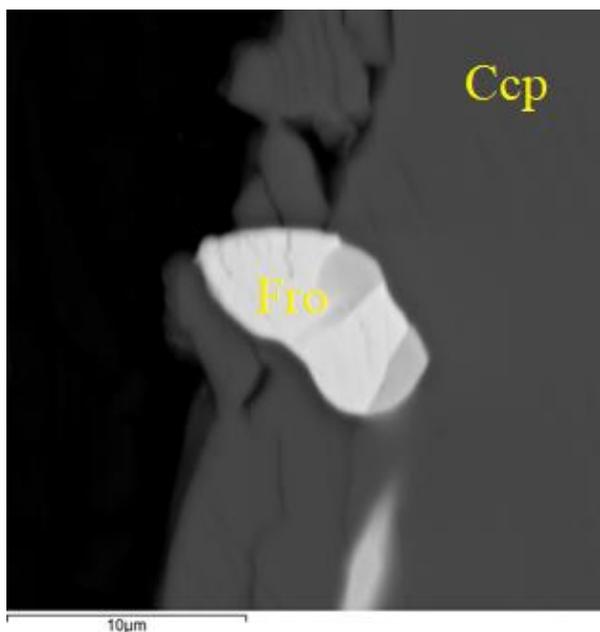


Рис. 4. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы фрудита (Fro) в окружении минерала халькопирита (Csp)

Таблица 6

Результаты определения содержаний в зерне стехиометрического состава PdBi₂ при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ

Условия измерений / измеряемый элемент, мас. %	Pd, мас. %	Bi, мас. %	Сумма	
Стехиометрический состав PdBi ₂	20,29	79,71	100	
Микроанализатор JXA 8200, 20 кВ	Содержание	19,60 ± 0,07	83,17 ± 0,33	102,78
	Нормированный состав	19,07	80,93	100
	Отклонение от стехиометрии	-1,22	1,22	
СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ	Содержание	22,63 ± 0,16	79,79 ± 0,20	102,42
	Нормированный состав	22,09	77,91	100
	Отклонение от стехиометрии	1,8	-1,8	
СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ	Содержание	22,15 ± 0,17	80,76 ± 0,19	102,91
	Нормированный состав	21,52	78,48	100
	Отклонение от стехиометрии	1,23	-1,23	
СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ	Содержание	22,27 ± 0,46	80,48 ± 0,28	102,75
	Нормированный состав	21,67	78,33	100
	Отклонение от стехиометрии	1,38	1,38	

Состав частицы близок к составу стехиометрической фазы минерала фрудита PdBi₂. Обнаруженные содержания Fe и Cu на уровне 1,5 мас. % при определении по K α -линиям рентгеновского спектра и менее 0,5 мас. % при определении по L-линиям были исключены из расчета состава частицы. В таблице приведены содержания, усредненные по четырем измерениям в различных точках частицы, и оценки стандартного отклонения. Показаны

также нормированные значения содержаний и отклонения от содержаний, рассчитанные из стехиометрии минерала $PdBi_2$. Отклонения от стехиометрического состава составляют 1,2–1,8 мас. %, и знак отклонения различен для случаев определения на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3. Методы матричной коррекции программного обеспечения обоих приборов приводят приблизительно к одинаковой абсолютной систематической погрешности для рассматриваемого вещества и условий определения. Как и ожидалось на основании приведенных выше оценок области генерации рентгеновского излучения, уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к улучшению правильности определения для частицы размером более 5 мкм.

В табл. 7 приведены результаты определения содержаний в группе частиц (размер $\sim 5 \times 10$ мкм) в окружении минералов халькопирита и диопсида (рис. 5).

