

УДК 543.421

## ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В МОРСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ПОСЛЕ ЕГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДИБУТИЛСУЛЬФИДОМ В ТОЛУОЛЕ

Блохин Максим Геннадьевич<sup>1</sup>,  
blokhin@feji.ru

Зарубина Наталья Владимировна<sup>1</sup>,  
zarubina@feji.ru

Иванов Владимир Викторович<sup>1</sup>,  
d159327@yandex.ru

Михайлик Павел Евгеньевич<sup>1</sup>,  
mikhailik@feji.ru

<sup>1</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

**Актуальность** исследования обусловлена необходимостью наработки методических решений по количественному определению содержания золота в железомарганцевых образованиях и других геологических объектах в связи с существующими здесь химико-аналитическими трудностями и недостаточным количеством стандартных образцов состава железомарганцевых образований с надежно аттестованным содержанием в них золота.

**Цель:** проверка применимости методики экстракции золота с использованием нефтесульфидов (дibuтилсульфида в толуоле) к определению золота в железомарганцевых образованиях с электротермическим атомно-абсорбционным окончанием, наряду с методикой извлечения золота его соосаждением с теллуром.

**Объекты:** пробы железомарганцевых образований из различных районов северной части Тихого океана, а также российский стандартный образец состава с аттестованным содержанием золота ООПЕ 603 (СДО-6) и стандарт Геологической службы США NOD-A-1.

**Методы.** Проведено концентрирование золота при его определении в железомарганцевых образованиях по методикам экстракции дibuтилсульфидом в толуоле и соосаждением с теллуром и электротермическим атомно-абсорбционным анализом. Обработка полученных результатов проведена с применением методов математической статистики.

**Результаты.** Методика экстракции золота с дibuтилсульфидом в толуоле показала свое преимущество для целей анализа железомарганцевых образований, по сравнению с процедурой соосаждения с теллуром, в связи с ее высокой селективностью, позволяющей избавляться от влияния матричных компонентов, в первую очередь железа, формирующего мешающее наложение спектральных линий при атомно-абсорбционном определении золота. Методика экстракции золота с дibuтилсульфидом была апробирована для анализа образцов железомарганцевых образований из различных районов северной части Тихого океана, а также стандартных образцов состава железомарганцевых образований – российском ООПЕ 603 (СДО-6) и американском стандарте NOD-A-1. Использование воздушносухой навески 2 г образца дало удовлетворительный результат при анализе стандартного образца СДО-6 с аттестованным содержанием золота  $10 \pm 6$  нг/г, но не позволило успешно проанализировать образец NOD-A-1, для которого были получены невоспроизводимые результаты. В этой связи для определения в данном стандарте золота рекомендуется использование еще больших навесок. Атомно-абсорбционное определение золота в изученных образцах железомарганцевых образований по предлагаемой методике показало результаты, отвечающие требованиям геохимического анализа, в том числе и по сравнению с ИСП-МС методом. Однако проведенное ранее электронно-микроскопическое исследование железомарганцевых корок северо-западной части Тихого океана выявило присутствие в них частиц самородного золота, что может, в свою очередь, вызывать методические сложности в процессе отбора представительной пробы и в процедуре подготовки образцов железомарганцевых образований к анализу.

### Ключевые слова:

Атомно-абсорбционный анализ, золото, экстракция, дibuтилсульфид, «эффект самородка», железомарганцевые образования, стандартные образцы состава.

### Введение

Точное количественное определение содержания золота (Au) в железомарганцевых образованиях (ЖМО) Мирового океана важно как для понимания геохимических процессов генезиса этих отложений, так и для формирования представления о перспективности ЖМО в качестве потенциального золотоносного минерального сырья. Анализ этого элемента в ЖМО проблематичен в связи с его низким содержанием, большой неоднородностью и помехами со стороны матричных элементов, присутствующих в ЖМО в высо-

ких концентрациях. Также в настоящее время имеется лишь несколько стандартных образцов состава (СОС) ЖМО, как отечественных, так и зарубежных, с достоверно аттестованным содержанием в них золота [1].

Таким образом, наработка методических решений по определению содержания золота в ЖМО и других геологических пробах является актуальной задачей и на сегодняшний день, несмотря на многочисленное количество работ, посвященных данной тематике и многолетнее изучение этого вопроса рядом исследователей [2–8 и др.].

Наиболее широко для этого используются несколько методов, таких как инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), сопровождаемых различными вариантами пробоподготовки к анализу [9].

Для снижения предела определения золота в ЖМО и устранения влияния элементов матрицы в химико-аналитическом наборе методик, предполагающих разложение проб, применяют ряд подходов, связанных с предварительным отделением от матрицы и выделением золота до стадии непосредственного инструментального определения. С этой целью используются различные методики разделения и концентрирования, описанные в литературе, такие как: применение колонок для предварительного концентрирования на основе янтарных смол или активированного угля [10, 11], использование сорбентов из протеин-обогащенной биомассы [12], сорбционное концентрирование на анионите Dowex-1×8 [1], экстракция метилизобутилкетона [13], микроэкстракция 1,5-дифенил-1,3,5-пентантрионом в качестве хелатирующего агента [14] и ряд других. В настоящее время особое внимание уделяется бесцианидной экстракции золота, и здесь может успешно применяться N-бромсукцинимид [15].

Метод пробирной плавки также по-прежнему широко применяется в аналитической практике и зачастую считается эталонным методом прецизионного определения содержания золота [16–18]. Это метод может иметь различные инструментальные окончания, чаще всего ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФА и ААС [19], но встречаются и другие варианты, например, УФ-спектрофотометрия [20].

Основных причин, по которым пробирный анализ считается надежным методом определения золота в геохимических исследованиях, несколько: (1) предполагается, что это метод «полного» разложения пробы и (2) большая представительность пробы, по сравнению с другими методами. Размер навески в пробирном анализе обычно составляет от 30 до 50 г и эффективно снижает риск «эффекта самородка» (англ. «nugget effect») [17].

Этот эффект можно описать как явление, обнаруживающееся в связи с присутствием в образце неоднородно распределенных дискретных частиц свободного самородного золота и вытекающими сложностями с отбором представительной навески из пробы и переводом золота в анализируемую форму. Здесь же можно обозначить трудности, возникающие на стадии пробоподготовки образцов для получения их порошкообразной формы. Отдельные частицы золота пластичны и ковки и могут «размазываться» на измельчительном оборудовании, что приводит к потерям аналита. Хотя данные сложности будут играть значение для всех методов, где в анализе используются относительно небольшие навески измельченных проб. Для повышения достоверности определения

свободного золота можно применять специальные подходы, в частности гравитационное обогащение [21].

