
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Обзорная статья

УДК 550.835.52+622.7.016

DOI: 10.7868/S3034530825040102

Возможности инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником Cf-252 для определения стратегических металлов в минеральном сырье

С.И. Иванников✉, Н.С. Маркин, Л.А. Земскова

Сергей Игоревич Иванников

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

fyajkfqn@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5889-3409>

Никита Сергеевич Маркин

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

markkin.ns@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8974-2235>

Лариса Алексеевна Земскова

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zemsanova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Аннотация. В обзоре рассмотрены перспективы вовлечения в переработку упорных золотосодержащих руд и сложных по составу руд редкоземельных металлов, относящихся к основным видам стратегического минерального сырья. Представлены сведения о минерально-сырьевой базе золота. Описаны минеральные образования и ассоциации золота в вовлекаемых в переработку рудах. Также приведены сведения о состоянии минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов и скандия. Эти данные основаны на материалах, опубликованных в журналах «Добывающая промышленность» и «Золото и технологии». Из-за сложного состава руд и низкого содержания ценных компонентов возникают трудности с получением точных аналитических данных об их содержании в породах. Представлены сведения о современных аналитических методах, которые позволяют с высокой точностью определять концентрацию стратегических металлов в рудных объектах. Подробно рассмотрен метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), который относится к группе неdestructивных методов, обеспечивает анализ представительных проб и отличается высокой точностью (правильностью) определений. В статье представлены ядерно-физические характеристики элементов, часто определяемых этим методом. Приведены примеры определения Au, Sc и редкоземельных элементов (РЗЭ) в образцах руд и техногенных отходах методом ИНАА с калифорниевым источником нейтронов.

Ключевые слова: инструментальный нейтронно-активационный анализ, радионуклидный источник нейтронов, калифорний-252, стратегические металлы, минеральное сырье

Для цитирования: Иванников С.И., Маркин Н.С., Земскова Л.А. Возможности инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником Cf-252 для определения стратегических металлов в минеральном сырье // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 117–137. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040102>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN 2025-0002).

Review article

The possibilities of instrumental neutron activation analysis with the radionuclide source Cf-252 for the determination of strategic metals in mineral raw materials

S.I. Ivannikov, N.S. Markin, L.A. Zemskova

Sergey I. Ivannikov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
fyajkfqn@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5889-3409>

Nikita S. Markin

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
markkin.ns@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8974-2235>

Larisa A. Zemskova

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zemskova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Abstract. The review examines the prospects for involvement in the processing of gold-bearing and rare earth metal ores that are considered to be strategic mineral resources. It provides information about the mineral resource base of gold and describes the mineral formations and associations of gold in these ores. The article also provides information on the state of the mineral resource base for rare earth metals, including scandium, based on data from published sources such as the journals “Mining Industry” and “Gold and Technology”. Due to the complex nature of these ores and their low content of valuable components, obtaining accurate analytical data can be challenging. However, the review discusses modern analytical methods that can help accurately determine the concentration of strategic metals in these ore objects. The method of instrumental neutron activation analysis (INAA), which belongs to the group of non-destructive methods, provides the analysis of representative samples and is characterized by high accuracy (correctness) of definitions, is considered in detail. The article presents the nuclear physical characteristics of the elements often determined by this method. Examples of the determination of Au, Sc, and rare earth elements (REE) in ore samples and waste materials using the INAA technique with a Californium neutron source are given.

Keywords: instrumental neutron activation analysis, radionuclide neutron source, californium-252, strategic metals, mineral raw materials

For citation: Ivannikov S.I., Markin N.S., Zemskova L.A. The possibilities of instrumental neutron activation analysis with the radionuclide source Cf-252 for the determination of strategic metals in mineral raw materials. *Vestnik of FEB RAS*. 2025;(4):117-137. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040102>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWFN 2025-0002).

Введение

Истощение рудных месторождений и постоянное снижение качества добываемой руды – хорошо известный факт в мировой горнодобывающей промышленности, который становится все более актуальным. Однако с развитием индустриального общества спрос на металлы растет. Когда высококачественные руды будут исчерпаны, запасы металлов будут пополняться за счет руд более низкого качества и других вторичных источников. Это относится к производству различных металлов [1–3].

Десятилетия назад золото извлекали из россыпных месторождений, где содержание металла составляло 50 г/м³, месторождения с содержанием 5 г/м³ считались «бортовыми» и не разрабатывались. Сегодня же хороший показатель – 1 г/т [4].

Месторождения золота можно разделить на два типа: россыпные и рудные. Последние, в свою очередь, делятся на собственно золоторудные и комплексные. В комплексных месторождениях золото присутствует, но в качестве попутного компонента [5].

Особый промышленный интерес представляют месторождения карлинского типа, которые характеризуются субмикронным золотым оруденением в углеродсодержащих сланцево-карбонатных комплексах. Месторождения черносланцевой формации объединяет рассеянное состояние золота, которое находится в пирите, пирротине и арсенопирите в тонкодисперсном или химически связанном виде, а также обогащенность вмещающих пород глинистыми минералами и углеродистым веществом. Одним из таких месторождений является Сухой Лог.

Порфировые месторождения представляют собой обширные минеральные образования с относительно низким качеством руды. Они были обнаружены на территории Дальнего Востока, Сибири и Южного Урала. Медно-золотые порфировые месторождения являются основными источниками меди и золота в мире, обеспечивая 57% и 8% мирового производства соответственно. Наличие в руде «невидимого» золота, присутствие меди и сорбционно-активного углеродистого вещества является причиной упорности руды [5, 6, гл. 2, 5].

Очевидно, что для определения золота требуется значительное количество дорогостоящего оборудования. Чтобы точно оценить содержание и формы нахождения этого драгоценного металла в рудах и отвалах, необходимо следовать стандартизованным методам пробоотбора и применять современные методы анализа. Они позволяют с высокой точностью выявлять даже «невидимое» золото, что до недавнего времени было недоступно или представляло трудности для технологической оценки [6, с. 127].

Руды редких и редкоземельных металлов, по запасам которых Россия занимает лидирующие позиции в мире, отличаются сравнительно низким содержанием полезных компонентов и имеют сложный химический и минеральный состав. Это ощутимо затрудняет их переработку.

В настоящее время скандий представляет собой один из самых дорогих и дефицитных металлов. Вместе с иттрием и редкоземельными элементами он входит в группу редкоземельных металлов (РЗМ). Месторождения в России, содержащие скандий, одни из крупнейших в мире и имеют весьма значительные запасы и прогнозные ресурсы скандиевого сырья. Реальное производство скандия возможно из титановых концентратов Туганского месторождения и руд Томторского месторождения. Кроме того, перспективно извлечение скандия из растворов, образующихся при обработке пластово-инфильтрационных месторождений урана, из красных шламов – отходов алюминиевого производства, а также из хвостов обогащения железных руд Качканарского горно-обогатительного комбината [7].

