

Г. А. ОЛЕЙНИКОВА, Ю. Н. БОРИН, В. Л. КУДРЯШОВ, В. А. ШИШЛОВ,  
С. С. ШЕВЧЕНКО, О. В. ПЕТРОВ (ВСЕГЕИ)

## Восстановительное разложение — основа универсальной методики анализа горных пород на содержание благородных металлов

Описана новая методика анализа горных пород различного состава на содержание благородных металлов — Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, главной особенностью которой является отказ от кислот-окислителей, используемых при разложении проб. Приведены результаты отечественных и международных слепых испытаний, демонстрирующих, что в подавляющем большинстве случаев новая методика обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с традиционно используемыми, в том числе с пробирной плавкой.

*Ключевые слова:* горные породы, благородные металлы, кислотное разложение, пробирная плавка, масс-спектрометрия.

G. A. OLEYNIKOVA, YU. N. BORIN, V. L. KUDRYASHOV, V. A. SHISHLOV,  
S. S. SHEVCHENKO, O. V. PETROV (VSEGEI)

## Reductive decomposition: A basis for the universal technique of analyzing rocks for noble metals content

The paper describes a new technique for analyzing rocks of various compositions for the content of noble metals, such as Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, by inductively coupled plasma mass spectrometry, the main feature of which is the abandonment of acids — oxidizers, which are used in sample decomposition. Results of domestic and international comparison tests, which show that in the overwhelming majority of cases the new technique has undeniable advantages over the traditionally used ones, including with assay melting are provided.

*Keywords:* rocks, noble metals, acid decomposition, assay melting, mass spectrometry.

*Для цитирования:* Олейникова Г. А. Восстановительное разложение — основа универсальной методики анализа горных пород на содержание благородных металлов / Г. А. Олейникова, Ю. Н. Борин, В. Л. Кудряшов, В. А. Шишлов, С. С. Шевченко, О. В. Петров // Региональная геология и металлогения. — 2021. — № 85. — С. 93–102.

**Введение.** По мере истощения запасов богатых месторождений снижаются и требования к минимальным промышленным концентрациям, которые входят в подсчет запасов минерального сырья. В связи с тем, что содержания химических элементов в таких объектах на порядок и более ниже, чем в богатых рудных месторождениях, к анализу проб предъявляются особые требования: снижение предела обнаружения элемента при сохранении высокой точности и воспроизводимости анализа. Особенно большое значение эти факторы имеют при разработке геохимических методик поиска редких химических элементов.

Геохимические методики поиска твердых полезных ископаемых нацелены на выявление территорий с аномальными значениями концентраций искомых химических элементов в приповерхностных горизонтах рыхлого покрова, которые образуются как вторичные ореолы рассеяния от рудных тел, залегающих на определенной глубине от поверхности. Если месторождения к тому же перекрыты рыхлыми отложениями повышенной мощности или находятся в сложных ландшафтно-геохимических условиях, геохимические

методики поиска по вторичным ореолам рассеяния оказываются не только экономически гораздо более выгодными, но и единственно возможными.

В свою очередь, точность прогноза напрямую зависит от правильного выделения участков с аномальной концентрацией химических элементов. При этом чем более дифференцированы аномальные поля по концентрациям, тем информативнее и ценнее результаты проведенной работы. Оптимальным вариантом является построение карт аномальных полей, начиная с кларковых значений химических элементов (кларк — среднее содержание химического элемента в земной коре). Очевидно, что для таких ценных и редких элементов, как благородные металлы, рений, некоторые редкоземельные элементы, имеющие очень низкие кларковые значения, снижение пределов обнаружения до кларковых и ниже кларковых значений имеют особую важность. Кроме того, это дает возможность получения дополнительной ценной поисковой информации, например установление корреляционных связей между элементами поиска и элементами-спутниками. Концентрации элементов-спутников,

как правило, на несколько порядков выше, чем редких и редчайших элементов, в частности благородных металлов, поэтому разработка методик, обеспечивающих получение *количественных* характеристик для редких элементов на низких уровнях концентраций (а не просто указание — ниже предела обнаружения), имеет для этих целей определяющее значение.

При разработке методики, цель которой — снижение предела обнаружения элемента, необходимо использовать приемы, исключаящие или снижающие матричные эффекты на всех этапах проведения анализа. Использование новейших высокочувствительных приборов — атомно-абсорбционных спектрометров и атомно-эмиссионных и масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС и МС) с функцией подавления спектральных помех или изобарических наложений также способствует минимизации фонового поглощения и обеспечивает высокую степень превышения сигнала аналита над фоновым поглощением.

**Краткий обзор методик определения благородных металлов в минеральном сырье.** Многообразие генетических типов пород, содержащих золото и элементы платиновой группы, условий накопления элементов и форм их существования в породах и рудах представляет конкретные трудности для создания единой методики количественного определения содержания благородных металлов в минеральном сырье.

Пробы горных пород, почв, руд переводят в раствор путем сплавления пробы с различными флюсами (пробирная плавка, сплавление с пероксидом натрия, щелочами и др.), либо вскрывают с помощью концентрированных кислот или используют различные комбинации двух этих способов. Технологическую операцию перевода пробы в раствор выбирают с учетом как природы исследуемого материала, так и требований по представительности пробы, пределам обнаружения и прочим показателям.

Пробирный метод [1; 2; 4; 8; 11–13] был разработан в начале прошлого века специально для анализа малых содержаний благородных металлов в горных породах (порядка грамма и долей грамма на тонну породы). Считалось, что методы кислотного растворения в этом случае непригодны, поскольку навеска пробы слишком мала для количественного определения этих элементов существовавшими тогда методами анализа. В основу пробирного метода положена легкая растворимость золота, серебра и металлов платиновой группы в расплавленном свинце. С учетом состава породы подбирается шихта — смесь веществ, с которым порода образует наиболее легкоплавкую смесь и при расплавлении — наименее вязкий расплав. Кроме оксида свинца (глетта) в шихту вводятся восстановители (уголь, мука и др. компоненты), их соотношение зависит от состава анализируемого образца. Расплавленный металлический свинец растворяет благородные

металлы и опускается на дно тигля, а после охлаждения расплава он механически отделяется от стекловидного шлака. Все дальнейшие операции призваны удалить свинец-коллектор, сохранив благородные металлы. В процессе так называемой шерберной плавки свинец окисляется и улетучивается в виде паров оксида свинца, а в ходе купелирования — плавки на капелях, изготовленных из костяной муки, — происходит впитывание раствора свинца в стенки капелей. При этом на их поверхности остается микроскопический королек, который в дальнейшем подвергают разварке, т. е. растворению в кислотах. Если необходимо было выделить все благородные металлы по отдельности, процедура сильно усложнялась, так как количество металла рассчитывали на последней стадии анализа взвешиванием твердого металлического осадка.