В литературе есть сведения о заниженных на 14–26 % содержаниях золота в геологических образцах, установленных с помощью метода пробирной плавки, по сравнению с данными, полученными с помощью ИНАА [22]. ИНАА – это, по существу, неразрушающий и независимый от матричной основы метод. С его помощью определяются валовые содержания металлов, в отличие от кислотного разложения, которое представляет собой процесс выщелачивания и где может играть роль форма нахождения анализируемого компонента. Но и у метода ИНАА есть определенные ограничения, особенно в части, касающейся экспрессности анализа. Так, примерно неделя уходит на ядерный распад ряда активированных элементов, особенно натрия, прежде чем можно будет проводить измерение золота [23].

Говоря о применении «мокрой» химии для пробоподготовки образцов минерального сырья к определению золота, отметим, что уже долгое время как «царская водка», так и еще более агрессивная кислотная обработка с добавлением фтористоводородной и хлорной кислот используются в этом случае. Последний вариант часто называют «полным» или «четырёхкислотным» разложением. Характеризуя способ кислотного вскрытия проб для элементного анализа геологических материалов, стоит сказать, что ему присущи как хорошая способность переводить металлы в раствор, так и относительно низкая стоимость используемых реагентов.

Этот подход, однако, требует достаточно хорошей гомогенизации проб, так как предполагается использование относительно небольших (от нескольких сотен миллиграммов до единиц граммов) навесок. При анализе СОС, аттестованных на золото, и самих проб рекомендуется допускать максимальную величину частиц 200 меш, а лучше и меньшего размера, чтобы снизить степень инкапсуляции золота и «эффект самородка». Хотя ранее полученные результаты по определению золота при различных вариантах кислотной обработки и типах проб показали, что анализ золота в геологических материалах может быть более сложным и нестандартным, чем определение других металлов, и его следует рассматривать в каждом конкретном случае. Так, в одном из исследований использовалось всего 0,1–0,2 г образцов относительно низкой степени измельчения (~170 мкм или 90 меш) и была продемонстрирована высокая точность определения золота и серебра [24].

При измерении содержания золота в почвах и речных отложениях Б.К. Уорд и его коллеги [25] предположили, что «эффект самородка» может быть значительно уменьшен предварительным разделением почвы и глинистых материалов перед разложением «царской водкой». Другое исследование с использованием 0,5–1 г стандартных геологических образцов SARM-7 и SU-1a с микроволновым разложением при низком давлении в закрытых сосудах показало неудовлетворительные показатели степени извлечения аналита на

стадии пробоподготовки и сходимости результатов определения золота [26]. Экспериментально было продемонстрировано, что инкапсулирование золота в силикатах – это еще один источник вариаций при определении этого элемента в пробах горных пород, хотя, может быть, не такой распространенный, как считалось ранее. Так, в одном из исследований было обнаружено лишь небольшое расхождение результатов, полученных при анализе золота после разложения проб по методикам с «царской водкой» и полным разложением [27, 28].

Для решения методической задачи по определению содержания золота в ЖМО мы использовали метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией. Данный метод, наряду с атомно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектрометрией, относится к методам атомной спектроскопии. Иногда сюда также относят метод ИСП-МС [29]. Все эти методы, при определении с их помощью золота в геологических образцах, имеют как ряд преимуществ, так и некоторые недостатки, связанные в первую очередь со спектральными наложениями на аналитический сигнал золота от компонентов матричной основы пробы, в некоторых случаях недостаточной чувствительностью, точностью анализа [30]. В частности, применение метода ИСП-МС сопряжено с трудностями, вызванными моноизотопностью золота и наложением на его массу  $^{197}\text{Au}$  сигналов ионов  $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  и  $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$ , учитывая, что содержание Hf и Ta в геологических образцах может быть достаточно высоким [31]. Хотя метод ИСП-МС высокого разрешения позволяет уйти от этой проблемы [32], его использование в России может быть ограничено значительной стоимостью оборудования и сложностями его поставки. К тому же применение высокого разрешения в ИСП-МС значительно снижает чувствительность метода [31].

Применение метода ААС, как в варианте пламенной атомизации, так и с использованием графитовой кюветы для определения золота в горных породах, рудах и других геологических объектах, имеет многолетнюю историю [33], но практикуется и в настоящее время [34, 35]. В своем исследовании мы предварительно концентрировали золото экстрагированием с органическими сульфидами [36] и по методике соосаждения с теллуrom [37], так как предполагаемые низкие содержания золота в изучаемых объектах ЖМО, на фоне высоких содержаний матричных элементов, скорее всего не позволили бы проводить анализ напрямую, после кислотного разложения проб, даже с использованием достаточно чувствительного варианта ААС с электротермической атомизацией.

Методика извлечения золота из растворов с применением нефтяных сульфидов известна уже достаточно давно. Она была разработана в 70-е гг. прошлого века в Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР под руководством А.В. Николаева [38]. Нефтяные сульфиды в то время получили промышленное применение как экстрагенты-комплексобразователи солей драгоценных и тяжелых металлов. Их комплексобразующие свойства связаны со способностью устанавливать донорно-

акцепторную связь с металлом передачей пары неподеленных электронов атома серы на вакантную электронную орбиталь металла.

Методика соосаждения с теллуrom была разработана для определения золота, платины, палладия и родия методом ИСП-МС в рудах и горных породах различного состава. Диапазон определяемых по ней содержаний составляет от 20 до 10000 нг/г. Нами было решено проверить ее применимость к определению золота в ЖМО с атомно-абсорбционным окончанием, наряду с методикой извлечения золота с использованием нефтесульфидов (дибутилсульфидом).

#### Материалы и методы

Определение золота было проведено в лаборатории микро- и наноисследований ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа» Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

Исследовались образцы ЖМО (железомарганцевые корки) из различных районов северной части Тихого океана в количестве 5 штук (табл. 3), а также СОС железомарганцевых конкреций с аттестованным содержанием золота – ООПЕ 603 (СДО-6) и NOD-A-1. Пробы № 1 и 3 представляли собой поверхностный слой корок толщиной приблизительно 10–15 мм. Пробы № 2 и 4 являлись валовыми, а проба № 5 – это центральный слой толщиной порядка 20 мм. Для определения золота пробы сначала разлагали открытым способом с использованием смеси плавиковой и соляной кислот, растворяли осадок в царской водке с последующей обработкой раствором соляной кислоты и уже затем экстрагировали (концентрировали) золото из солянокислого раствора в виде комплексного соединения органическим сульфидом (дибутилсульфидом) в толуоле. Этот экстрагент характеризуется высокой избирательностью – вместе с золотом извлекается только палладий, который не мешает определению золота выбранным методом. Определение выполняли по каждой пробе из двух параллелей ввиду предполагаемой значительной дисперсии золота в образцах. Навеска пробы составляла 2,0 г.