Таблица 7

Результаты определения содержаний в группе частиц, содержащих Pd, Te, Bi, Ni, при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ

Условия измерений	Pd La	Te La	Bi Ma	Ni Ka	Сумма
Микрозонд JXA 8200, 20 кВ	20,07 ± 0,37	29,82 ± 0,42	47,94 ± 0,98	2,07 ± 0,15	99,90
СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ	21,72 ± 0,34	30,89 ± 0,65	46,20 ± 0,87	1,98 ± 0,18	100,78
СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ	21,37 ± 0,13	30,50 ± 0,63	46,81 ± 0,74	2,04 ± 0,13	100,72
СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ	21,72 ± 0,47	30,69 ± 0,69	46,27 ± 0,95	1,44 ± 0,15	100,12
Среднее для СЭМ MIRA 3	21,60	30,69	46,43	1,82	100,54
Разность (СЭМ и JXA 8200)	1,53	0,87	-1,51	-0,25	

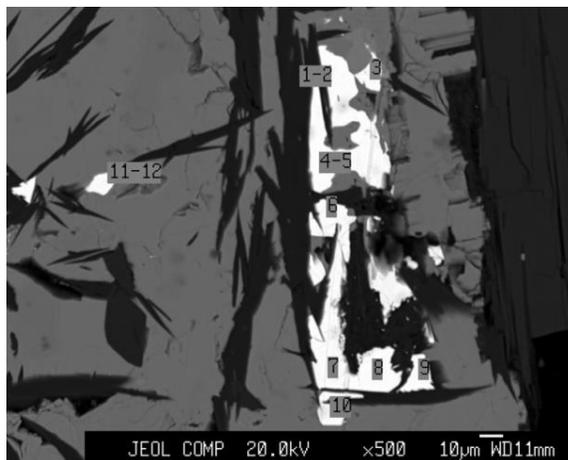


Рис. 5. Изображение в обратно рассеянных электронах группы частиц, содержащих Pd, Te, Bi и Ni в матрице халькопирита и диопсида

Определения выполнены на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ ЭД MIRA 3 при ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ в 12 различных точках и частях группы включения. Приведены средние значения содержаний и

оценки стандартного отклонения. В соответствии с рекомендациями раздела, касающегося определения области генерации анализируемого излучения, измерения выполнены как можно дальше от края частиц. Результаты определения содержаний Pd, Te, Bi при различных напряжениях на СЭМ MIRA 3 отличаются незначимо в сравнении со стандартным отклонением определений. Систематическое расхождение между определениями на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3 значимо больше стандартного отклонения отдельных определений и составляет $\approx 1,5$ мас. % для Pd, Bi и $\approx 0,9$ мас. % для Te.

Заключение

Выполненная экспериментальная оценка области генерации характеристического рентгеновского излучения PdL α -линии в частице фазы PdSn в сульфидной окружающей матрице показала, что «массивными» частицами, для которых применимы методы матричной коррекции, следует считать частицы, характерный размер которых составляет более 5,2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, более 3,2 мкм при 15 кВ, более 2,6 мкм при 10 кВ. Показано, что расчетные оценки размера области генерации по простым формулам, предложенным в работах [7, 19], находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными оценками с учетом диаметра сфокусированного пучка электронов на образце, и эти формулы могут быть использованы для быстрой оценки. Следует отметить, что эффект флуоресценции элементов матрицы, окружающей частицу, не позволяет установить принадлежность этих элементов примесям в частицах, размер которых меньше длины пробега рентгеновского излучения, генерируемого в частице. Для таких элементов, как Fe, Ni, Cu, сравнение определений по линиям K- и L-серий характеристического излучения позволяет судить о содержании этих элементов в качестве примеси в палладиевой частице.

Для оценки возможности уменьшения размера области локального анализа была выполнена калибровка системы микроанализа Aztec для СЭМ ЭД MIRA 3 с помощью набора образцов сравнения известного состава при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ. Уменьшение ускоряющего напряжения до 10 кВ не приводит к улучшению точности определения состава содержащей палладий фазы размером приблизительно 5 мкм. Рекомендуемый производителем режим работы СЭМ ЭД MIRA 3 при 20 кВ представляется предпочтительным и для мелких микронных включений, поскольку обеспечивает лучшую фокусировку электронного зонда.

Оценка неопределенности состава включений палладиевых фаз при сопоставлении результатов определения с помощью СЭМ ЭД MIRA 3 с системой Aztec и микроанализатора JXA 8200 с кристалл-дифракционными каналами показала, что неопределенность состава составляет 1,2–1,8 мас. % при уровне содержания Pd ≈ 20 мас. %, Bi ≈ 80 мас. %, Te ≈ 30 мас. %. Оценки неопределенности не зависели от ускоряющего напряжения для СЭМ ЭД MIRA 3 (10, 15 или 20 кВ).