Скандий в горных породах представлен в рассеянном состоянии в породообразующих минералах, которые выступают в качестве носителя этого металла.

Золото также может входить в состав кристаллических структур нескольких важных минералов-носителей, но его распределение в матрице кристалла-хозяина обычно весьма неоднородно [8].

Отходы энергетики и горнодобывающей промышленности также представляют собой перспективный ресурс для извлечения редких и редкоземельных металлов. Например, золошлаковые отходы энергетических предприятий могут рассматриваться в качестве самостоятельных комплексных рудных месторождений РЗМ, которые располагаются на поверхности и не требуют расходов на извлечение [3].

Таким образом, мы сталкиваемся с различными аналитическими объектами – низкокачественными рудами и промышленными отходами, содержащими небольшое количество стратегических металлов и часто обладающими сложной минеральной матрицей. Для анализа таких объектов требуется применение сложных и дорогостоящих методов, таких как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), масс-спектрометрия с лазерной абляцией, лазерно-индуцированная спектроскопия пробоя (ЛИСП), атомно-эмиссионная спектроскопия (в том числе с ИСП) (АЭС-ИСП)), рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) [9, 10].

Современные методы обладают множеством преимуществ, однако они также имеют некоторые ограничения, например, в случае МС-ИСП необходимо переводить образец в раствор. При этом возможны неполное растворение пробы, неконтролируемые потери микроэлементов или, наоборот, их внесение извне с реактивами, посудой и воздухом лабораторных помещений [11]. Подобные проблемы характерны для большинства деструктивных методов анализа, за исключением инструментальных [12]. Существуют методы разложения в поле микроволнового излучения, которые в ряде случаев способны повысить эффективность разложения образцов. Однако они не всегда применимы к сложным минеральным матрицам и имеют свои ограничения [13]. Еще одним важным ограничением для многих современных аналитических методов является проблема представительности проб. Например, для повышения надежности анализа золота необходимо использовать пробы, минимальная масса которых должна составлять около 10 граммов [14].

В качестве альтернативы могут быть использованы неразрушающие ядерно-физические методы, одним из которых является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА). Метод может быть реализован в различных вариантах. В качестве источников нейтронов могут выступать ядерные реакторы [15], ускорители [16] или радионуклидные источники нейтронов, такие как Cf-252 [17]. Учитывая, что в Дальневосточном регионе России отсутствует научная инфраструктура, включающая исследовательские ядерные реакторы и ускорители, эффективным вариантом являются мощные радионуклидные источники нейтронов.

Метод ИНАА основан на облучении образцов потоком нейтронов. В образце-мишени происходят различные реакции радиационного захвата, например, (n, γ) , что приводит к образованию радиоактивных изотопов (рис. 1). После облучения нестабильные изотопы распадаются, испуская характерное гамма-излучение (задержанные γ -кванты). Используя гамма-спектрометрию, можно зарегистрировать энергию и интенсивность излучения, что позволяет идентифицировать элементы и определить их количество. Пробоподготовка у данного метода простая и обычно включает следующие операции: очистка, сушка, измельчение, упаковка в нейтронно-прозрачные материалы (полиэтилен, алюминий) [18].

Помимо высокой представительности образцов, минимальной пробоподготовки и неразрушающего характера анализа метод ИНАА обладает следующими достоинствами:

- *высокая чувствительность*. ИНАА позволяет обнаруживать золото в сверхнизких концентрациях (до 0,1–1 г/т), что критически важно для анализа бедных руд [19];
- *широкий диапазон концентраций*. ИНАА эффективен как для следовых количеств, так и для высоких содержаний золота (до промышленных концентраций), что делает его универсальным для разных типов руд [19, 20];
- *точность и воспроизводимость*. Высокая точность (± 1 –5%) достигается благодаря калибровке с использованием стандартных образцов и отсутствию матричных эффектов. Это важно для оценки запасов месторождений и контроля качества добычи [18];



Рис. 1. Принципиальная схема метода ИНАА

– *специфичность и селективность*. Метод основан на измерении характеристического гамма-излучения радиоактивных изотопов (например, ^{198}Au с периодом полураспада 2,7 дня). Это минимизирует помехи от других элементов, даже в сложных матрицах [18].

ИНАА – это референтный (эталонный) метод в аналитической химии, который благодаря своим уникальным характеристикам стал незаменимым для валидации других методов, сертификации стандартных образцов и решения сложных аналитических задач [21]. Результаты, полученные с помощью ИНАА, часто используются для калибровки других методов, таких как МС-ИСП и АЭС-ИСП.

ИНАА способен обнаруживать до 74 элементов, в зависимости от условий облучения. Однако следует отметить, что ядра различных элементов обладают неодинаковыми сечениями захвата нейтронов, а образовавшиеся после нейтронного захвата радионуклиды характеризуются разными периодами полураспада. Это, в свою очередь, влияет на интенсивность γ -излучения, поэтому пределы обнаружения для разных элементов могут значительно различаться [18].

Для эффективного определения методом ИНАА наиболее подходящими являются элементы, обладающие высоким сечением захвата тепловых (σ_{th}) и резонансных (I_x) нейтронов, а также сравнительно небольшим периодом полураспада дочерних нуклидов (табл. 1).

В настоящий момент к основным видам стратегического минерального сырья в России отнесены: нефть, природный газ, гелий, U, Mn, Cr, Ti, бокситы, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn, Ni, Mo, W, Co, Au, Ag, алмазы, графит, платиноиды (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), Li, Rb, Cs, Be, PЗМ (Sc, Y, La и лантаноиды), In, Ga, Ge, Zr, Hf, V, Nb, Na, Re, апатитовые руды, калийные соли, плавленый шпат, особо чистое кварцевое сырье и подземные воды [22]. Как видно из табл. 1, определяемые методом ИНАА элементы относятся к стратегически важным. Среди них особый интерес при анализе минерального сырья представляют Au и Sc.

Цель работы

Оценка возможностей использования ИНАА для анализа низкокачественных руд различных месторождений и промышленных отходов, с целью определения в них стратегических элементов.