Примененная схема кислотного разложения проб при определении золота с последующей экстракцией дибутилсульфидом была следующая:

1. Навески высушенного при  $t=105^\circ\text{C}$  порошка проб массой 2 г помещали в стеклоглеродные тигли.
2. Добавляли  $15\text{ см}^3$  HF конц. и  $5\text{ см}^3$  HCl конц. и оставляли на 10 часов.
3. Нагревали на электропечи тигли с раствором до появления паров HF и выпаривали «досуха».
4. Добавляли к сухому остатку  $20\text{ см}^3$  «царской водки» (на 3 части HCl конц. + 1 часть  $\text{HNO}_3$  конц.).
5. Выдерживали 20 минут, и выпаривали раствор, снова добавляли  $5\text{ см}^3$  «царской водки», выпаривали до влажных солей.
6. Добавляли  $10\text{ см}^3$  HCl конц. и выпаривали до влажных солей.
7. Добавляли  $5\text{ см}^3$  HCl конц. и выпаривали до влажных солей.

8. Добавляли 30 см<sup>3</sup> раствора 1М HCl, доводили до кипения и фильтровали в стеклянные колбы, промывали горячим раствором 1М HCl.
9. Добавляли в колбы по 2 см<sup>3</sup> дибутилсульфида в толуоле и экстрагировали в течение 5 мин.
10. Измеряли в экстрактах концентрацию Au на ААС спектрофотометре.

Для выработки оптимальной схемы подготовки проб ЖМО к определению в них золота также использовалась схема с предварительным выделением золота его соосаждением с теллуром. Методика была частично модифицирована нами, когда осадок после соосаждения растворяли в смеси HCl конц. и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> конц. в соотношении 1:1, и выглядела следующим образом:

1. Навески порошка проб массой 2 г в фарфоровых лодочках помещали на 3 часа в муфельную печь при t=600 °С для их минерализации.
2. Продукт минерализации переносился в стеклоуглеродные тигли.
3. Добавляли 20 см<sup>3</sup> HF конц. в тигли и оставляли на 10 часов.
4. Нагревали на электропечи тигли с раствором до начала выделения паров HF и выпаривали «досуха».
5. Добавляли к сухому остатку 20 см<sup>3</sup> «царской водки» (на 3 части HCl конц. + 1 часть HNO<sub>3</sub> конц.).
6. Выдерживали 20 минут, и выпаривали раствор, снова добавляли 5 см<sup>3</sup> «царской водки», выпаривали до влажных солей.
7. Добавляли 10 см<sup>3</sup> HCl конц. и выпаривали до влажных солей.
8. Добавляли 5 см<sup>3</sup> HCl конц. и выпаривали до влажных солей.
9. Добавляли 30 см<sup>3</sup> раствора 1М HCl, кипятили полученные растворы и фильтровали в стеклянные стаканы, промывали горячим раствором 1М HCl.
10. Добавляли 3 см<sup>3</sup> раствора Те (металлического в азотной кислоте, концентрация 2 мг/см<sup>3</sup>).
11. Нагревали растворы на электропечи.
12. Добавляли 2 см<sup>3</sup> 10 % раствора SnCl<sub>2</sub> до появления устойчивой темной окраски осадка теллура, приливали еще 10 см<sup>3</sup> избытка раствора SnCl<sub>2</sub>, выполняли кипячение до осветления раствора.
13. Растворы фильтровали, обмывали стаканы горячей 2М HCl, фильтрат удаляли.
14. Осадок растворяли в 10 см<sup>3</sup> смеси HCl конц. и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> конц. в соотношении 1:1.
15. Растворы фильтровали, фильтрат промывали теплой 1М HCl и упаривали до 10 см<sup>3</sup>.
16. Измеряли в полученных растворах концентрацию Au на ААС спектрофотометре.

Определение золота в пробе выполняли из двух параллелей.

Содержание Au по обеим схемам пробоподготовки измерялось атомно-абсорбционным методом в режиме электротермической атомизации на спектрофотометре AA-6800 (Shimadzu, Япония). Предел определения золота 0,2 нг/г для методики экстракцией дибутилсульфидом.

### Результаты исследования и их обсуждение

При определении золота атомно-абсорбционным методом как в пламенном варианте, так и при электротермической атомизации в графитовой кювете возникает ряд трудностей, обусловленных в первую очередь спектральными наложениями на аналитическую линию золота 242,8 нм [39]. В частности, такое наложение может давать железо, имеющее полосу поглощения в области 248,3 нм, содержание которого в ЖМО обычно составляет единицы и десятки % мас. Даже с учетом наличия инструментальных способов устранения неселективного поглощения от матричной основы пробы, таких как расщепление спектральных линий в магнитном поле (эффект Зеемана), полностью избавиться от спектральных помех не представляется возможным.

По результатам эксперимента по выбору оптимальной схемы пробоподготовки для последующего измерения концентрации золота мы остановились на методике экстракции золота дибутилсульфидом в толуоле, так как методика соосаждения с теллуром привела к совместному извлечению с золотом железа в концентрациях, оказывающих мешающее влияние на точность определения золота. Отличительной же особенностью методики HСAM 237-С является ее высокая селективность, позволяющая избавиться от влияния матричных компонентов. Дибутилсульфид совместно с золотом извлекает из раствора только палладий, и то при его содержании более 10 мг/дм<sup>3</sup>, что нехарактерно для проб в случае ЖМО. В целом нефтесульфиды являются достаточно доступными и недорогими экстрагентами. Скорость и избирательность процесса экстракции металлов нефтяными сульфидами можно варьировать при помощи состава водно-кислотной среды типа органического растворителя и корректировкой температуры раствора. К недостатку используемой методики можно отнести возможность окисления сульфидов до сульфоксидов при контакте с водными растворами.

Одной из сложностей, связанных с анализом проб с высоким содержанием железа, является сорбция золота на соединениях этого элемента с последующим занижением результатов определения. В этой связи нами была проверена полнота извлечения золота в органическую фазу из проб ЖМО с различным содержанием железа. Также данный эксперимент позволил оценить устранение спектрального наложения сигнала железа на сигнал золота за счет отсутствия совместной экстракции этих элементов по методике HСAM 237-С.

С этой целью был использован сертифицированный раствор, содержащий золото (High-purity standards, USA), который вводили в исследуемые пробы перед экстракцией золота. Последующий анализ показал как отсутствие значимых потерь золота в ходе пробоподготовки, так и отсутствие завышения результатов определения (табл. 1). Данные в столбце «Найдено» приведены уже после вычета исходно содержащегося в пробах золота.

**Таблица 1.** Оценка полноты извлечения золота методом «введено–найдено» ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )

**Table 1.** Evaluation of the completeness of gold recovery using the «added–found» method ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )

Шифр пробы Sample code	Содержание Fe в пробе, % Fe content, %	Введено Added	Найдено Found	RSD, %
		Au, мг/дм <sup>3</sup> /mg/dm <sup>3</sup>		
Med1945/6	0,18	0,040	0,039	2,5
Det 13	18,8	0,040	0,036	10,0

Относительное стандартное отклонение (relative standard deviation – RSD) составило 10 % при содержании железа в пробе 18,8 %, что является приемлемым результатом при таких концентрациях золота.

По предлагаемой методике с использованием экстракции органическими сульфидами было выполнено определение валового содержания золота и дана методическая оценка результатов анализа для СОС конкреций железомарганцевых ГСО 5375-90 (ООПЕ 603) и NOD-A-1 Геологической службы США (табл. 2) и проб ЖМО (табл. 3).