На сегодня для определения концентраций благородных металлов в полученных после разварки короля растворах используют современные методы анализа — атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную и масс-спектрометрию с ИСП. Разработаны также методики, в которых в качестве коллектора используют никель (плавка на никелевый штейн), а также серебро (серебряный королек).

К преимуществам пробирной плавки относят, во-первых, возможность работы с большими навесками. Как уже упоминалось, это решало вопрос об анализе низких содержаний в породах благородных металлов, что невозможно было сделать, используя кислотное разложение. Для определения золота брали навеску от 200 до 500 г, а анализа платиновых металлов — более 500 г. Если и этого было недостаточно, корольки, полученные из нескольких плавок, объединяли, а затем все вместе растворяли в небольшом объеме, тем самым многократно увеличивая концентрацию элемента, соответственно снижая пределы его определения. Кроме того, большая навеска увеличивает представительность пробы. В наибольшей степени это касается определения золота. Самородное золото обладает высокой ковкостью, поэтому при подготовке проб горных пород к анализу — дроблении и истирании горной породы — самородное золото плющится, превращаясь в микрочешуйки, и распределяется по пробе крайне неравномерно. Разумеется, данный эффект будет наиболее значимым только в случае наличия в породе крупных частиц самородного золота. В любом случае заранее, перед проведением химического анализа, невозможно знать, какая именно масса навески пробы обеспечит ее достаточную представительность по содержанию золота во всем объеме (в геологии принята единица концентрации грамм на тонну). Считается, что чем больше масса пробы, тем она представительней и тем правильней анализ. Именно поэтому пробирная плавка до сих пор является обязательным (и арбитражным) методом при подсчете запасов благородных металлов при разработке месторождений. Однако, чем больше

навеска, тем дороже анализ, причем его цена может возрасти многократно, а производительность столь же многократно упасть. Поэтому экономически и практически чрезвычайно важно определить, какая же минимальная масса навески необходима для обеспечения гомогенности пробы при определении золота. Следует отметить, что все остальные вопросы, в частности анализ низких содержаний, с успехом решаются с применением новых высокочувствительных приборов, позволяющих обходиться весьма малыми навесками. В настоящее время для пробирной плавки используют навески 30–50 г.

Другое существенное преимущество пробирной плавки – в ее процессе происходит отделение благородных металлов от матричных элементов и их концентрирование в корольке. Это обстоятельство приводит к значительному облегчению состава анализируемых растворов и возможности их анализа современными методами.

Хотя пробирная плавка и является эффективным и общепризнанным способом растворения проб, тем не менее технология ее применения очень сильно зависит от состава пробы, поэтому зачастую качество анализа определяется опытом и мастерством исполнителя. Кроме того, используемые реактивы должны иметь высокую степень чистоты, поскольку это обстоятельство оказывает первостепенное влияние на обеспечение низких пределов обнаружения химических элементов. Поскольку в данном способе разложения используется большое количество реактивов, это приводит к значительному удорожанию анализа. Еще одним осложняющим моментом является необходимость предварительного обжига пробы, содержащей серу (сульфиды), мышьяк и сурьму, так как эти элементы обуславливают неполноту перехода благородных металлов в корольку при дальнейшей плавке. В случае большого разнообразия матричного состава в одной партии проб гораздо более предпочтительны методики кислотного растворения как более универсальные.

Используют азотную, соляную, серную, плавиковую (фтороводородную) кислоты, фторид аммония, пероксид водорода – в различных комбинациях (в том числе, царскую водку) [2; 6; 7–9; 12; 13]. Для наиболее полного переведения в раствор благородных металлов, содержащихся в пробе, не растворившийся после обработки кислотами остаток сплавляют со щелочами и/или пероксидом натрия или другими плавнями, выщелачивают и полученный раствор присоединяют к полученному на предыдущей стадии.

Во всех известных способах, основанных на кислотном вскрытии, первая стадия разложения является окислительной и имеет целью полное переведение всего вещества пробы в раствор, включая как основные элементы, так и анализируемые благородные металлы.

Основные технологические операции для определения количественного содержания благородных металлов в исследуемых пробах горных пород в известных методиках:

1. Окислительная стадия с использованием концентрированных плавиковой, азотной, соляной кислот, царской водки, перекиси водорода – всего примерно 300 мл кислот.

2. Растворение остатка в 2Н соляной кислоте, фильтрование и сохранение раствора для анализа.

3. Сплавление нерастворимого осадка, остающегося на фильтре, с сильным окислителем, например с пероксидом натрия.

4. Выщелачивание плава и соединение этого раствора с полученным на стадии 2.

5. Концентрирование благородных металлов на активированном угле (или другом сорбенте), коллекторе или экстракцией в органический растворитель или ионные жидкости [5].

Таким образом, конечный раствор будет содержать всю пробу в виде солей (кроме силикатной части). Фторид-ион невозможно полностью вытеснить азотной кислотой, поэтому в растворе остаются нерастворимые соли плавиковой кислоты, а также гели солей алюминия и остатков кремниевой кислоты. Осадки и гели долго отстаиваются и плохо фильтруются из-за высокой общей концентрации солей, в том числе и мало-растворимого фторида кальция.

Получаемый на первой стадии раствор содержит соли основных элементов в количествах, во много раз превышающих концентрацию определяемых микрокомпонентов. В этом случае определение благородных металлов вызывает большие затруднения ввиду их весьма низких содержаний в пробах на фоне мешающего влияния основных компонентов.