Таблица 1

Ядерно-физические константы ряда элементов (стратегических металлов), определяемых методом ИНАА*

Элемент	Ядерная реакция	σ_{th} , барн	I_x , барн	$T_{1/2}$, ч.	E_γ , кэВ	η , %
V	$^{51}\text{V} (n, \gamma) ^{52}\text{V}$	$4,79 \pm 1,8$	$2,63 \pm 0,55$	0,06	1434,1	100,00
Mo	$^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$	$0,20 \pm 0,03$	$3,75 \pm 0,53$	2,79	140,5	92,00
Sc	$^{45}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$	$26,3 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,1$	2011	889,3	99,98
La	$^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$	$9,4 \pm 0,8$	$11,6 \pm 0,1$	40,3	487,0	45,50
					815,8	23,27
Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$	202 ± 4	2909 ± 4	46,5	103,2	29,80
Eu	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma) ^{152}\text{Eu}$	3222 ± 1	3866 ± 2	9,31	121,8	7,00
					841,6	14,18
					963,4	11,67
Dy	$^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$	2727 ± 10	518 ± 2	2,33	94,7	3,58
W	$^{186}\text{W} (n, \gamma) ^{187}\text{W}$	$37,9 \pm 6,1$	485 ± 15	23,7	479,5	21,84
					685,7	27,30
Au	$^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$	$98,6 \pm 9,0$	1550 ± 28	64,8	411,8	95,58
U	$^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U}$	$2,68 \pm 0,8$	$277,0 \pm 1,5$	0,39	74,6	48,10

*Данные: The NDC k0-database. URL: <https://kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (дата обращения: 25.04.2025).

Перспективы развития минерально-сырьевой базы золота в России

На сегодняшний день добыча золота в России продолжает увеличиваться. Мы уже давно достигли и даже превзошли показатели СССР, который добывал до 304 т золота в год. Однако, несмотря на общий рост добычи, объемы добытого россыпного золота в стране снижаются. В советский период в России добывали около 125 т россыпного золота в год, в 2022 г. – только 83 т, а в 2023 г. – 75 т. Это свидетельствует о том, что в разработку вовлекаются преимущественно золоторудные и комплексные месторождения [4].

В России расположено четыре из 24 известных в мире месторождений с запасами золота более 500 т: Сухой Лог – 1943 т; Наталкинское – 1510 т; Олимпиада – около 1000 т; Нежданнинское – 630 т. Первые три из них обладают запасами, превышающими минимальный порог, после которого их можно отнести к категории «золоторудных гигантов» [23].

Сухой Лог – это золотоплатиновое месторождение, расположенное в 850 км от Иркутска. В рудах этого месторождения обнаружен уникальный набор химических элементов: Au, Ag, Fe, Ni, Co, Mo, Zn, Cu, Pb, W, Th, Zr, Cr, Ti, металлы платиновой группы. Подобное разнообразие минеральных видов характерно для многих месторождений золота, расположенных в черносланцевых толщах с вкрапленными рудами. Минеральный состав месторождения выглядит следующим образом (%): 33–49 – полевые шпаты; 38–54 – слюдистые минералы; 7–12 – карбонаты; 1,3–5,0 – сульфиды (95% пирит); 0,9–2,4 – органический углерод. Золото в основном находится в самородном состоянии. Примерно 65% связано с пиритом, 15–20% – с другими сульфидами и 15–20% – с кварцем. Химически связанное золото, которое трудно извлечь, составляет 3,7–12%. Таким образом, золото в рудах Сухоложского месторождения представлено двумя формами: «невидимое» золото, входящее в решетку пирита (частично

арсенопирита); более «позднее» золото в свободном состоянии и в составе теллуридов. Содержание «невидимого» золота в пирите достигает 13 г/т [6, с. 106].

Сегодня состояние минерально-сырьевой базы (МСБ) золота в России во многом зависит от темпов работы на месторождении Сухой Лог. В период с 2024 по 2028 г. здесь планируется опытно-промышленная отработка, а с 2029 г. должна начаться промышленная добыча [5].

Олимпиадинское месторождение представляет собой слой кварц-сланцевых сланцев, которые сочетаются с углеродистыми сланцами. Содержание золота в руде достигает 6–8 г/т, и более 90% этого золота находится в субмикроскопической форме. Самые качественные золотые руды образованы в результате выветривания горных пород. Эти руды, развившиеся на первичных месторождениях, содержат 5–6% алевритовых и алевритоглинистых образований. Тяжелая фракция коры выветривания представлена гидроксидами железа и марганца, антимонитом, золотом, шеелитом и киноварью. В окисленных рудах золото может находиться как в свободном состоянии в виде тонкодисперсных частиц, так и в сростках с гидроксидами железа и марганца, оксидами сурьмы и слюдяными минералами. Упорность руд Олимпиадинского месторождения объясняется присутствием тонкодисперсного золота в сульфидных минералах, таких как арсенопирит, пирротин и пирит. Кроме того, около 1% составляет активное углеродистое вещество, а также ауристобит.

Наталкинское месторождение – это золотокварцевое месторождение, содержит малосульфидные (2–3%) вкрапленные, прожилково-вкрапленные и менее обычные жильные руды. Основным сульфидным минералом в этом месторождении является игольчатый арсенопирит, который содержит до 485 г/т невидимого золота. Другие минералы, присутствующие в руде, включают пирит, галенит, пирротин и самородное золото. Руда представлена углисто-глинистыми, туфогенно-глинистыми сланцами с прожилками золотосодержащего кварца и вкрапленностью сульфидов, среди которых преобладает арсенопирит (2–6% массы руды) и пирит (0,5–1%) [6, с. 109].

К перспективным объектам золотодобычи относятся месторождения Арктической зоны Республики Саха (Якутия).

Месторождение Кючус, расположенное к северу от Якутска, в 200 км от арктического побережья, представляет собой крупнейший объект нераспределенного фонда, содержащий золотосульфидные руды вкрапленного типа. Содержание золота составляет 8,5 г/т. Кроме того, в руде обнаружены попутные компоненты: серебро – 1,5%, мышьяк – 1,7%, сурьма – 0,5%, ртуть – 0,24%.

Технология обогащения на этом месторождении аналогична той, что применяется на месторождении Майском в Центральной Чукотке. Она включает получение гравитационно-флотационного концентрата, его биовыщелачивание, автоклавное окисление и цианирование. В результате извлечение металла составляет 95–96% [24].

Что касается комплексных месторождений, то воспроизводство МСБ обеспечивается за счет «новых» месторождений, которые были поставлены на баланс после 1992 г. Они представляют собой медно-порфировые, скарновые, медно-магнетитовые и сульфидно-медно-никелевые объекты. Большинство из них пока не вовлечены в промышленное освоение. В рудах таких комплексных месторождений, как правило, основным ценным компонентом является медь, а золото – лишь сопутствующий продукт. Это означает, что на состояние МСБ золота в ближайшие годы будет оказывать влияние и спрос на медь. У нас есть примеры успешного укрепления МСБ как меди, так и золота. В основном это касается медно-порфировых месторождений, которые были выявлены на территории Дальнего Востока, Сибири и Южного Урала [5].