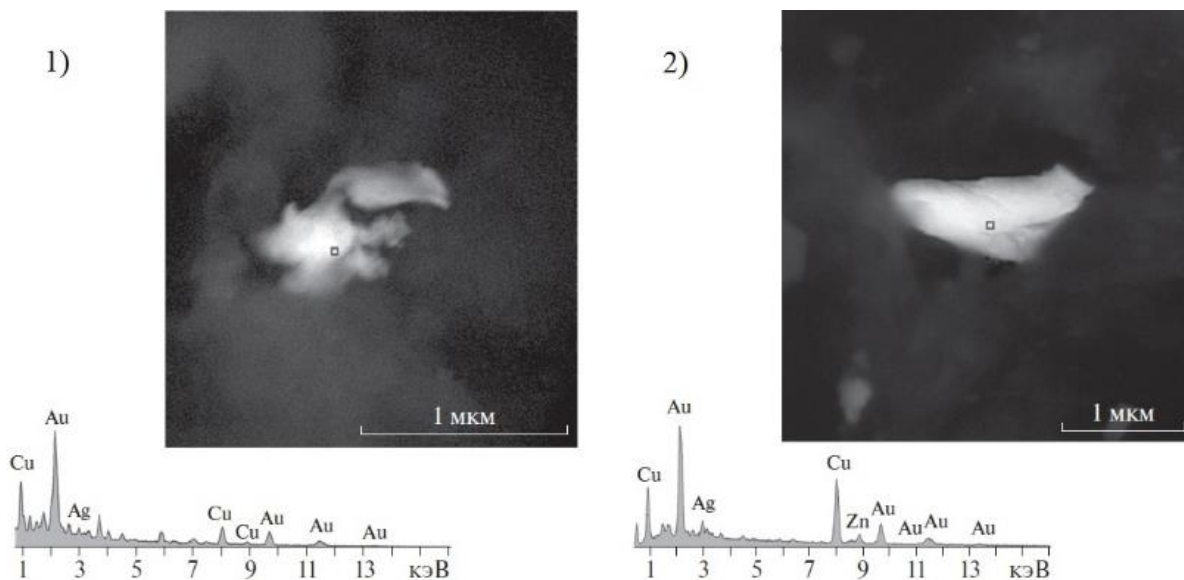
**Таблица 2.** Результаты определения золота в СОС конкреций железомарганцевых ООПЕ 603 и NOD-A-1, нг/г

**Table 2.** Results of gold determination in the CRM of the ferromanganese nodules OOPЕ 603 and NOD-A-1, ng/g

СОС/CRM	Аттестовано Certified	Найдено Found X ( $n=5$ )	RSD, %
ООПЕ 603	10±6	12±5	23,01
NOD-A-1	<9	13-240	–

Полученное нами значение  $RSD=23,01$  % при анализе стандарта СДО-6 коррелирует с данными [6] по определению золота в СОС железомарганцевых корок GSMC-1, -2, CDO-4, -5 по методике предварительного концентрирования с порошкообразным сорбентом ПОЛИОРГС-IV и так же, как и в нашем случае, последующим электротермическим ААС анализом. Величины RSD в упомянутой работе составили от 20,8 до 69,4 %, что может говорить о достаточно неоднородном содержании золота в изученных СОС, так как инструментальное RSD не превышало 4,0 %. Авторами отмечается общий недостаток литературных данных по анализу СОС ЖМО, в частности для образца железомарганцевой конкреции FeMn-1, и методические особенности при определении золота и других благородных металлов в подобных образцах в связи с очень низким соотношением содержаний анализов и компонентов матричной основы проб.

Плохая представительность проб ЖМО при количественном определении в них золота может быть объяснена природными особенностями их состава, такими как присутствие в образцах самородного золота, вызывающего ранее описанный эффект, осложняющий процесс подготовки проб к анализу. В качестве примера можно привести первое обнаружение нами [40] частиц природных сплавов золота в железомарганцевых корках северо-западной части Тихого океана (рисунок) с использованием метода аналитической сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-ЭДС).



**Рисунок.** СЭМ-изображения и ЭДС-спектры состава (мас. %) микрозерен природных Ag–Au–Cu-сплавов из рудных Fe-Mn корок: 1) зерно (Ag – 8,44; Au – 64,19; Cu – 27,36) из корки с гайота Ильичева Магеллановых гор; 2) зерно (Ag – 7,19; Au – 31,39; Cu – 56,66) из корки с гайота Вулканолог Магеллановых гор

**Figure.** SEM images and EDS spectra (wt. %) of natural Ag–Au–Cu alloy micrograins from Fe–Mn ore crusts: 1) grain (Ag – 8,44; Au – 64,19; Cu – 27,36) from Ilyichev guyot of Magellanic mountains crust; 2) grain (Ag – 7,19; Au – 31,39; Cu – 56,66) from Vulcanolog guyot of Magellanic mountains crust

Достаточно большое количество литературных данных приводится по анализу на благородные металлы, в том числе и золото, СОС железомарганцевой конкреции NOD-A-1 [1]. Для этих данных отмечается

сильный разброс, увязываемый с очень низким содержанием определяемых элементов, их дисперсностью, а также различием в методиках пробоподготовки и применяемых инструментальных методах. В ис-

следовании Е.Д. Бережной и А.В. Дубинина [1] полученные значения по содержанию золота в стандартном образце NOD-A-1 также имеют невысокую сходимость: для шести замеров было установлено значение ниже предела определения 0,2 нг/г, а для двух других – 8 и 11 нг/г на сухое вещество. Для решения этой проблемы авторами предлагается увеличение массы анализируемой навески, которая в их эксперименте составляла 0,4–0,8 г высушенной пробы.

В своей работе нами также был проанализирован на содержание золота стандартный образец NOD-A-1 (табл. 2). Были взяты 4 навески по 2 г сухого образца. Полученные в широком диапазоне значения 22, 240, 130 и 13 нг/г превысили допустимое расхождение, и результат анализа нельзя было признать удовлетворительным. Стоит отметить, что на известном интернет-ресурсе GeoReM [41] содержание золота в стандарте NOD-A-1 дается как сомнительное (uncertain) – <9 нг/г. По всей видимости, для достижения удовлетворительной точности определения золота в указанном СОС необходимо еще больше увеличивать массу анализируемой навески. Исследования в данном направлении будут нами продолжены.

Исследованные нами пробы ЖМО содержали золото в достаточно широком диапазоне – от 0,2 до 18 нг/г (табл. 3). Полученные значения после статистической обработки в соответствии с [42] были признаны удовлетворительными и отвечающими нормам погрешности при определении химического состава минерального сырья. Рассчитанные значения среднеквадратичных отклонений результатов анализа (относительной погрешности) не превышали 30 %.