Список источников

1. Служеникин С.Ф. Платино-медно-никелевые и платиновые руды норильского района и их рудная минерализация // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 2. С. 38–49.
2. Мехоношин А.С., Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю. и др. Платинометаллическая минерализация дунит-верлитовых массивов гутаро-удинского междуречья (восточный саян) // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55, № 3. С. 189–202. doi: 10.7868/S0016777013030027
3. Беневольский Б.И., Витковский И.М., Голенев В.Б. Основные недостатки оконтуривания и количественной оценки прогнозных ресурсов на примере объектов цветных и благородных металлов // Руды и металлы. 2014. № 2. С. 25–29.
4. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. New York : Cambridge University Press, 2005.
5. Количественный электронно-зондовый микроанализ : пер. с англ. / под ред. В. Скотта, Г. Лава. М. : Мир, 1986.
6. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 8. С. 1473–1482. doi: 10.15372/gig20150806
7. Fournelle J., Cathey H., Pinard P.T., Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 109. Art. 012003. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012003
8. Wuhrer R., Moran K. Low voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 109. Art. 012019. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012019
9. Татаринцов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 3. С. 208–215. doi: 10.15826/analitika.2017.21.3.006
10. Спиридонов Э.М. Голотип высококита – метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd,Ni)S из месторождения Норильск-1 // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2021. № 2. С. 79–86.
11. Бровченко В.Д. Эволюция сульфидных расплавов как основной фактор распределения и накопления элементов платиновой группы в норильских рудах : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2023.
12. Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б., Вымазалова А. и др. Кольская платинометаллическая провинция. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2023. doi: 10.37614/978.5.91137.493.8
13. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Сумма концентраций компонентов как показатель качества рентгеноспектрального микроанализа минералов // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 11. С. 1827–1835. doi: 10.15372/gig20181106
14. Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В. и др. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3, №2. С. 179–204.
15. Yevstigneyeva T.L., Genkin A.D., Kovalenker V.A. Sobolevskite, a new bismuthide of palladium, and the nomenclature of minerals of the system PdBiPdTe-PdSb // International Geology Review. 1976. Vol. 18 (7). P. 856–866. doi: 10.1080/00206817609471290
16. Григорьева А.В., Служеникин С.Ф., Волков А.В. Особенности распределения палладия в массивных рудах Октябрьского месторождения (Норильский район) // Труды ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 130–133. doi: 10.31241/FNS.2021.18.023

17. Генкин А.Д., Муравьева И.В., Теонева Н.В. Звягинцевит – природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова // Геология рудных месторождений. 1966. № 3. С. 94–102.
18. Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С., Орсов Д.А. Распределение элементов платиновой группы в сульфидных рудах ультрабазитовых массивов центральной части восточного саяна (юг сибиря, Россия) // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58, № 1. С. 23–40. doi: 10.7868/s0016777015050020
19. Татарин В.В., Кузаков А.С. Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 3. С. 37–45. doi: 10.31857/s102809602003019x
20. Онищенко С.А., Кузнецов С.К. Палладий-золотосульфидная минерализация в андезитах на месторождении чудное (приполярный урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 6. С. 20–27. doi: 10.19110/2221-1381-2019-6-20-27
21. Laurence N. Wag. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. P. 291–320. doi: 10.1180/mgm.2021.43
22. Зайкова Е.В., Блинов И.А., Котляров В.А. Минеральные включения в зернах платины из казанской россыпи (Южный Урал) // Минералогия. 2020. Т. 6, № 1. С. 33–46. doi: 10.35597/2313-545X-2020-6-1-3
23. Додин. Д.А., Служеникин С.Ф., Богомолов М.А. Руды и минералы Норильского района. М. : Полярная звезда, 2009.