Получение достоверных аналитических данных о содержании золота в рудах

Традиционным методом определения всех форм золота является пробирный анализ. Однако предел обнаружения этого метода составляет от 0,1 до 50 г/т, что может быть недостаточным для некоторых исследований. Однако в сочетании с атомно-абсорбционным анализом этот метод способен обнаружить даже очень малые количества золота – 0,001 г/т [6].

Сложность получения точных аналитических данных о содержании золота в рудах и золотосодержащих породах связана с высокой природной дисперсией распределения данного металла. Из-за этого крайне сложно добиться стабильных и воспроизводимых результатов [14].

В большинстве низкосортных месторождений не все золото встречается в виде самородных зерен. Большая его часть находится в виде «невидимого» золота, заключенного в сульфидных минералах, особенно в пирите и арсенопирите [25].

Термин «невидимое золото» охватывает различные формы этого металла, включая бесструктурные субмикронные (0,1–0,01 мкм) и наноразмерные (~1–10 нм) частицы, а также коллоидные, кластерные и химически связанные формы. Наряду с этими тонкодисперсными «невидимыми» формами золото также встречается в виде вкрапленности в различные минералы, такие как пирит, халькопирит, арсенопирит и кварц. Оно образует самородные зерна или дискретные частицы, отличающиеся значительным разнообразием размеров [26]. Извлечение столь тонкодисперсного золота по-прежнему остается сложной задачей. Это связано с тем, что при использовании традиционных методов переработки теряется определенная доля частиц золота, размер которых не превышает определенного предела [27]. При этом широко распространенные на сегодняшний день традиционные методы анализа могут не полностью учитывать «невидимое» золото по нескольким причинам [14, 28, 29]:

- физическая инкапсуляция. «Невидимое» золото часто существует в виде наноразмерных частиц, заключенных в сульфидные минералы, такие как пирит или арсенопирит. Методы валового анализа (основанные на растворении) или локального анализа (на поверхности) не всегда обеспечивают доступ к этим частицам, заключенным в минералах;

- химическая связь. Золото может образовывать твердые растворы в кристаллических структурах минералов-хозяев или химически связываться с другими элементами, такими как мышьяк. Эти формы не обнаруживаются большинством традиционных методов анализа, если минерал-хозяин не разрушен полностью;

- сложность минералов. В сложных рудах драгоценные металлы часто связаны с несколькими фазами, что затрудняет их выделение и точный анализ с помощью традиционных методов.

Исследования искусственных наночастиц золота показали, что при размере от 10 нм их температура плавления становится ниже, чем у массивного золота. Это может привести к тому, что при традиционном пробирном анализе наночастицы будут улетучиваться [30]. Также есть данные о том, что содержание Au часто недооценивается в силикатах и в устойчивой сульфидной матрице из-за неполного растворения при классическом кислотном вскрытии пробы [12].

В последние два-три десятилетия в области технологической минералогии золота произошли значительные преобразования. Они связаны с разработкой новых, более чувствительных и информативных аналитических методов для диагностики золотосодержащих руд. В настоящее время для обнаружения и идентификации невидимого золота применяют несколько методов: электронный микрозонд; сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию (SEM/TEM); протонный и ионный микрозонд (PIXE/SIMS); лазерный микрозонд (TOF-LIMS); масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS); автордиографию [6, 31].

Для каждого конкретного объекта необходимо подбирать наиболее эффективную комбинацию методов. Например, SIMS-анализ идеально подходит для количественного определения «невидимого» золота в обычных сульфидах и пирите. А метод TOF-LIMS – отличный инструмент для идентификации поверхностных образований наномасштаба [6]. Однако эти методы не являются универсальными, а в своей совокупности могут быть дорогостоящими и не всегда доступными. Кроме того, при их использовании остается проблема представительности образца.

Всех этих сложностей можно избежать, если использовать неразрушающие методы анализа, которые позволяют исследовать представительные пробы. К таким методам относится ИНАА [12].

Инструментальное нейтронно-активационное определение золота

В Институте химии ДВО РАН разработана установка ИНАА с калифорниевым источником нейтронов [32]. Установка включает зону активации и спектрометрический комплекс. Зона активации состоит из центрального канала, в котором находится радионуклидный источник нейтронов ^{252}Cf и 6 вертикальных облучательных каналов, предназначенных для загрузки проб. Блок замедлителя нейтронов выполнен из оргстекла, что дает возможность получить максимум потока нейтронов в месте расположения проб. Спектрометрический комплекс выполнен на основе коаксиального HPGe детектора. Установка ИНАА позволяет анализировать как твердые, так и жидкие пробы различного состава объемом до 100 мл.

Для определения золота в объектах золотокварцевых рудных и вулканогенных месторождений на установке ИНАА с радионуклидным источником Cf-252 были успешно аттестованы методики III категории, одобренные научным советом по аналитическим методам¹. Что позволило активно проводить поисково-разведочные работы практически во всех основных золотосодержащих регионах Дальнего Востока. Показано, что относительная среднеквадратичная погрешность ИНАА по 3 параллельным измерениям составляет: при диапазоне содержания золота 1–10 г/т – 11,8%; 10–100 г/т – 2,54%; 100–1000 г/т – 2,06% [19].

Методика ИНАА определения золота с использованием источника Cf-252 основана на реакции радиационного захвата (n, γ), в результате которой образуется радионуклид ^{198}Au . Наведенную активность образца регистрируют на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором. Интенсивность аналитической линии ^{198}Au с $E\gamma = 412$ кэВ дает количественную информацию о содержании золота в пробе.

Однако чтобы расширить сферу применения метода ИНАА, необходимо анализировать объекты с разнообразным минеральным и элементным составом. В этом случае могут возникать погрешности измерений, которые можно разделить на две группы. Первая группа включает методические погрешности, связанные с геометрией потока нейтронов, неравномерным распределением микрокомпонентов по объему образца, его формой и пр. Вторая группа факторов относится к особенностям самих образцов: активное поглощение или рассеяние нейтронного потока матричными элементами пробы, протекание конкурирующих ядерных реакций, самопоглощение гамма-излучения при измерении наведенной активности, а также проблема при построении градуировочных зависимостей для различных геометрий измерения проб [33].

Наши исследования, проводимые на установке с радионуклидным источником Cf-252, показывают, что некоторые из ранее описанных факторов погрешности не оказывают существенного влияния на достоверность результатов, в то время как другие могут быть минимизированы. Например, наличие в образце углерода в количестве до 85 мас. % не влияет на результаты ИНАА [34]. Эффекты самоэкранирования нейтронов и самопоглощения гамма-лучей элементами образца можно учесть путем дополнительной калибровки [35]. В случае, когда в пробе присутствует большое количество сильно-активируемых элементов-примесей, таких как Na, Mn, As и Sb, которые значительно затрудняют определение следовых количеств целевых аналитов, можно использовать методы оптимизации времени активации и выдержки проб после облучения [36].