В известных способах определения количественного содержания благородных металлов в растворах в подавляющем большинстве применяют метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Однако он требует индивидуального подхода к анализу каждого элемента, что сильно усложняет процедуру и становится источником дополнительных ошибок. Поэтому непременная часть атомно-абсорбционного анализа – выделение и концентрирование благородных металлов в органических растворителях, на сорбентах (Полиоргс IV) или коллекторах – металлах или солях (теллур).

В последнее время получает развитие метод масс-спектрометрического анализа, позволяющий одновременно анализировать Au и МПГ в растворе при условии, что его состав не содержит мешающие компоненты, которые вследствие изобарических наложений в процессе съемки масс-спектра могут помешать правильному определению концентраций химических элементов.

**Принципы, положенные в основу новой методики по анализу геологических проб на содержание благородных металлов.** В ЦЛ ВСЕГЕИ была разработана новая методика определения Au и элементов платиновой группы Pt, Pd, Rh, Ru, Ir из одной навески методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, основанная на техническом решении, защищенном

патентом РФ № 2425363 (патентообладатель ФГБУ «ВСЕГЕИ») [10].

Существенное отличие этой методики от предыдущих – замена окислительной стадии на восстановительную в процессе переведения твердых проб в раствор.

Восстановительная стадия реализуется новой специальным образом подобранной средой (вес. %): щавелевая кислота (2–3), концентрированные серная (10–12), фосфорная (9–11) и плавиковая (70–80) кислоты в соотношении масса пробы и масса кислот от 1:5 до 1:10. Каждому компоненту этой среды отводится своя роль. Плавиковая (фтороводородная) кислота реагирует с силикатами пробы и, образуя легколетучий фторид кремния, способствует его удалению из раствора. Серная и фосфорная кислоты вытесняют фторид-ион из труднорастворимого фторида кальция. Щавелевая кислота обеспечивает восстановительную среду и переводит в металлическую форму благородные металлы, присутствующие в пробе в виде растворимых солей, что было подтверждено экспериментально. После проведения стадии разложения раствор выпаривают до состояния влажных солей и добавляют к остатку горячую воду. Получаемый раствор имеет умеренно-кислую реакцию, что обеспечивает хорошую растворимость серно- и фосфорнокислых солей, при этом все благородные металлы остаются в осадке. Раствор с осадком тщательно переносят в центрифужную пробирку объемом 50 мл и центрифугируют в течение 10 мин при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин. Супернатант отбрасывают, осадок промывают еще два раза горячей водой, повторяя процедуру центрифугирования. Затем осадок переносят на фильтр, высушивают, озоняют фильтр и сплавляют остаток с пероксидом натрия, как предусмотрено стандартными методиками.

В результате такой обработки пробы происходит фактическое уменьшение навески в 2–10 раз за счет удаления балластных компонентов. При этом осуществляется концентрирование благородных металлов. Предварительный обжиг проб для удаления сульфидной серы и углистой компоненты не требуется. Более того, наличие углистой компоненты способствует удержанию благородных металлов в нерастворимой части пробы в начальной стадии разложения. В дальнейшем эта операция совмещается с высушиванием и обжигом пробы перед сплавлением с пероксидом натрия. В табл. 1 представлены основные стадии методик и их наиболее важные отличия.

Новую методику с масс-спектрометрическим окончанием можно отнести к универсальному способу количественного определения благородных металлов в горных породах и рудах различного состава, поскольку, во-первых, состав проб в большой степени нивелируется посредством пробоподготовки, а во-вторых, конструкционные возможности современных масс-спектрометров с ИСП позволяют избежать ошибок, связанных с изобарическими наложениями, которые могут быть обусловлены сложным матричным составом проб. Оптимизация параметров анализа способствует минимизации помех.

Применение масс-спектрометров Agilent 7700х или Agilent 7900 в режиме работы с гелием позволяет обеспечить самое эффективное удаление полиатомных интерференций (помех) при анализе образцов сложного и переменного составов. В табл. 2 приведены оптимальные параметры работы данного масс-спектрометра, которые автоматически выполняются при анализе проб на шесть элементов.

Разработанная методика позволяет достичь низких пределов определения для всех шести

Таблица 1

## Основные стадии стандартных методик и методики ЦЛ ВСЕГЕИ

Стадия	Стандартные методики	МП № 22 ЦЛ ВСЕГЕИ
1	Предварительный обжиг для удаления сульфидной серы и углистой компоненты. Промывка пробы разбавленной соляной кислотой для разложения карбонатов и удаления водорастворимых солей	Не требуется
2	Окислительная стадия – 300 мл кислот (HNO <sub>3</sub> , HCl, HF, царская водка)	Восстановительная стадия – 60 мл кислот (HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) + C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
3	Растворение остатка в 2Н HCl, фильтрование и сохранение раствора для анализа	Остаток тщательно промывают горячей водой, центрифугируют осадок, «промывку» отбрасывают – фактическое уменьшение навески в 2–10 раз
4	Сплавление нерастворимого остатка с пероксидом натрия	Сплавление нерастворимого остатка с пероксидом натрия
5	Выщелачивание плава и соединение раствора с полученным на стадии 2	Выщелачивание плава
6	Концентрирование Au и ЭПГ на активированном угле или экстракцией в органический растворитель	Не требуется
7	Анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии (одноэлементный анализ экстрактов; поочередно)	Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (одновременный анализ шести элементов из одного раствора)

Таблица 2

**Основные параметры работы масс-спектрометра Agilent 7700х, адаптированные к анализу проб на содержание благородных металлов и обеспечивающие низкие пределы обнаружения**

Параметр съемки масс-спектра	Химические элементы	
	Au, Pt, Ru, Ir	Pd, Rh
Режим	HE-NMI Dilution Gas	HEne-NMI Dilution Gas
Мощность генератора	1600 Вт	1600 Вт
Скорость потока основного газа (аргона)	0,34 л/мин	0,34 л/мин
Скорость потока разбавляющего газа (аргона)	0,57 л/мин	0,57 л/мин
Скорость потока гелия в ОРУ *	4,3 мл/мин	10 мл/мин
Напряжение дискриминации в ОРУ *	3 В	7 В
Время измерения одного анализа	1 с	1 с
Время промывки системы ввода	5 мин	5 мин

\* Столкновительная ячейка.

элементов – 0,002 г/т (предел обнаружения еще в 3 раза ниже) на масс-спектрометре с ИСП Agilent 7700х при исходной навеске пробы 10 г.