**Таблица 3.** Результаты определения золота в пробах ЖМО, нг/г

**Table 3.** Results of gold determination in samples of ferromanganese formations, ng/g

Шифр пробы Sample code	Геоструктура Geostructure	Район отбора Sampling area	(X±Δ)*
Kost 80/1	Трог Кашеварова Kashevarov Trog	Охотское море Sea of Okhotsk	18±6
Med1945/6	Вулкан Медведева Medvedev Volcano	Японское море Sea of Japan	17±5
Zub 17/1	Гайот Зубова Zubov Guyot	Маршалловы острова, С-З Пацифика Marshall islands, N-W Pacific	2,1±0,6
Ber 124	Массив Вулканологов Vulkanologov Massif	Берингово море Sea of Bering	2,2±0,7
Det 13	Гайот Детройт Detroit Guyot	Императорский хребет, С Пацифика ImperorRidge, N Pacific	0,20±0,06

\*Примечание: X – результат анализа, нг/г; Δ – характеристика погрешности измерения.

\*Note: X is the result of analysis, ng/g; Δ is the measurement precision characteristic.

При этом в образце Det 13 с гайота Детройт был ранее определен [7] широкий набор химических элементов, в том числе платиноидов и золота, методом ИСП-МС по методике сорбционного концентрирования на анионите Dowex-1×8. Причем анализ проводился послойно, всего было проанализировано 7 слоев изучаемого образца. Содержание золота в различных горизонтах составило от 0,2 до 1,0 нг/г, с содержанием в центральной части 0,3 нг/г. Нами было получено сопоставимое значение содержания золота в этом образце (для его центрального слоя) по методике экстракции золота дибутилсульфидом в толуоле – 0,20±0,06 нг/г.

### Заключение

В работе была изучена применимость методик соосаждения золота с теллуром и экстракции с использованием нефтесульфидов (дибутилсульфида) для определения золота в ЖМО с атомно-абсорбционным окончанием с электротермической атомизацией.

Методика экстракции золота с дибутилсульфидом в толуоле показала свое преимущество для целей анализа ЖМО, по сравнению с процедурой соосаждения с теллуром, в связи с ее высокой селективностью, позволяющей избавляться от влияния матричных компонентов, в первую очередь железа, формирующего мешающее наложение спектральных линий при ААС определении золота.

Методика экстракции золота с дибутилсульфидом была апробирована для анализа образцов ЖМО из различных районов северной части Тихого океана, а также стандартных образцов состава ЖМО – российском СОС ООПЕ 603 (СДО-6) и американском стандарте NOD-A-1. Использование воздушносухой навески 2 г образца дало удовлетворительный результат при анализе стандартного образца СДО-6 с аттестованным содержанием золота 10±6 нг/г, но не позволило успешно проанализировать образец NOD-A-1, для которого были получены невоспроизводимые результаты. В этой связи для определения в данном стандарте золота рекомендуется использование еще больших навесок.

ААС определение золота в изученных образцах ЖМО по предлагаемой методике показало результаты, отвечающие требованиям геохимического анализа, в том числе и по сравнению с ИСП-МС методом. Однако проведенное нами ранее электронно-микроскопическое исследование железомарганцевых корок северо-западной части Тихого океана выявило присутствие в них золотых микрозерен, что может в свою очередь вызывать методические сложности в процессе отбора представительной пробы и процедуре подготовки рассмотренных типов минеральных образований к анализу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 18-17-00015, <https://rscf.ru/project/18-17-00015/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережная Е.Д., Дубинин А.В. Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-A-1 // *Геохимия*. – 2017. – № 2. – С. 186–193. URL: <https://doi.org/10.7868/S0016752517010034> (дата обращения 13.10.2022).
2. Harris R.C., Crockett J.H., Stainton M. Palladium, iridium and gold in deep sea manganese nodules // *Geochimica Cosmochimica Acta*. – 1968. – V. 32. – № 10. – P. 1049–1056. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90107-5) (дата обращения 13.10.2022).
3. Glasby G.P., Keays R.R., Rankin P.C. The distribution of rare earth, precious metals and other trace elements in recent and fossil deep-sea manganese nodules // *Geochemical Journal*. – 1978. – V. 12. – № 4. – P. 229–243. URL: <https://doi.org/10.2343/geochemj.12.229> (дата обращения 13.10.2022).
4. Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана / Г.Н. Багурин, Е.В. Коноплева, В.Т. Дубинчук, М.Е. Мельников // *Океанология*. – 2005. – Т. 45. – № 2. – С. 286–294.
5. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources / J.R. Hein, K. Mizell, A. Koschinsky, T.A. Conrad // *Ore Geology Review*. – 2013. – V. 51. – P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001> (дата обращения 13.10.2022).
6. Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюник О.А. Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов // *Геохимия*. – 2020. – Т. 65. – № 4. – С. 328–342. URL: <https://doi.org/10.31857/S0016752520040056> (дата обращения 21.10.2022).
7. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Дрейт, Тихий океан / Е.Д. Бережная, А.В. Дубинин, Е.Н. Зологина, Е.В. Михайлик // *Океанология*. – 2021. – Т. 61. – № 1. – С. 106–115. URL: <https://doi.org/10.31857/S0030157421010032> (дата обращения 25.10.2022).
8. Mikhailik P., Mikhailik E., Ivanov V. Gold in ferromanganese deposits from the NW Pacific // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – № 9. URL: <https://doi.org/10.3390/min11090979> (дата обращения 13.10.2022).
9. Liu Y.H., Wan B., Xue D.S. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – № 9. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24091778> (дата обращения 13.10.2022).
10. Solid phase extraction of gold (III) on amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination / L. Elci, D. Sahan, A. Basaran, M. Soylak // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2007. – V. 132. – P. 331–338. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9537-6> (дата обращения 13.10.2022).
11. Soylak M., Elci L., Dogan M. A sorbent extraction procedure for the preconcentration of gold, silver and palladium on an activated carbon column // *Analytical Letters*. – 2000. – V. 33. – № 3. – P. 513–525. URL: <https://doi.org/10.1080/00032710008543070> (дата обращения 13.10.2022).
12. Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents / T. Maruyama, Y. Terashima, S. Takeda, F. Okazaki, M. Goto // *Process Biochemistry*. – 2014. – V. 49. – P. 850–857. URL: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.02.016> (дата обращения 13.10.2022).
13. Fouad H.K., Elrakiby R.M., Hashim M.D. The application of flame atomic absorption spectrometry for gold determination in some of its bearing rocks // *American Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 6. – № 5. – P. 411–421. URL: <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.65040> (дата обращения 13.10.2022).
14. Sacmaci S., Kartal S., Kalkan G. Determination of gold in various environment samples by flame atomic absorption spectrometry using dispersive liquid-liquid microextraction sampling // *Croatica Chemica Acta*. – 2015. – V. 88. – № 2. – P. 113–119. URL: <http://dx.doi.org/10.5562/cca2412> (дата обращения 13.10.2022).
15. Eco-friendly and rapid extraction of gold by in-situ catalytic oxidation with N-bromosuccinimide / X. Liu, Y. Wang, L. Xiao, L. Ma, P. Han, S. Ye // *Heliyon*. – 2022. – V. 8. – № 6. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09706> (дата обращения 13.10.2022).
16. Singh N. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method // *Springer Plus*. – 2012. – V. 1. URL: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-1-14> (дата обращения 13.10.2022).
17. Wang Y., Baker L.A., Brindle I.D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: Are-investigation of aqua regia digestion // *Talanta*. – 2016. – V. 148. – P. 419–426. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.019> (дата обращения 13.10.2022).
18. Battaini P., Vemporad E., De Felicitis D. The fire assay reloaded // *Gold Bulletin*. – 2014. – V. 47. – P. 9–20. URL: <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0101-1> (дата обращения 13.10.2022).
19. Современные методики анализа горных пород, руд и технологических продуктов при лабораторно-аналитическом сопровождении ГРП на благородные и цветные металлы / А.В. Мандругин, Г.В. Седелникова, А.П. Кузнецов, Т.В. Пучкова, Б.Л. Серебряный, Л.Г. Симакова, В.И. Гума // *Руды и металлы*. – 2015. – № 1. – С. 64–73.
20. Determination of gold in geological samples combining the fire assay and ultraviolet visible spectrophotometry techniques / R.R. Yaset, O.M. Rivera-Borroto, J.M.G. Vega, J.B. Torre, I. Valentin-Rodriguez, L.P. Rivero // *Academia Journal of Scientific Research*. – 2018. – V. 6. – № 1. – P. 27–33. URL: <https://doi.org/10.15413/ajsr.2017.0112> (дата обращения 13.10.2022).
21. Богомолов В.А. Разработка методики предварительного гравитационного обогащения руд со свободным золотом с целью повышения достоверности его определения // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2013. – № 1. – С. 338–344.
22. Bias in the analysis of geological materials for gold using current methods / G.E.M. Hall, J.E. Vaive, J.A. Coope, E.F. Weiland // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1989. – V. 34. – № 2. – P. 157–171. URL: [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(89\)90098-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(89)90098-8) (дата обращения 13.10.2022).
23. Hoffman E.L., Clark J.R., Yeager J.R. Gold analysis – fire assaying and alternative methods // *Exploration and Mining Geology*. – 1998. – V. 7. – № 1–2. – P. 155–160.
24. Alvarado J., Petrola A. Determination of cadmium, chromium, lead, silver and gold in Venezuelan red mud by atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Spectrometry*. – 1989. – V. 4. – № 5. – P. 411–414. URL: <https://doi.org/10.1039/JA9890400411> (дата обращения 13.10.2022).
25. Ward B.C., Leybourne M.I., Sacco D.N. Drift prospecting within the QUEST project area, Central British Columbia (NTS093J): potential for porphyry copper-gold, volcanic massive sulfide mineralization and gold-copper veins // *Geoscience BC Summary of Activities 2010*. – Geoscience BC, 2011. – Report 2011–1. – P. 73–96.
26. Totland M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. Microwave digestion and alkalifusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS // *Chemical Geology*. – 1995. – V. 124. – № 1–2. – P. 21–36. URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00021-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00021-D) (дата обращения 13.10.2022).
27. Chow A., Beamish F.E. An experimental evaluation of neutron activation, wet assay and fire assay methods of determining gold in ores // *Talanta*. – 1967. – V. 14. – № 2. – P. 219–231. URL: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80181-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80181-4) (дата обращения 13.10.2022).
28. Balaram V., Anjiah K.V. Direct estimation of gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Indian Chemical Society*. – 1997. – V. 74. – P. 581–583.
29. Пупышев А.А. Атомная спектроскопия и атомный спектральный анализ. Библиографический указатель русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов // *Аналитика и контроль*. – 2016. – Т. 20. – № 1. – С. 67–102. URL: <https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.1.005> (дата обращения 13.10.2022).
30. Pyrzyńska K. Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 2005. – V. 60. – P. 1316–1322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.06.010> (дата обращения 13.10.2022).
31. Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможно-