Учет факторов погрешности позволил адаптировать имеющиеся для золота аттестованные методики ИНАА III категории для широкого класса проб различного минерального состава (табл. 2). Полученные результаты были верифицированы на стандартных образцах черных сланцев и угольных зол, предоставленных Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, и стандартных образцах минерального сырья OREAS производства компании Ore Research & Exploration Pty Ltd (Австралия) [34]. Дубликаты для части образцов были проанализированы методом ИНАА на реакторе ВВР-М в Петербургском институте ядерной

¹ Инструкция НСАМ № 211-яф. Инструментальное нейтронно-активационное определение золота в пробах вулканогенных месторождений с использованием нейтронного источника на основе калифорния-252 / Мингео СССР. М., 1984. 18 с.; Инструкция НСАМ № 242-яф. Нейтронно-активационное определение золота в пробах золотокварцевых рудных месторождений с использованием калифорниевого источника и сцинтилляционного спектрометра / Мингео СССР. М., 1987. 8 с.

Таблица 2

Результаты нейтронно-активационного определения золота в отходах золотодобычи различного минерального состава

Объект	Минеральный состав проб	Кол-во проб	Содержание Au, г/т		
			Среднее	Max	Min
Илоотстойники россыпного месторождения, р. Нагима, Амурская область [37]	Алюмосиликаты	30	0,67	4,01±0,22	0,10±0,05
Илоотстойники экспериментальной лаборатории Амур КНИИ «Чалганы», Амурская область [38]	Магнетит, ильменит, гематит	20	45,7	119,0±2,9	15,4±1,3
Отходы золотодобычи, россыпное месторождение руч. Колчан, Хабаровский край[38]	Алюмосиликаты	27	1,91	9,3±2,3	<0,5
Отходы ШОУ ОАО «Прииск Соловьевский», Хабаровский край [38]	Алюмосиликаты	10	69	134,3±5,2	5,4±1,3
Отходы илоотстойника руч. Иликан, Хабаровский край [38]	Алевролиты и глинистые сланцы, кварц, полевые шпаты	6	0,68	2,8±0,5	0,54±0,27
Отходы старой золотодобычи в бассейнах рек Оротукан и Колыма, Магаданская область [38]	Алюмосиликаты, магнетит, ильменит, гематит, кварц	24	0,23	24,8±1,0	<0,5
Вскрышная порода Павловского разреза, Приморский край [38]	Кварц, мусковит и другие алюмосиликаты, циркон	20	0,18	1,51±0,28	0,10±0,05
Отходы ШОУ на россыпи Фадеевская, Приморский край [38]	Ильменит, гематит, кварц, окись олова, мусковит	10	15	89,4±8,5	1,2±0,2
Золошлаковые отходы предприятий энергетики, Приморский край [39]	Муллит, магнетит, кварц с примесью гематита, несгоревший уголь	58	0,08	0,44±0,11	<0,05

физики им. Б.П. Константинова. На основании приведенных данных выполнено сравнение результатов определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником ²⁵²Cf). Проведенное сравнение показывает, что для большинства исследованных элементов наши данные хорошо согласуются с результатами, которые были получены на реакторе в ПИЯФ [34].

Перспективы развития минерально-сырьевой базы редких и редкоземельных элементов в России

Сегодня Россия обладает всеми необходимыми ресурсами редких металлов (РМ) и редкоземельных металлов (РЗМ). Запасы этих металлов в стране составляют 22 млн т, в то время как мировые ресурсы оцениваются в 130 млн т. Наша страна занимает второе место в мире по запасам РЗМ, уступая только Китаю.

Однако наша доля в мировой добыче РЗМ составляет всего лишь 1%. Это объясняется тем, что Китай, в отличие от России, имеет хорошо развитую индустрию, охватывающую все этапы: от добычи руды до ее переработки, создания готовой продукции и вторичной переработки. Такая сбалансированная система значительно стимулирует добычу РЗМ.

РМ и РЗМ встречаются в недрах в широком спектре минеральных форм, часто являясь попутными металлами, рассеянными в месторождениях черных и цветных металлов. Месторождения РЗМ, как правило, комплексные, и руда содержит множество сопутствующих нежелательных компонентов, таких как фосфор, железо, кремний и радиоактивные элементы. Это значительно усложняет работу с данными металлами, требуя их обнаружения, выделения и разделения [40].

Перечислим крупнейшие месторождения РЗМ в России.

Самым крупным по запасам является комплексное *Ловозёрское месторождение*, расположенное на Кольском полуострове в Мурманской области. Это единственное место в России и Арктике, где из руд РЗМ производится около 7 тыс. т концентрата в год. РЗМ добываются только из лопаритовых руд, в которых преобладают металлы цериевой группы. Среднее содержание суммы оксидов редких земель в рудах составляет 1,12% [22, 41]. Концентрат перерабатывается на Соликамском магниевом заводе, где реализуется проект «Разделение». К 2026 г. должно быть создано производство разделенных оксидов РЗМ [40, 42]. Кроме того, у Ловозёрского горно-обогатительного комбината имеется и другая сырьевая база – эвдиалитовая руда. Она богата РЗМ среднетяжелой группы, а также содержит сопутствующие элементы, такие как цирконий и графит [40]. Однако эффективных технологий для переработки этой руды пока не разработано ни в России, ни за рубежом.

Африканда – одно из крупнейших месторождений перовскит-титаномагнетитовых руд в мире, расположенное на Кольском полуострове в Мурманской области. Среди всех российских проектов по добыче полезных ископаемых оно ближе всего к началу освоения. По предварительным оценкам, ресурсы месторождения составляют 52 млн т диоксида титана, 863 тыс. т РЗМ и 303 тыс. т оксидов тантала и ниобия [43].

Томторское месторождение, расположенное в Арктической зоне Республики Саха (Якутия), является еще одним уникальным объектом. В настоящее время разведан только участок Буранный, где сосредоточено 0,7% российских запасов РЗМ. Основными компонентами руд являются ниобий, редкоземельные металлы и скандий. Особенностью этих руд является высокое содержание редкоземельных элементов – 7,98% суммы оксидов редких земель [42].