References

1. Sluzhenikin S.F. Platino-medno-nikelevye i platinovye rudy noril'skogo rajona i ih rudnaya mineralizatsiya [Platinum-copper-nickel and platinum ores of the Noril'sk region and their ore mineralization]. *Russian Chemical Journal*. 2010. V. 54, № 2. PP. 38–49.
2. Mexonoshin A.S.; Tolstyh N.D.; Podlipskij M.Yu. et al. Platinometal'naya mineralizatsiya dunit-velrlitovykh massivov gutaro-udinskogo mezhdurechya (vostochnyj sayan) [PGE mineralization of dunit-wehrlite massifs at the gutara-uda interfluvium (eastern sayan)]. *Geology of Ore Deposits*. 2013. V. 55, № 3. PP. 189–202. doi: 10.7868/S0016777013030027
3. Benevolskij B.I.; Vitkovskij I.M.; Golenev V.B. Osnovnye nedostatki okonturivaniya i kolichestvennoj ocenki prognoznykh resursov na primere objektov czvetnykh i blagorodnykh metallov [The main disadvantages of delineation and quantitative assessment of predicted resources using the example of non-ferrous and precious metal objects]. *Ores and Metals*. 2014. № 2. PP. 25–29.
4. Reed S. J. B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. New York: Cambridge University Press, 2005; pp. 78–96.
5. *Kolichestvennyj elektronno-zondovyy mikroanaliz* [Quantitative electron probe microanalysis] / perevod s angl. pod red. V. Skotta, g. Lava]. M.: Mir, 1986.
6. Lavrentyev Yu.G.; Karmanov N.S.; Usova L.V. E'lektronno-zondovoe opredelenie sostava mineralov: mikroanalizator ili skaniruyushhij elektronnyj mikroskop? [Electron probe microanalysis of minerals: microanalyzer or scanning electron microscope?]. *Geology and Geophysics*. 2015. V. 56, № 8. pp. 1473–1482. doi: 10.15372/gig20150806
7. Fournelle J.; Cathey H.; Pinard P. T.; Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 109. Art. 012003. doi:10.1088/1757-899X/109/1/012003
8. Wuhrer R.; Moran K. Low voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 109. Art. 012019. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012019
9. Tatarinov V.V.; Finkel'shtejn A.L.; Kravczova R.G.; Pavlova L.A. Opredelenie sostava mikrovklyuchenij samorodnogo zolota v matrice sulfidnogo minerala pri rentgenospektralnom