- сти и ограничения // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 3. – С. 195–208. URL: <https://doi.org/10.31857/S0044450220030068> (дата обращения 21.10.2022).
32. Multielemental analysis of Mn-Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method / M.D. Axelsson, I. Rodushkin, J. Ingrid, B. Öhlander // Analyst. – 2002. – V. 127. – № 1. – P. 76–82. URL: <https://doi.org/10.1039/b105706r> (дата обращения 13.10.2022).
33. Экстракционно-атомно-абсорбционный метод одновременного определения золота и серебра в геохимических объектах / Л.А. Терентьева, Л.Д. Афанасьева, Г.К. Чалкова, Н.Г. Ванифатова, В.Г. Торгов, Ю.А. Золотов // Заводская лаборатория. – 1983. – Т. 49. – № 8. – С. 25–29.
34. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения (Салаирский край) / И.Н. Мякая, Б.Ю. Сарыгоол, Е.В. Лазарева, Н.В. Ишук, С.М. Жмодик // Металлогения древних и современных океанов. – 2017. – № 1. – С. 171–176.
35. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинско-го месторождения (Северо-Восток России) / Р.Г. Кравцова, А.С. Макшаков, В.Л. Таусон, О.Ю. Белозерова, В.В. Татарinov // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13. – № S2. URL: <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0595> (дата обращения 13.10.2022).
36. Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами (методика НСАМ 237-С). – М.: ВИМС, 2016. – 18 с.
37. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электро термической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуrom // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2013. – № 15. – С. 18–24.
38. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
39. Юделевиц И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 159 с.
40. Иванов В.В., Ханчук А.И., Михайлик П.Е. Природа самородного золота в железомарганцевых корках северо-западной части Тихого океана // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2021. – Т. 497. – № 1. – С. 44–48. URL: <https://doi.org/10.31857/S2686739721030038> (дата обращения 27.10.2022).
41. База данных по геохимическим, экологическим и биологическим эталонным материалам. URL: <http://geogem.mprch-mainz.gwdg.de/> (дата обращения 27.10.2022).
42. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 23 с.

Поступила 31.10.2022 г.  
Прошла рецензирование 09.11.2022 г.

#### Информация об авторах

**Блохин М.Г.**, кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

**Зарубина Н.В.**, научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

**Иванов В.В.**, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории микро- и наноисследований Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

**Михайлик П.Е.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории региональной геологии и тектоники Дальневосточного геологического института ДВО РАН.



UDC 543.421

## EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF GOLD IN MARINE FERROMANGANESE FORMATIONS AFTER ITS CONCENTRATION WITH DIBUTYL SULPHIDE IN TOLUENE

**Maksim G. Blokhin**<sup>1</sup>,  
blokhin@fegi.ru

**Natalya V. Zarubina**<sup>1</sup>,  
zarubina@fegi.ru

**Vladimir V. Ivanov**<sup>1</sup>,  
d159327@yandex.ru

**Pavel E. Mikhailik**<sup>1</sup>,  
mikhailik@fegi.ru

<sup>1</sup> Far East Geological Institute FEB RAS,  
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.