Еще одним примером стратегически важного сырья является скандий – один из самых дорогостоящих РМ, который имеет ограниченное потребление и производство. Его высокая цена обусловлена технологическими сложностями, которые возникают при его получении. Скандий не обладает значительными собственными месторождениями и относится к числу рассеянных элементов. Его добыча осуществляется в составе руд и месторождений других полезных ископаемых, где он выступает в роли попутного компонента. Чаще всего он встречается в виде изоморфной примеси, реже – в виде микроскопических включений в основных минеральных образованиях [44].

Минерально-сырьевую базу Sc составляют урановые руды и продукты их переработки, а также титано-магнетитовые, вольфрамовые и оловянные месторождения. Кроме того, источниками Sc являются россыпи рутил-ильменитовых руд и другие минералы, а также красные шламы, образующиеся на глиноземных предприятиях Урала [44]. Скандий содержится в Томторском месторождении и оловорудных месторождениях Фестивальное и Правоурминское (Хабаровский край). В рудах Томторского месторождения оксид скандия присутствует в среднем в количестве 0,048%. На участке Буранный запасы кондиционных руд определены в объеме 0,6 тыс. т Sc. В рудах месторождений Фестивальное и Правоурминское содержание оксида скандия составляет 0,024 г/т, в касситерите – 2 г/т [45].

В СССР была разработана технология извлечения скандия из отходов оловянного и вольфрамового производства. Процесс осуществлялся на Новосибирском оловокомбинате, включая переработку импортных оловянных концентратов. Однако в 1990 г. производство было остановлено [46]. Следует отметить, что вольфрамитовые и касситеритовые руды и минералы могут содержать значительные количества скандия: 10–200 г/т – для вольфрамитов и 10–100 г/т – для касситеритов [47].

Применение многоэлементного ИНАА для определения РМ и РЗМ

Для определения РЗЭ было разработано множество аналитических методов. В первые годы широко использовались гравиметрический метод и полярографический метод. Позднее их дополнили современные инструментальные методы анализа: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и ионная хроматография (ИХ). В последнее время для анализа следовых образцов стала использоваться более эффективная техника – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [48].

Сравнение аналитических методов, приведенное в табл. 3 по данным [48], носит несколько упрощенный характер. На практике следует учитывать и другие факторы: природу матрицы, помехи от других РЗЭ, временные затраты, стоимость анализа и пр. Тем не менее метод ИНАА, базирующийся на ядерных свойствах определяемых элементов, отличается высокой селективностью, что делает его мощным инструментом для многоэлементного анализа [15].

При облучении образца потоком нейтронов в нем параллельно происходят многочисленные реакции захвата преимущественно тепловых нейтронов ядрами различных элементов. На рис. 2 представлены гамма-спектры пробы до и после недельного облучения нейтронами от радионуклидного источника ²⁵²Cf. В гамма-спектре после активации можно различить как гамма-линии радионуклидов, образовавшихся в результате взаимодействия элементов образца с нейтронами, такие как ²⁴Na, ⁴²K, ⁴⁶Sc, ⁵⁶Mn, ¹⁴⁰La, ¹⁵³Sm, ^{152m}Eu, ¹⁶⁵Dy, ¹⁸⁷W, так и естественные радиоактивные элементы, изначально содержащиеся в образце, такие как ⁴⁰K, ²⁰⁸Ta, ²⁰⁸Ac, ²¹⁴Bi, ²¹⁴Pb, ²¹²Pb и др. Использование полупроводникового детектора с высокой разрешающей способностью позволяет идентифицировать из множества линий гамма-линии интересующих элементов и проводить многоэлементный анализ. Как правило, можно одновременно определить более 30 элементов в большинстве типов образцов без необходимости их химической обработки [18].

На сертифицированных образцах минерального сырья разного состава был проведен расчет предела обнаружения некоторых элементов на установке ИНАА с источником ²⁵²Cf. Результаты показали, что для многих элементов метод позволяет определять содержание стратегически важных элементов в природных объектах на уровне ниже кларка (табл. 4). При необходимости предел обнаружения можно дополнительно снизить, увеличивая продолжительность измерения образцов. А для долгоживущего изотопа ⁴⁶Sc можно значительно увеличить время активации – вплоть до 3–4 недель.

Таблица 3

Сравнение аналитических характеристик ИНАА и других аналитических методов при определении РМ и РЗМ [48]

Характеристика	ИНАА	Другие методы анализа
Чувствительность	+ / –	МС-ИСП +++
Отсутствие влияния фона	+	АЭС-ИСП, ААС +
Недеструктивность	+++	АЭС-ИСП, ААС, РФА +
Отсутствие матричных эффектов	+++	МС-ИСП, ААС, РФА –
Многоэлементность	+	МС-ИСП +
Точность, метрологические принципы	+++	МС-ИСП, ААС +
Отсутствие зависимости от химического состояния	+++	РФА ++

Примечание. – = плохо, + = удовлетворительно; ++ = хорошо; +++ = замечательно.