Существенное преимущество новой методики – сокращение времени проведения анализа, поскольку в данном случае не требуется ни дополнительных предварительных операций (они совмещаются со стадией восстановительного разложения либо высушивания и обжига остатков пробы перед сплавлением), ни затрат времени и сил на избирательное концентрирование Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir перед стадией анализа растворов.

Кроме этого, к неоспоримым достоинствам новой методики относятся:

- уменьшение расхода кислот в 5 раз, что значительно улучшает экологическую обстановку в лаборатории и финансовую составляющую анализа,

- исключение потери анализа и повышение правильности анализа как следствие устранения ряда стадий процесса разложения и масс-спектрометрического определения,

- повышение производительности труда в 4–5 раз за счет сокращения длительности процесса.

**Оценка работоспособности новой методики по критериям качества анализа в межлабораторных сличительных испытаниях.** Объективным критерием работоспособности методики и ее применимости для анализа разных типов пород и руд являются результаты участия лаборатории в независимых экспериментах – межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ).

Таблица 3

**Результаты анализа платиносодержащих руд на концентрацию платины, г/т**

Шифр образца провайдера МСИ № 7-РО-2016	Приписанное значение	Полученное значение		Z -индекс	Заключение
		ААС	ИСП МС		
QC-35	0,23	0,27	<b>0,27</b>	0,59	Удовл.
QC-36	0,82	0,71	<b>0,74</b>	0,49	Удовл.
QC-37	2,05	1,98	<b>2,03</b>	0,10	Удовл.

В России функционирует ряд провайдеров МСИ, которые проводят испытания по различным схемам. Признанными провайдерами в области испытаний геологических образцов на определение химического состава в нашей стране являются ФГБУ «ВИМС» и ООО «НТЦ «МинСтандарт», которые постоянно организуют МСИ по различным программам анализа горных пород и руд: цветным и благородным металлам, углероду, сере и др. В этих программах обычно участвует от 5 до 10 профильных лабораторий, в том числе и ЦЛ ВСЕГЕИ, по объектам, включенным в область аккредитации. С целью апробации новой методики лаборатория принимала участие в ряде программ по определению золота и элементов платиновой группы в геологических образцах.

Оценку качества результатов проводят, как правило, по Z-показателю, рассчитываемому по формуле  $Z = (x - X)/s$ , где  $x$  – результат участника,  $X$  – опорное значение, в качестве которого часто принимают среднее по выборке (приписанное значение), за исключением результатов аутсайдеров,  $s$  – оценка стандартного отклонения среднего значения. Иногда величина  $s$  рассчитана как функция Горвица [14] и задана заранее. При нормальном распределении ожидается, что 95 % результатов попадает в интервал, полуширина которого равна двум стандартным отклонениям среднего значения. Исходя из этого, при  $|Z| \leq 2,0$  результат считают удовлетворительным относительно данной выборки.

В табл. 3 приведены результаты МСИ № 7-РО-2016 по определению содержания платины в платиносодержащих рудах (провайдер ООО «НТЦ «МинСтандарт»). В программе приняли участие пять лабораторий. ЦЛ ВСЕГЕИ представила данные, полученные по методике с атомно-абсорбционным окончанием и новой методике.

По данным таблицы очевидно, что лаборатория успешно справилась с поставленной задачей: Z-индекс оказался намного меньше 2. Более того, методика с масс-спектрометрическим окончанием позволила получить результаты, более близкие к среднему значению.

В программе МСИ № 3.7/2017 «Руды цветных металлов и продукты их переработки» (провайдер ФГБУ «ВИМС») участвовали 14 лабораторий.

Таблица 4

**Результаты анализа образцов руды  
на содержание золота и платиноидов, г/т**

Шифр образца	Химический элемент	Приписанное значение	Полученное значение	Z-индекс	Заключение
OK 111/2017 *	<b>Руда сульфидная медно-никелевая медистовкрапленная</b>				
	Au	0,29 ± 0,05	0,34	0,56	Удовл.
	Pt	1,15 ± 0,08	1,17	0,06	»
	Pd	4,53 ± 0,34	5,02	0,51	»
	Rh	0,025 ± 0,004	0,030	0,63	»
	Ru	0,0062 ± 0,0009	0,0074	0,63	»
OK 112/2017 *	<b>Хвосты отвалыные</b>				
	Au	0,047 ± 0,006	0,042	0,36	Удовл.
	Pt	0,37 ± 0,05	0,39	0,18	»
	Pd	1,15 ± 0,04	1,24	0,32	»
	Rh	0,22 ± 0,03	0,24	0,29	»
	Ru	0,07 ± 0,02	0,08	0,50	»
OK 113/2017 *	<b>Руда сульфидная медно-никелевая богатая</b>				
	Au	0,18 ± 0,03	0,19	0,20	Удовл.
	Pt	1,38 ± 0,09	1,29	0,24	»
	Pd	6,5 ± 0,4	7,2	0,54	»
	Rh	0,89 ± 0,09	0,92	0,13	»
	Ru	0,27 ± 0,04	0,26	0,13	»
CO-135/16 **	<b>Руда медная (MST-A122)</b>				
	Au	0,091	0,082	0,33	Удовл.
CO-136/16 **	<b>Хвосты отвалыные медного производства (MST-A123)</b>				
	Au	0,065	0,050	0,77	Удовл.

\* Провайдер ФГБУ «ВИМС», МСИ № 3.7/2017.

\*\* Провайдер ООО «НТЦ «МинСтандарт», МСИ № G-Ср-2018.

Определяемые характеристики – никель, медь, кобальт, платина, палладий, родий, рутений, иридий, золото, серебро, мышьяк, селен, цинк, свинец. Было проанализировано три образца, Результаты по определению золота и элементов платиновой группы представлены в табл. 4.

В МСИ № G-Ср-2018 (провайдер ООО «НТЦ «МинСтандарт») определяемыми характеристиками были низкие содержания золота в медных рудах и хвостах отвалыных медного производства. ЦЛ ВСЕГЕИ представила данные, полученные по новой методике с масс-спектрометрическим окончанием (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что Z-индекс по всем элементам значительно ниже критического значения

2,0 (меньше 1,0), что подтверждает соответствие полученных результатов средним значениям по выборке.