**The relevance** of the study is caused by the need to develop methodological solutions for the quantitative determination of gold content in ferromanganese formations and other geological objects due to the chemical and analytical difficulties that exist here and the insufficient number of certified reference materials of ferromanganese formations with a reliably certified gold content in them.

**The main aim** is verification of the applicability of the gold extraction technique using petroleum sulfides (dibutyl sulfide in toluene) for determining gold in ferromanganese formations with electrothermal atomic absorption termination, along with the gold extraction method by its co-precipitation with tellurium.

**Objects:** samples of ferromanganese formations from various regions of the North Pacific Ocean, as well as the Russian certified reference materials with a certified gold content OOPE 603 (SDO-6) and the USGS standard NOD-A-1.

**Methods.** Gold was concentrated during its determination in ferromanganese formations by the methods of extraction with dibutyl sulfide in toluene and co-precipitation with tellurium and electrothermal atomic absorption analysis. Processing of the obtained results was carried out using the methods of mathematical statistics.

**Results.** The method of gold extraction with dibutyl sulfide in toluene has shown its advantage for the purposes of analysis of ferromanganese formations in comparison with the procedure of co-precipitation with tellurium, due to its high selectivity, which makes it possible to get rid of the influence of matrix components, primarily iron, which forms an interfering superposition of spectral lines during atomic absorption determination of gold. The technique of gold extraction with dibutyl sulfide was tested for the analysis of ferromanganese formations samples from various regions of the North Pacific Ocean, as well as for the analysis of ferromanganese formations samples – the Russian OOPE 603 (SDO-6) and the American standard NOD-A-1. The use of an air-dry sample of 2 g of the sample gave a satisfactory result in the analysis of the standard sample SDO-6, with a certified gold content of  $10 \pm 6$  ng/g, but did not allow successful analysis of the NOD-A-1 sample, for which irreproducible results were obtained. In this regard, the use of even larger weights is recommended for defining gold in this standard. Atomic absorption determination of gold in the studied ferromanganese formations samples using the proposed method gave results that meet the requirements of geochemical analysis, including in comparison with the ICP-MS method. However, an earlier electron microscopic study of ferromanganese crusts in the northwestern part of the Pacific Ocean showed the presence of native gold particles in them, which, in its turn, can cause methodological difficulties in the process of taking a representative sample and the procedure for preparing ferromanganese formations samples for analysis.

### Key words:

Atomic absorption analysis, gold, extraction, dibutyl sulfide, «nugget effect», ferromanganese formations, certified reference materials.

The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 18-17-00015), <https://rscf.ru/en/project/18-17-00015/>

### REFERENCES

- Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55, no. 2, pp. 218–224. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702917010037> (accessed 13 October 2022).
- Harris R.C., Crockett J.H., Stainton M. Palladium, iridium and gold in deep sea manganese nodules. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1968, vol. 32, no. 10, pp. 1049–1056. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90107-5) (accessed 13 October 2022).
- Glasby G.P., Keays R.R., Rankin P.C. The distribution of rare earth, precious metals and other trace elements in recent and fossil deep-sea manganese nodules. *Geochemical Journal*, 1978, vol. 12, no. 4, pp. 229–243. Available at: <https://doi.org/10.2343/geochemj.12.229> (accessed 13 October 2022).
- Baturin G.N., Konopleva E.V., Dubinchuk V.T., Melnikov M.E. Platinum and gold in the ferromanganese crusts of the Pacific ocean. *Oceanology*, 2005, vol. 45, no. 2, pp. 269–276.
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources. *Ore Geology Review*, 2013, vol. 51, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001> (accessed 13 October 2022).
- Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. Au and PGE determination in geochemical materials: experience in applying spectrometric techniques. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 4, pp. 377–390. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702920040059> (accessed 21 October 2022).
- Berezhnaya E.D., Dubinin A.V., Zologina E.N., Mikhailik E.V. Platinum group element geochemistry in ferromanganese crust of