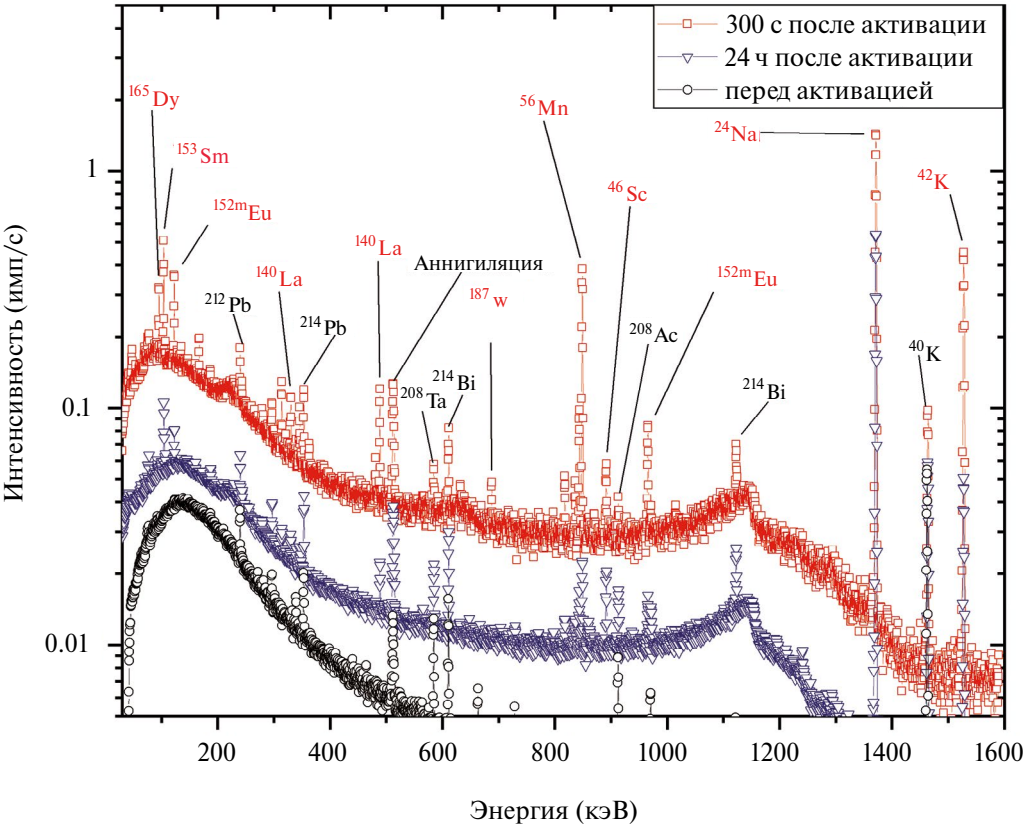


Рис. 2. Пример гамма-спектров графитизированного кальцифитра: ▽ – через 300 с после облучения; □ – через 24 ч после облучения; ○ – перед облучением, гамма-фон от естественных радионуклидов в образце [34]

Таблица 4

Приблизительные значения предела обнаружения ряда элементов для метода ИНАА с радионуклидным источником нейтронов ²⁵²Cf [34]

Элемент	C_{min} , г/т	Кларк для бурых углей*, г/т	Кларк для черных сланцев, г/т	Кларк для континентальной коры, г/т
Au	0,05±0,01	0,0030±0,0006	0,0076±0,0039	1,5
Sc	3,1±0,5	4,1±0,2	11,0±0,5	14,0
La	1,0±0,3	10,0±0,5	28±2	31,0
Ce	53±16	22±1	58±6	63,0
Sm	0,12±0,03	1,9±0,1	4,6±0,3	4,7
Eu	0,07±0,02	0,50±0,02	1,0±0,4	1,0
Dy	1,6±0,4	2,0±0,1	2,7±0,2	3,9

*В данном случае имеются в виду средние мировые значения содержания микроэлементов в черных сланцах и углях.

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что установка ИНАА с источником ²⁵²Cf может быть эффективным инструментом для решения широкого спектра задач по определению содержания РМ и РЗМ в минеральном сырье и техногенных отходах

различного состава. В качестве примера результаты исследований черных сланцев Прибалтийского палеобассейна приведены в работе [49], графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока – в работе [34] и представлены в табл. 5.

Облучение проб в ядерном реакторе позволяет обнаружить скандий на уровне около 0,1–0,5 г/т. Тем не менее даже для установки с радионуклидным источником нейтронов предел обнаружения Sc составляет примерно 2–3 г/т, что ниже кларка для данного элемента и вполне достаточно для решения многих аналитических задач. Кроме того, длительный период полураспада радионуклида ^{46}Sc ($T_{1/2} = 83,8$ дня) позволяет использовать этот изотоп в качестве радиоактивной метки для контроля за процессами концентрирования Sc в промежуточных продуктах [39]. Пример результатов определения Sc в золошлаковых отходах методом ИНАА представлен в табл. 6.

В горных породах Sc в основном находится в рассеянном состоянии, распределяясь в минералах, формирующих породу. Одним из важных преимуществ метода ИНАА является возможность анализировать пробы в их первоначальном виде, без какой-либо предварительной подготовки (например, растирания). Это позволило нам проанализировать отдельные зерна мономинеральных проб касситерита, вольфрамит и халькопирита, взятые из

Таблица 5

Содержание РЗЭ и Au в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока по данным ИНАА, г/т [34]

Горная порода, (номер образца)	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
Кварц-серицит-графитовый сланец (БМ-23)	20,9	22,7	3,08	1,30	6,45	<0,05
Биотит-графитовый гнейс (АР-22/3)	10,6	31,2	5,07	1,60	3,30	<0,05
Графитизированный кальцифир (АР-22/4)	17,7	31,4	5,18	1,67	2,94	0,06
Графитистый кристаллосланец (АР-24)	14,2	23,7	5,34	1,25	3,27	<0,05
Кларк для черных сланцев	11,0	28,0	4,60	1,00	2,70	0,0049

Таблица 6

Содержание Sc в золошлаковых отходах с полигонов угольных электростанций Приморского края по данным ИНАА [39]

Объект исследования	Количество проб	Среднее C_{Sc} , г/т	Max C_{Sc} , г/т	Min C_{Sc} , г/т
ТЭЦ-2, г. Владивосток	25	27,0	52,7	9,6
ТЭЦ, г. Большой Камень	15	25,7	51,2	9,4
ТЭЦ, г. Арсеньев	15	21,9	40,3	11,0
ТЭЦ, г. Артём	15	23,2	44,5	14,1
ТЭЦ, г. Партизанск	10	18,3	52,1	5,1
ГРЭС, Лучегорск	10	23,4	35,7	11,6
Итого	90	23,3	52,7	5,1

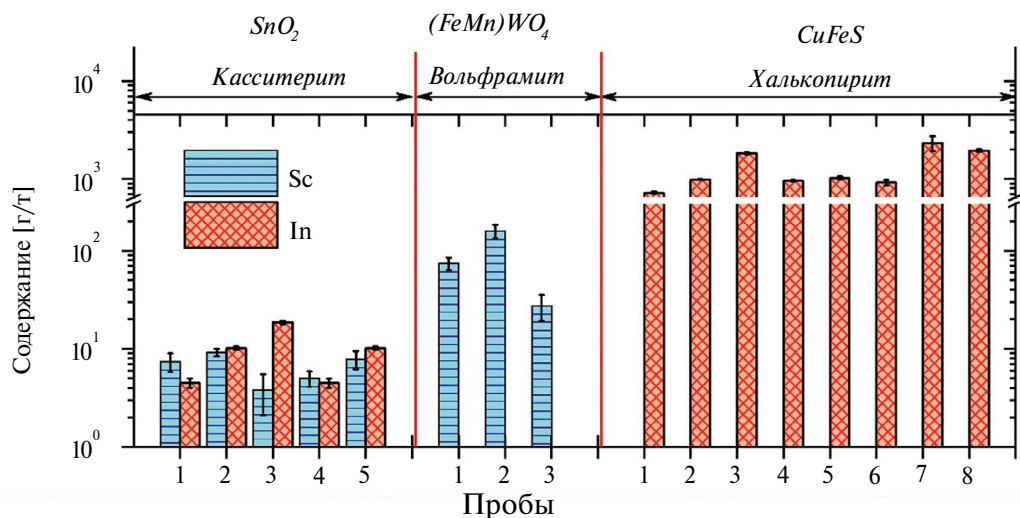


Рис. 3. Результаты нейтронно-активационного определения Sc и In в мономинеральных фракциях, выделенных из отходов оловянной добычи [50]

прожилков оловорудных месторождений Дальневосточного региона (рис. 3). Минералами, в которых Sc обычно концентрируется, являются касситерит и вольфрамит.