Таким образом, единственным принципиальным моментом при выборе между пробирной плавкой и кислотным разложением остается вопрос, обеспечивает ли навеска 10 г, используемая в данной методике, необходимую представительность при стандартной процедуре истирания проб до крупности зерна 0,074 мкм (200 меш). В основном этот вопрос имеет принципиальное значение при анализе проб на золото. Следует отметить, что в научной литературе полностью отсутствуют сведения о проведении полномасштабных экспериментов по определению оптимальной навески пробы для получения достоверных результатов при анализе платиноидов, однако по умолчанию считают данный вопрос не столь существенным, как для золота.

Для объективной оценки этого обстоятельства были использованы результаты межлабораторных экспериментов, проводимых в рамках международной программы проверки квалификации Round Robin (Geostats Pty Ltd, Австралия) по анализу горных пород и руд различного состава, в которой с 2010 г. участвует на постоянной основе ЦЛ ВСЕГЕИ. Наряду с определением базовых элементов (Cu, Pb, Zn, Ni, Co и As), а также серебра, серы, углерода большое внимание уделяется определению золота в различных матрицах в широком интервале концентраций (от тысяч грамм на тонну до первых миллиграмм на тонну). Следует подчеркнуть, что участие в данной программе – единственная возможность оценить качество определения лабораторией сверхнизких содержаний золота в независимом эксперименте.

Программа включает два раунда в год, в ней принимает участие более 240 лабораторий мира. Из всего списка лабораторий-участниц только семь – формально российских. При этом две из них – филиалы ALMS (Alex Stewart), одна – филиал SGS. Количество лабораторий горнорудных предприятий – 101, коммерческих – 140.

Многие лаборатории являются филиалами крупнейших мировых сетевых лабораторных организаций – ACTLABS, SGS, ALSM.

Все лаборатории были условно разделены провайдером на две категории: коммерческие (к ним отнесена ЦЛ ВСЕГЕИ) и шахтные (горнорудные). По всем разделам программы последние лидируют по количеству «выскакивающих» результатов. Особенно велики эти «отскоки» (в сторону увеличения) для раздела программы «низкие содержания золота». Недаром в руководстве по качеству компании AngloGold Ashanti (ЮАР) запрещается привлекать для анализа на золото лаборатории горнорудного производства при проведении поисковых и разведочных работ: очень велика опасность заражения проб. Вообще количество лабораторий-участниц по этому разделу обычно в 2–3 раза меньше общего числа участников программы.

С момента участия ВСЕГЕИ в этой программе золото после переведения пробы в раствор определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Начиная с 2016 г. для определения низких содержаний золота в пробах (до 1 г/т) наряду со стандартной методикой использовали описанную выше масс-спектрометрическую. Результаты раундов 2016–2018 гг. сведены в табл. 5. Приведены данные ЦЛ (средние значения из трех параллельных опытов), средние значения по выборке из результатов всех участников, за исключением

аутсайдеров, стандартные отклонения по выборке от среднего, показатель  $Z$ . Критическим абсолютным значением показателя  $Z$  организаторами программы выбрано значение 3,0.

Из таблицы следует, что  $Z$ -индекс по всем пробам и в этом случае значительно ниже критического значения (по абсолютной величине). А это указывает на полное соответствие полученных результатов средним значениям по выборке. На рисунке приведено распределение  $Z$ -индекса при анализе проб с низким содержанием золота,

Таблица 5

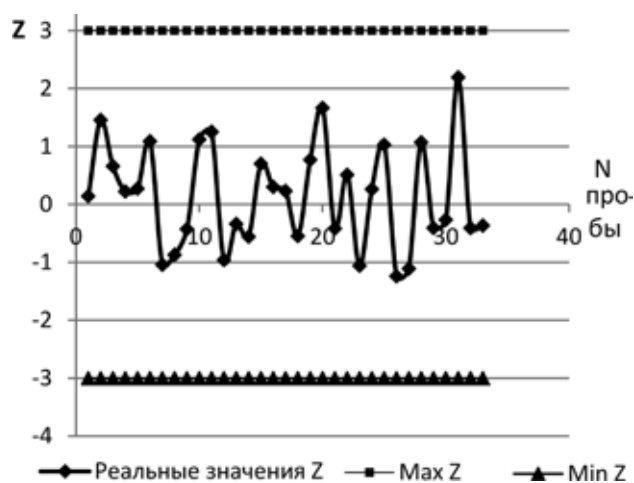
**Результаты определения низких содержаний золота в образцах горных пород и руд по программе Round Robin (Австралия), г/т**

Раунд	Шифр образца	ЦЛ ВСЕГЕИ	Среднее	Стандартное отклонение	$Z$	Оценка
Апрель 2016	GLG-316-1	0,078	0,077	0,006	0,14	Удовл.
	GLG-316-2	0,169	0,151	0,013	1,45	»
	GLG-316-3	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-316-4	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-316-5	< 0,002	0,004	0,003	#	»
	G-316-1	0,32	0,31	0,02	0,66	»
	G-316-3	0,21	0,21	0,01	0,22	»
	G-316-4	0,24	0,24	0,01	0,27	»
	G-316-5	0,53	0,50	0,02	1,09	»
Октябрь 2016	GLG-916-1	0,002	0,005	0,003	-1,04	»
	GLG-916-2	0,002	0,003	0,002	-0,87	»
	GLG-916-3	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-916-4	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-916-5	0,022	0,023	0,003	-0,43	»
	G-916-3	1,05	1,01	0,04	1,12	»
	G-916-4	0,54	0,51	0,02	1,25	»
Апрель 2017	GLG-317-1	0,142	0,150	0,010	-0,96	»
	GLG-317-2	0,186	0,190	0,012	-0,34	»
	GLG-317-3	0,091	0,096	0,007	-0,56	»
	GLG-317-4	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-317-5	0,080	0,077	0,006	0,70	»
	G-917-6	0,772	0,76	0,04	0,3	»
	G-917-7	0,757	0,75	0,03	0,23	»
Октябрь 2017	GLG-917-1	0,0578	0,060	0,004	-0,55	»
	GLG-917-2	0,1977	0,190	0,010	0,77	»
	GLG-917-3	0,2452	0,222	0,014	1,66	»
	GLG-917-4	0,0023	0,004	0,004	-0,42	»
	GLG-917-5	< 0,002	0,004	0,003	#	»
Апрель 2018	GLG-318-1	0,266	0,259	0,013	0,51	»
	GLG-318-2	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	GLG-318-3	0,200	0,214	0,013	-1,06	»
	GLG-318-4	0,242	0,239	0,013	0,26	»
	GLG-318-5	< 0,002	0,003	0,002	#	»
	G-318-1	1,09	1,05	0,04	1,03	»
	G-318-3	0,66	0,73	0,03	-1,24	»
	G-318-7	0,29	0,31	0,01	-1,11	»
G-316-8	0,82	0,79	0,03	1,07	»	
Октябрь 2018	GLG-918-1	0,094	0,098	0,009	-0,41	»
	GLG-918-2	0,044	0,046	0,007	-0,27	»
	GLG-918-3	0,107	0,083	0,011	2,19	»
	GLG-918-4	0,023	0,025	0,005	-0,41	»
	GLG-918-5	0,013	0,015	0,005	-0,37	»
Октябрь 2019	GLG-919-1	0,118	0,122	0,008	-0,43	»
	GLG-919-2	0,686	0,636	0,035	1,43	»
	GLG-919-3	0,077	0,077	0,006	0,02	»
	GLG-919-4	0,012	0,011	0,002	0,38	»
	GLG-919-5	0,036	0,035	0,003	0,32	»