- elektronno-zondovom mikroanalize [Determination of the composition of microinclusions of native gold in the matrix of a sulfide mineral using X-ray spectral electron probe microanalysis]. *Analytics and Control*. 2017. V. 21, № 3. pp. 208–215. doi: 10.15826/analitika.2017.21.3.006
10. Spiridonov E.M. Golotip vysoczkita – metamorfo-genno-gidrotermalnyj vysoczkit (Pd,Ni)S iz mestorozhdeniya Noril'sk-1 [The holotype of vysotskite is metamorphogenic-hydrothermal vysotskite (Pd,Ni)S from the Noril'sk-1 deposit]. *Bulletin of Moscow University, Series 4: Geology*. 2021. № 2. pp. 79–86.
 11. Brovchenko V.D. *Evoluciya sulfidnyh rasplavov kak osnovnoj faktor raspredeleniya i nakopleniya elementov platinovoj gruppy v noril'skih rudax* [Evolution of sulfide melts as the main factor in the pp. 89–94.
 12. Mitrofanov F.P.; Bayanova T.B.; Vy`mazalova A. et al. Kol`skaya platinometall`naya provinciya [Kola platinum metal province] // *FRC KSC RAS*. 2023; pp. 83–85. doi:10.37614/978.5.91137.493.8
 13. Lavrentyev Yu.G.; Usova L.V. Summa koncentracij komponentov kak pokazatel` kachestva rentgenospektral'nogo mikroanaliza mineralov [The sum of component concentrations as a quality indicator in x-ray electron probe microanalysis of minerals] // *Geology and Geophysics*. 2018. V. 59 № 11. P. 1827–1835. doi: 10.15372/gig20181106
 14. Balabonin N.L.; Korchagin A.U.; Subbotin V.V. et al. Mineraly` platinovy`x metallov i novy`e danny`e o glavny`x mineralax rud Fedorovo-Panskogo massiva [Minerals of platinum metals and new data on the main minerals of the ores of the Fedorovo-Pan massif] // *Vestnik of MSTU*. 2000. V. 3, №2. P. 179–204.
 15. Yevstigneyeva T.L.; Genkin A.D.; Kovalenker V.A. Sobolevskite, a new bismuthide of palladium, and the nomenclature of minerals of the system PdBiPdTe-PdSb. *International Geology Review*. 1976. Vol. 18 (7). P. 856–866. doi: 10.1080/00206817609471290
 16. Grigoreva A.V.; Sluzhenikin S.F.; Volkov A.V. Osobennosti raspredeleniya palladiya v massivnykh rudakh Oktyabr'skogo mestorozhdeniya (Noril'skii raion) [Features of palladium distribution in massive ores of the Oktyabr'sky deposit (Noril'sk district)]. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS*. 2021. № 18. pp. 130–133. doi:10.31241/FNS.2021.18.023
 17. Genkin A.D.; Muravyeva I.V.; Teoneva N.V. Zvyagintsevite - prirodnoe intermetallicheskoe soedinenie palladiya, platiny, svintsya i olova [Zvyagintsevite is a natural intermetallic compound of palladium, platinum, lead and tin]. *Geology of Ore Deposits*. 1966. № 3. pp. 94–102.
 18. Kolotilina T.B.; Mekhonoshin A.S.; Orsoev D.A. Raspredelenie elementov platinovoi gruppy v sulfidnykh rudakh ul'trabazitovykh massivov tsentralnoi chasti vostochnogo sayana (yug sibir, Rossiya) [PGE distribution in sulfide ores from ultramafic massifs of the central east sayan mountains (southern siberia, Russia)]. *Geology of Ore Deposits*. 2016. V. 58 № 1. p. 23. doi: 10.7868/s0016777015050020
 19. Tatarinov V.V.; Kuzakov A.S. Otsenka kharakteristik vobuzhdeniya rentgenovskogo izlucheniya pod vozdeistviem elektronnoho zonda pri 2D- i 3D-modelirovanii metodom Monte-Karlo [Evaluation of the characteristics of x-ray excitation under the electron-probe effect using 2D and 3D modeling by the Monte Carlo method]. *Surface. X-Ray, Synchrotron and Neutron Studies*. 2020. № 3. pp. 37–45. doi:10.31857/s102809602003019x
 20. Onishchenko S.A.; Kuznetsov S.K. Palladii-zolotosulfidnaya mineralizatsiya v andezitakh na mestorozhdenii Chudnoe (pripolyarnyi ural) [Palladium-gold-sulphide mineralization in andesites at Chudnoe deposit (subpolar urals)]. *Bulletin of the Institute of Geology of Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2019. № 6. pp. 20–27. doi: 10.19110/2221-1381-2019-6-20-27
 21. Laurence N. Warr. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. 2021. Vol. 85, 291–320. doi:10.1180/mgm.2021.43

22. Zajkova E.V.; Blinov I.A.; Kotlyarov V.A. Mineral`ny`e vklyucheniya v zernax platiny` iz kazanskoj rossy`pi (yuzhny`j ural) [Mineral inclusions in platinum grains from the kazan placer (south urals)]. *Mineralogy*. 2020. V. 6, № 1. pp. 33–46. doi: 10.35597/2313-545X-2020-6-1-3
23. Dodin. D.A.; Sluzhenikin S.F.; Bogomolov M.A. *Rudy i mineraly Noril'skogo rajona* [Ores and minerals of the Norilsk region]. Moscow: Studio "Polar Star", 2009.

Сведения об авторах:

Николаев Александр Владимирович – младший научный сотрудник АО «Иргиредмет» (Иркутск, Россия); аспирант Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: odinszova@yandex.ru

Финкельштейн Александр Львович – доктор технических наук, заведующий лабораторией Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: finkel@igc.irk.ru

Белозерова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: obel@igc.irk.ru

Мехоношин Алексей Сергеевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: mekhonos@igc.irk.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Alexander Vladimirovich Nikolaev – Junior Researcher at IRGIREDMET JSC; Postgraduate Student, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: odinszova@yandex.ru

Finkelshtein Alexander Lvovich – Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: finkel@igc.irk.ru

Belozerova Olga Yurievna – Ph.D., Senior Researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: obel@igc.irk.ru, Irkutsk

Mekhonoshin Alexey Sergeevich – Ph.D., Senior Researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: mekhonos@igc.irk.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 03.06.2024; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 03.06.2024; accepted for publication 04.04.2025*