- the Detroit guyot, Pacific Ocean. *Oceanology*, 2021, vol. 61, no. 1, pp. 94–103. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0001437021010033> (accessed 25 October 2022).
8. Mikhailik P., Mikhailik E., Ivanov V. Gold in ferromanganese deposits from the NW Pacific. *Minerals*, 2021, vol. 11, no. 9. Available at: <https://doi.org/10.3390/min11090979> (accessed 13 October 2022).
  9. Liu Y.H., Wan B., Xue D.S. Sample digestion and combined pre-concentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 9. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules24091778> (accessed 13 October 2022).
  10. Elci L., Sahar D., Basaran A., Soylak M. Solid phase extraction of gold (III) on amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, vol. 132, pp. 331–338. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9537-6> (accessed 13 October 2022).
  11. Soylak M., Elci L., Dogan M. A sorbent extraction procedure for the preconcentration of gold, silver and palladium on an activated carbon column. *Analytical Letters*, 2000, vol. 33, no. 3, pp. 513–525. Available at: <https://doi.org/10.1080/00032710008543070> (accessed 13 October 2022).
  12. Maruyama T., Terashima Y., Takeda S., Okazaki F., Goto M. Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents. *Process Biochemistry*, 2014, vol. 49, pp. 850–857. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.02.016> (accessed 13 October 2022).
  13. Fouad H.K., Elrakaby R.M., Hashim M.D. The application of flame atomic absorption spectrometry for gold determination in some of its bearing rocks. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 6, no. 5, pp. 411–421. Available at: <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.65040> (accessed 13 October 2022).
  14. Sacmaci S., Kartal S., Kalkan G. Determination of gold in various environment samples by flame atomic absorption spectrometry using dispersive liquid–liquid microextraction sampling. *Croatia Chemica Acta*, 2015, vol. 88, no. 2, pp. 113–119. Available at: <http://dx.doi.org/10.5562/cca2412> (accessed 13 October 2022).
  15. Liu X., Wang Y., Xiao L., Ma L., Han P., Ye S. Eco-friendly and rapid extraction of gold by in-situ catalytic oxidation with N-bromosuccinimide. *Heliyon*, 2022, vol. 8, no. 6. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09706> (accessed 13 October 2022).
  16. Singh N. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method. *Springer Plus*, 2012, vol. 1. Available at: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-1-14> (accessed 13 October 2022).
  17. Wang Y., Baker L.A., Brindle I.D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: Re-investigation of aqua regia digestion. *Talanta*, 2016, vol. 148, pp. 419–426. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.019> (accessed 13 October 2022).
  18. Battaini P., Bemporad E., De Felicis D. The fire assay reloaded. *Gold Bulletin*, 2014, vol. 47, pp. 9–20. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0101-1> (accessed 13 October 2022).
  19. Mandrugina A.V., Sedelnikova G.V., Kuznetsov A.P., Puchkova T.V., Serebryany B.L., Simakova L.G., Guma V.I. Modern techniques and methods of the geological materials analysis for precious and base metals. *Rudy i metally*, 2015, no. 1, pp. 64–73. In Rus.
  20. Yaset R.R., Rivera-Borroto O.M., Vega J.M.G., Torre J.B., Valentin-Rodriguez I., Rivero L.P. Determination of gold in geological samples combining the fire assay and ultraviolet visible spectrophotometry techniques. *Academia Journal of Scientific Research*, 2018, vol. 6, no. 1, pp. 27–33. Available at: <https://doi.org/10.15413/ajsr.2017.0112> (accessed 13 October 2022).
  21. Bogomolov V.A. Razrabotka metodiki predvaritel'nogo gravitatsionnogo obogashcheniya rud so svobodnym zolotom s tselyu povysheniya dostovernosti ego opredeleniya [Development of a technique for preliminary gravitational enrichment of ores with free gold in order to increase the reliability of its determination]. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*, 2013, no. 1, pp. 338–344.
  22. Hall G.E.M., Vaive J.E., Coope J.A., Weiland E.F. Bias in the analysis of geological materials for gold using current methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 157–171. Available at: [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(89\)90098-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(89)90098-8) (accessed 13 October 2022).
  23. Hoffman E.L., Clark J.R., Yeager J.R. Gold analysis – fire assaying and alternative methods. *Exploration and Mining Geology*, 1998, vol. 7, no. 1–2, pp. 155–160.
  24. Alvarado J., Petrola A. Determination of cadmium, chromium, lead, silver and gold in Venezuelan red mud by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Spectrometry*, 1989, vol. 4, no. 5, pp. 411–414. Available at: <https://doi.org/10.1039/JA9890400411> (accessed 13 October 2022).
  25. Ward B.C., Leybourne M.I., Sacco D.N. Drift prospecting within the QUEST project area, Central British Columbia (NTS093J): potential for porphyry copper-gold, volcanic massive sulfide mineralization and gold-copper veins. *Geoscience BC Summary of Activities 2010. Geoscience BC*, 2011, Report 2011–1, pp. 73–96.
  26. Totland M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. Microwave digestion and alkalifusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chemical Geology*, 1995, vol. 124, no. 1–2, pp. 21–36. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00021-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00021-D) (accessed 13 October 2022).
  27. Chow A., Beamish F.E. An experimental evaluation of neutron activation, wet assay and fire assay methods of determining gold in ores. *Talanta*, 1967, vol. 14, no. 2, pp. 219–231. Available at: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80181-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80181-4) (accessed 13 October 2022).
  28. Balaram V., Anjiah K.V. Direct estimation of gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Indian Chemical Society*, 1997, vol. 74, pp. 581–583.
  29. Pupyshv A.A. Atomic spectroscopy and atomic spectral analysis. Bibliography of Russian books on the theory, equipment and practical methods of application. *Analitika i kontrol*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 67–102. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.1.005> (accessed 13 October 2022).
  30. Pyrzyn'ska K. Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2005, vol. 60, pp. 1316–1322. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.06.010> (accessed 13 October 2022).
  31. Grebneva-Balyuk O.N., Kubrakova I.V. Determination of platinum group elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 75, no. 3, pp. 275–285. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1061934820030065> (accessed 21 October 2022).
  32. Axelsson M.D., Rodushkin I., Ingri J., Öhlander B. Multielemental analysis of Mn–Fe nodules by ICP-MS: optimisation of an analytical method. *Analyst*, 2002, vol. 127, no. 1, pp. 76–82. Available at: <https://doi.org/10.1039/b105706p> (accessed 13 October 2022).
  33. Terenteva L.A., Afanaseva L.D., Chalkova G.K., Vanifatova N.G., Torgov V.G., Zolotov Yu.A. Ekstraktsionno-atomno-absorbtsionny metod odnovermennogo opredeleniya zolota i serebra v geokhimicheskikh obektakh [Extraction-atomic-absorption method for the simultaneous determination of gold and silver in geochemical objects]. *Zavodskaya laboratoriya*, 1983, vol. 49, no. 8, pp. 25–29.
  34. Myagkaya I.N., Sarygool B.Yu., Lazareva E.V., Ishchuk N.V., Zhmodik S.M. Formy nakhozheniya zolota i serebra v rudakh Novo-Urskogo mestorozhdeniya (Salairskiy kryazh) [Forms of gold and silver finding in the ores of the Novo-Urskoe deposit (Salair ridge)]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov*, 2017, no. 1, pp. 171–176.
  35. Kravtsova R.G., Makshakov A.S., Tauson V.L., Belozero O.Yu., Tatarinov V.V. Speciation features of gold in ores and minerals of the Naltkinskoe deposit (North East Russia). *Geodynamics & Tectonophysics*, 2022, vol. 13, no. S2. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0595> (accessed 13 October 2022).
  36. *Opređenje zolota v gornyx porodakh, rudakh i produktakh ikh pererabotki ekstraktsionno-atomno-absorbtsionnym metodom s organicheskimi sulfidami (metodika NSAM 237-S)* [Determination of gold in rocks, ores and products of their processing by the extraction-atomic absorption method with organic sulfides (NSAM 237-C) technique]. Moscow, VIMS Publ., 2016. 18 p.

37. Chursanov Y.V., Starovoytov A.V. Atomic absorption determination of gold in electrothermal atomizer after separation by coprecipitation with tellurium. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2013, no. 15, pp. 18–24. In Rus.
38. Zolotov Yu.A. *Ocherki analiticheskoy khimii* [Essays in analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 240 p.
39. Yudelevich I.G., Startseva E.A. *Atomno-absorbtsionnoe opredelenie blagorodnykh metallov* [Atomic absorption determination of noble metals]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1981. 159 p.
40. Ivanov V.V., Khanchuk A.I., Mikhailik P.E. Nature of native gold in ferromanganese crusts on the seafloor of the northwestern Pacific Ocean. *Doklady Earth Sciences*, 2021, vol. 497, no. 1, pp. 223–226. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1028334X2103003X> (accessed 27 October 2022).
41. *Baza dannykh po geokhimicheskim, ekologicheskim i biologicheskim etalonnym materialam* [Database on geochemical, environmental and biological reference materials]. Available at: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (accessed 27 October 2022).
42. OST 41-08-212-04. *Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineralnogo syrya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezultatov* [Industrial Standard 41-08-212-04. Analytical quality management. Norms of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of laboratory analysis methods according to the accuracy of the results]. Moscow, VIMS Publ., 2004. 23 p.

Received: 31 October 2022.

Reviewed: 9 November 2022.

#### Information about authors

**Maksim G. Blokhin**, Cand. Sc., deputy director for science, Far East Geological Institute FEB RAS.

**Natalya V. Zarubina**, researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

**Vladimir V. Ivanov**, Cand. Sc., leading researcher, head of laboratory, Far East Geological Institute FEB RAS.

**Pavel E. Mikhailik**, Cand. Sc., senior researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.