**Результаты определения золота в пробах горных пород различными методами с «полным» разложением проб по программе профессионального тестирования Round Robin (Geostats Pty Ltd, Австралия), г/т**

Раунд	Шифр	Среднее, пробирная плавка – ААС, 50 г	ВСЕГЕИ. Кислотное разложение – ИСП МС, 10 г	∣	Соответствие отраслевому нормативу ОСТ 41-08-214-04	Vecquerel Lab. Канада NAA	∣	IQR, ppm
Апрель 2016	G-316-1	0,31	0,32	0,66	Соотв.	0,33	1,16	0,03
	G-316-2	1,04	1,01	0,90	»	1,26	6,25	0,05
	G-316-3	0,21	0,21	0,22	»	0,22	0,99	0,02
	G-316-4	0,24	0,24	0,27	»	0,24	0,27	0,01
	G-316-5	0,50	0,53	1,09	»	0,50	0,16	0,03
	G-316-6	1,40	1,40	0,06	»	1,37	0,65	0,06
	G-316-7	5,85	6,06	1,15	»	6,37	2,81	0,23
	G-316-8	6,11	6,32	1,02	»	6,10	0,04	0,26
	G-316-9	1,75	1,78	0,24	»	1,57	1,51	0,16
	G-316-10	4,65	5,96	4,85	»	4,33	1,16	0,36
Октябрь 2016	G-916-1	1,72	1,74	0,28	»			0,07
	G-916-2	1,98	2,03	0,79	»			0,07
	G-916-3	1,01	1,05	1,12	»			0,05
	G-916-4	0,51	0,54	1,25	»			0,03
	G-916-5	19,92	21,20	1,86	»			0,75
	G-916-6	30,94	32,70	2,01	»			0,92
	G-916-7	4,51	4,70	1,37	»			0,20
	G-916-8	3,20	3,63	3,58	»			0,14
	G-916-9	3,13	3,91	4,11	»			0,24
	G-916-10	2,81	3,54	5,21	»			0,17
Апрель 2017	G-317-1	11,03	10,26	1,98	»			0,47
	G-317-2	12,97	13,96	2,55	»			0,50
	G-317-3	16,81	18,25	2,37	»			0,78
	G-317-4	23,97	27,00	3,65	»			1,02
	G-317-5	4,23	4,19	0,28	»			0,18
	G-317-6	0,21	0,32	5,5	»			
	G-317-7	1,75	2,00	2,07	»			
	G-317-8	5,85	5,88	0,18	»			
	G-317-9	6,11	6,68	2,76	»			
	G-317-10	9,82	10,70	2,75	»			
Октябрь 2017	G-917-1	48,52	48,67	0,13	»			1,24
	G-917-2	24,36	24,3	0,08	»			0,85
	G-917-3	24,59	24,67	0,14	»			0,76
	G-917-4	5,10	5,14	0,22	»			0,22
	G-917-5	4,90	4,88	0,11	»			0,21
	G-917-6	0,76	0,772	0,3	»			0,04
	G-917-7	0,75	0,757	0,23	»			0,04
	G-917-8	17,12	17,14	0,04	»			0,54
	G-917-9	12,14	12,16	0,05	»			0,50
	G-917-10	3,33	3,12	1,61	»			0,15
Апрель 2018	G-318-1	1,05	1,09	1,03	»	1,07	0,57	0,05
	G-318-2	2,04	2,03	0,15	»	2,05	0,12	0,08
	G-318-3	0,73	0,66	1,24	»	0,72	0,01	0,04
	G-318-4	5,93	5,92	0,05	»	6,30	1,85	0,25
	G-318-5	3,90	3,83	0,56	»	4,10	1,59	0,15
	G-318-6	2,70	2,78	0,83	»	2,60	1,00	0,11
	G-318-7	0,31	0,29	1,11	»	0,31	0,02	0,02
	G-318-8	0,79	0,82	1,07	»	0,78	0,22	0,03
	G-318-9	1,15	1,17	0,36	»	1,17	0,36	0,06
	G-318-10	4,58	4,03	3,23	»	4,80	1,31	0,21
Октябрь 2018	G-918-1	0,36	0,37	0,57	»	0,37	0,39	0,03
	G-918-2	1,43	1,51	1,27	»	1,46	0,50	0,08
	G-918-3	0,52	0,51	0,40	»	0,53	0,39	0,03
	G-918-4	1,24	1,25	0,24	»	1,25	0,24	0,06
	G-918-5	0,86	0,82	1,08	»	0,87	0,18	0,05
	G-918-6	3,38	3,60	2,06	»	3,55	1,58	0,14
	G-918-7	5,87	5,91	0,18	»	6,00	0,61	0,22
	G-918-8	33,57	39,18	4,75	»	33,00	0,49	1,10
	G-918-9	48,26	47,05	0,68	»	48,50	0,14	1,98
	G-918-10	1,46	1,47	0,14	»	1,50	0,71	0,07





Значения Z-индекса по результатам ЦЛ ВСЕГЕИ при анализе проб с низким содержанием Au (Round Robin)

которое наглядно показывает соответствие полученных результатов очень строгим требованиям провайдера, причем наблюдается симметричное распределение отрицательных и положительных значений относительно нулевой линии, что свидетельствует об отсутствии систематики в погрешности анализа.

В табл. 6 приведены данные по анализу проб с более высокими содержаниями золота, которые были получены разными методами: все участники применяли пробирную плавку (навеска 50 г), ЦЛ ВСЕГЕИ – новую методику с кислотным вскрытием и ИСП МС окончанием (навеска 10 г). Для сравнения приведены также результаты анализа части проб, выполненные канадской лабораторией методом нейтронной активации.

Данные таблицы, полученные одним методом в разных лабораториях, очень близки друг другу, а рассчитанное отклонение от среднего (интерквартильный размах выборки – IQR) весьма незначительно. Тем не менее данные, полученные в ЦЛ ВСЕГЕИ по альтернативной методике с использованием в пять раз меньшей навески, чем в ходе пробирной плавки, в подавляющем большинстве случаев укладываются в интервал допустимых значений даже при столь строгой оценке результатов. В тех же случаях, где наблюдается небольшое превышение допустимых значений Z-индекса, результаты, однако, полностью соответствуют отраслевому нормативу ОСТ 41-08-214-04 для методик III категории точности [3].

**Заключение.** Отметим, что до сих пор бытующее в геологических кругах мнение о незаменимости пробирной плавки для определения золота сильно преувеличено. Скорее, это связано с некоторой инерционностью подхода к анализу геологических материалов, а также, несомненно, с отсутствием публикаций по широким независимым сравнительным экспериментам с использованием арбитражных и новейших методик. Современные методы исследования вещества, в ряду которых ИСП МС занимает лидирующее

место, позволяют достичь более низких пределов определения благородных металлов из навесок, меньших в 3–5 раз, но с той же точностью, что и было доказано с помощью независимых международных экспериментов. При этом используется гораздо более универсальный прием вскрытия проб различного состава – кислотное разложение, менее затратное и более экологичное. Разумеется, речь не идет о крупном золоте месторождений, но в этом случае и навеска 50–100 г не гарантирует правильности определения в единицах грамм на тонну.

Новая методика переведения проб различного матричного состава в раствор с масс-спектрометрическим окончанием, разработанная в ЦЛ ВСЕГЕИ, обладает универсальностью и позволяет анализировать пробы горных пород в широком диапазоне концентраций благородных металлов, в том числе и вблизи заявленных пределов определения, соответствуя по точности III категории отраслевого стандарта.

1. Анализ минерального сырья / Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. Изд-е второе, перераб. и доп. – Л.: Ленгосхимиздат, 1956. – 1055 с.

2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. Изд-е 2-е, стереотипное. – М.: Едиториал УРСС, 2005. – 592 с.

3. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. Управление качеством аналитических работ: ОСТ 41-08-214-04. УКАР. – Введ. 2005.06.01. – М.: РИС ВИМС, 2004. – 92 с.

4. Данилова Ф. И., Федотова И. А., Назаренко Р. М. Пробирно-химико-спектральное определение металлов группы платины и золота в сульфидных медно-никелевых рудах и продуктах их переработки // Заводская лаборатория. – 1982. – Т. 48, № 8. – С. 9–10.

5. Смирнова С. В., Плетнев И. В. Новые ионные жидкости для экстракционного концентрирования // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, № 1. – С. 3.

6. Способ извлечения благородных металлов из раствора сорбцией: пат. 2267544 Российская Федерация / В. Г. Лобанов, Б. К. Радионов, В. И. Скороходов, О. Ю. Горьева, С. А. Лобанова, А. А. Притчин. – № 2004123277/02; заявл. 28.07.2004; опубл. 10.01.2006. Бюл. № 01. – 7 с.

7. Способ качественного и количественного определения органических соединений благородных металлов в породах различного состава: пат. 2354967 Российская Федерация / А. Ф. Сметанников, Б. Л. Серебряный, А. Е. Красноштейн. – № 2007134762/28 2; заявл. 18.09.2007; опубл. 10.05.2009.

8. Способ определения золота: авт. свид. 880985 СССР / А. С. Бажов, Е. А. Соколова. – № 2843784; заявл. 05.10.1979; опубл. 15.11.1981. Бюл. № 42. – 3 с.

9. Способ определения содержания палладия и платины в рудах: пат. 2283356 Российская Федерация / Ю. А. Миргород, В. Ю. Аникин, А. С. Бычихин. – № 2005100165/02; заявл. 11.01.2005; опубл. 10.09.2006. Бюл. № 25. – 4 с.

10. Способ определения количественного содержания благородных металлов в горных породах и отвалах горнорудного производства: пат. 2425363 Российская Федерация / Г. А. Олейникова, М. Н. Сербина, И. В. Реутова – № 2010119745/15; заявл. 17.05.2010; опубл. 27.07.2011. Бюл. 21. – 12 с.

11. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки: пат. RU 2 288 288 Российская Федерация / Б. Л. Серебряный, Ю. Б. Макаров, Л. Г. Симакова, Л. В. Чекашкина, А. В. Мандругин. — № 2005115829/02; заявл. 25.05.2005; опублик. 27.11.2006.
12. Способ совместного отделения металлов платиновой группы: пат. 2004128063 Российская Федерация / С. Асано, С. Хегури, Й. Манабе, М. Касаи, Х. Курокава. — № 2004128063/02; заявл. 20.09.2004; опублик. 27.04.2009. Бюл. № 12. — 21 с.
13. Afenia P. Treatment of Refractory Gold Ores // *Minerals Engineering*. — 1991. — Vol. 4. — Pp. 1043.
14. Albert R, Horwitz W. The amazing Horwitz Function // *Journal of Analytical Chemistry*. — 1997. — Vol. 69. — Pp. 789.
6. Lobanov V. G., Radionov B. K., Skorokhodov V. I., Goryaeva O. Yu., Lobanova S. A., Pritchkin A. A. Sposob izvlecheniya blagorodnykh metallov iz rastvora sorbtsiey [Method for extracting noble metals from solution by sorption]. Patent 2267544 Rossiyskaya Federatsiya no. 2004123277/02 (2006).
7. Smetannikov A. F., Serebryanyy B. L., Krasnoshteyn A. E. Sposob kachestvennogo i kolichestvennogo opredeleniya organicheskikh soedineniy blagorodnykh metallov v porodakh razlichnogo sostava [Method for the qualitative and quantitative determination of organic compounds of noble metals in rocks of various composition]. Patent 2354967 Rossiyskaya Federatsiya no. 2007134762/28 2 (2009).
8. Bazhov A. S., Sokolova E. A. Sposob opredeleniya zolota [Method for determining gold]. Avtorskoe svidetel'stvo 880985 Soyuz Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik no. 2843784 (1981).
9. Mirgorod Yu. A., Anikin V. Yu., Bychikhin A. S. Sposob opredeleniya soderzhaniya palladiya i platiny v rudakh [Method for determining the content of palladium and platinum in ores]. Patent 2283356 Rossiyskaya Federatsiya no. 2005100165/02 (2006).
10. Oleynikova G. A., Serbina M. N., Reutova I. V. Sposob opredeleniya kolichestvennogo soderzhaniya blagorodnykh metallov v gornykh porodakh i otvalakh gornorudnogo proizvodstva [Procedure for determination of quantitative contents of valuable metals in rock and piles of metal mining production]. Patent 2425363 Rossiyskaya Federatsiya no. 2010119745/15 (2011).
11. Serebryanyy B. L., Makarov Yu. B., Simakova L. G., Chekashkina L. V., Mandrugina A. V. Sposob probirnogo opredeleniya zolota v rudakh i produktakh ikh pererabotki [Method for assay determination of gold in ores and products of their processing]. Patent RU 2 288 288 Rossiyskaya Federatsiya no. 2005115829/02 (2006).
12. Asano S., Kheguri S., Manabe Y., Kasai M., Kurokava Kh. Sposob sovmeznogo otdeleniya metallov platinovoy gruppy [Method of joint separation of platinum group metals]. Patent 2004128063 Rossiyskaya Federatsiya no. 2004128063/02 (2009).
13. Afenia P. Treatment of Refractory Gold Ores. *Minerals Engineering*, 1991, vol. 4, pp. 1043.
14. Albert R., Horwitz W. The amazing Horwitz Function. *Journal of Analytical Chemistry*, 1997, vol. 69, pp. 789.
1. Analiz mineral'nogo syr'ya [Analysis of mineral raw materials]. Ed. by Yu. N. Knipovich, Yu. V. Morachevsky. Izd. vtoroe, pererabotannoe i dopolnennoe. Leningrad, Lengoskhimizdat, 1956, 1055 p.
2. Analiticheskaya khimiya metallov platinovoy gruppy: Sbornik obzornykh statey [Analytical chemistry of platinum group metals: Collection of review articles]. Compilers and editors: Yu. A. Zolotov, G. M. Varshal, V. M. Ivanov. Izd. 2-e, stereotipnoe. Moscow, 2005, 592 p.
3. Vnutrenniy laboratornyy kontrol' tochnosti (pravil'nosti i pretsizionnosti) rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [Internal laboratory control of the accuracy (correctness and precision) of the results of quantitative chemical analysis]. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot: OST 41-08-214-04. UKAR. Introduced 2005.09.01. Moscow, 2004, 92 p.
4. Danilova F. I., Fedotova I. A., Nazarenko R. M. Probirno-khimiko-spektral'noe opredelenie metallov gruppy platiny i zolota v sul'fidnykh medno-nikelevykh rudakh i produktakh ikh pererabotki [Assay-chemical-spectral determination of metals of the platinum and gold group in sulfide copper-nickel ores and products of their processing]. *Zavodskaya laboratoriya*, 1982, vol. 48, no. 8, pp. 9–10. (In Russian).
5. Smirnova S. V., Pletnev I. V. New ionic liquids for extraction preconcentration. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 1, pp. 3. (In Russian).

Олейникова Галина Андреевна — канд. хим. наук, начальник, Центральная лаборатория (ЦЛ), ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<Galina\_Oleynikova@vsegei.ru>

Борин Юрий Николаевич — зав. сектором, ЦЛ, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <Iouri\_Borin@vsegei.ru>

Кудряшов Валерий Леонидович — зав. лабораторией, ЦЛ, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <Valery\_Kudryashov@vsegei.ru>

Шишлов Владимир Анатольевич — вед. инженер, ЦЛ, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <Vladimir\_Shishlov@vsegei.ru>

Шевченко Сергей Семенович — канд. геол.-минерал. наук, зам. ген. директора, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <Sergey\_Shevchenko@vsegei.ru>

Петров Олег Владимирович — чл.-корр. РАН, доктор геол.-минерал. наук, доктор экон. наук, ген. директор, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<vsegei@vsegei.ru>

Oleynikova Galina Andreevna — Candidate of Chemical Sciences, Chief, Central Laboratory, VSEGEI<sup>1</sup>.

<Galina\_Oleynikova@vsegei.ru>

Borin Yuriy Nikolaevich — Head of Sector, Central Laboratory, VSEGEI<sup>1</sup>. <Iouri\_Borin@vsegei.ru>

Kudryashov Valeriy Leonidovich — Head of Laboratory, Central Laboratory, VSEGEI<sup>1</sup>. <Valery\_Kudryashov@vsegei.ru>

Shishlov Vladimir Anatol'evich — Leading Engineer, Central Laboratory, VSEGEI<sup>1</sup>. <Vladimir\_Shishlov@vsegei.ru>

Shevchenko Sergey Semenovich — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Deputy General Director, VSEGEI<sup>1</sup>.

<Sergey\_Shevchenko@vsegei.ru>

Petrov Oleg Vladimirovich — Corresponding Member of RAS, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Doctor Economic Sciences, Director General, VSEGEI<sup>1</sup>. <vsegei@vsegei.ru>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, Россия, 199106.

A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74 Sredny Prospect, St. Petersburg, Russia, 199106.