Заключение

Метод ИНАА незаменим в исследованиях образцов окружающей среды и часто применяется для получения данных о составе геологических образцов. Этот метод широко используется в исследованиях, где требуется неразрушающий анализ образцов или высокая чувствительность по конкретному элементу. Важно отметить, что для проведения анализа не требуется сложных процедур разложения образцов и отделения аналита, что позволяет избежать проблем, связанных с растворением, загрязнением и потерями. Как правило, метод обеспечивает надежные результаты в разумные сроки. Благодаря точности и надежности ИНАА обычно считается референсным методом, который выбирают при разработке новых процедур, или когда другие методы дают несогласованные результаты.

По причине того что нейтроны воздействуют на ядро атома, а не на его электронную оболочку, метод ИНАА позволяет определять общее содержание элементов, независимо от их степени окисления и химической формы. Кроме того, метод позволяет анализировать представительные пробы большой массы. Именно поэтому ИНАА является незаменимым инструментом для определения золота. Без точных сведений о содержании драгоценного металла в образцах невозможно разработать более эффективные методы извлечения золота, особенно если речь идет о тонкодисперсных частицах в рудах.

Метод ИНАА, реализованный на установке с радионуклидным источником ^{252}Cf , хоть и уступает по интенсивности потока нейтронов и, следовательно, чувствительности ядерному реактору, позволяет с высокой точностью определять низкие концентрации стратегически важных металлов, таких как V, Sc, In, La, Sm, Eu, Dy, Au, U и др. Предел обнаружения метода сравним с кларком для этих элементов. Проводимые исследования подтверждают возможность эффективного определения стратегических металлов в различных типах минерального сырья, включая сланцевые породы, золошлаковые отходы ТЭЦ, отходы оловообогатения, а также мономинеральные пробы и др.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Laznicka P. *Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals*. New York: Springer, 2010. 949 p. DOI: 10.1007/978-3-642-12405-1.
2. Vind J., Tamm K. Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties // *Miner. Eng.* 2021. Vol. 174. P. 107271. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107271.
3. Hu Y., You M., Liu G., Dong Z., Jiao F., Meng Y. The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues // *Energies*. 2021. Vol. 14, No. 15. P. 4710. DOI: 10.3390/en14154710.
4. Проблемы россыпной золотодобычи // *Добывающая промышленность*. 2024. № 6 (48). С. 40–42. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/12/DP_6_2024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
5. МСБ золота в России: запасы есть, но ГРП необходимы // *Добывающая промышленность*. 2024. № 4 (46). С. 138–143. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/08/DP_42024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
6. Захаров Б.А., Меретуков М.А. *Золото: упорные руды*. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013. 452 с.
7. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. О перспективе и очередности освоения минерально-сырьевого потенциала редкоземельного и скандиевого сырья России // *Разведка и охрана недр*. 2016. № 8. С. 3–8.
8. Смагунов Н.В. *Исследование форм и пределов вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы* / автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2007. 20 с.
9. Fayyaz A., Baig M.A., Waqas M., Liaqat U. *Analytical Techniques for Detecting Rare Earth Elements in Geological Ores: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), MFA-LIBS, Thermal LIBS, Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometry, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* // *Miner.* 2024. Vol. 14, No. 10. P. 1004. DOI: 10.3390/min14101004.
10. Balaram V. Advances in analytical techniques and applications in exploration, mining, extraction, and metallurgical studies of rare earth elements // *Miner.* 2023. Vol. 13, No. 8. P. 1031.
11. Pinto F.G., Junior R.E., Saint'Pierre T.D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review // *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45, No. 12. P. 1537–1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778.
12. Silachyov I., Glagolev V.A., Kokkuzova M.N. Gold content determination in small core-samples by instrumental neutron activation analysis // *Int. Jour. of Bio. and Chem.* 2024. Vol. 17, No. 1. P. 78–88. DOI: 10.26577/IJBCh2024v17i1-a9.
13. Balaram V., Subramanyam K.S.V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance // *Adv. in Sample Prep.* 2022. Vol. 1. P. 100010. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100010.
14. Balaram V. Analytical methods for gold and other precious metals in exploration studies // *J. Appl. Geochem.* 2008. Vol. 10. P. 545–562.
15. Das D.D., Sharma N., Chawla P.A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024. Vol. 54, No. 7. P. 2450–2466. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841.
16. Cui T., Yu M., Yang Y. The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. Section A*. 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878.
17. Музафаров А.М., Мустафоев М.А., Кулматов Р.А., Шарафутдинов У.З. Анализ золота и сопутствующих элементов в ионообменных смолах с помощью инструментального нейтронно-активационного метода // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2021. № 3-1. С. 110–118. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110.
18. Chambhare N.M., Ghaywat S.D., Lohiya J. Recent basic advances of neutron activation analysis // *J. of Global Trends in Pharm. Sci.* 2021. Vol. 12, No. 4. P. 9873–9887.
19. Сарин С.А., Иваненко В.В. Ядерно-физический анализ золотосодержащего минерального сырья // *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 129–133.
20. Dalvi A.A., Swain K.K., Verma R. Comparison and statistical evaluation of neutron activation methodologies for the determination of gold in copper concentrate // *Analyt. Methods*. 2015. Vol. 7, No. 9. P. 3833–3840. DOI: 10.1039/C4AY03054K.

21. Greenberg R. Pushing the limits of N Accuracy, uncertainty and detection limits // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2008. Vol. 278, No. 2. P. 231–240. DOI: 10.1007/s10967-008-9101-7.
22. Волков А.В. Богатство арктических недр // *Золото и технологии*. 2019. № 1 (43). С. 46–55.
23. Антонов А.Е. Сверхкрупные месторождения золота России и Узбекистана: перспективы новых открытий // *Золото и технологии*. 2020. № 4 (50). С. 30–38.
24. Волков А.В. Перспективы освоения месторождений стратегических металлов в Арктической зоне Республики Саха (Якутия) // *Золото и технологии*. 2020. № 1 (47). С. 50–58.
25. Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits // *Minerals*. 2020. Vol. 10, No. 4. P. 339. DOI: 10.3390/min10040339.
26. Gas'kov I.V. Major impurity elements in native gold and their association with gold mineralization settings in deposits of Asian folded areas // *Rus. Geol. and Geophys.* 2017. Vol. 58, No. 9. P. 1080–1092. DOI: 10.1016/j.rgg.2017.08.004.
27. Санакулов К., Эргашев У.А., Хамроев И.О., Фузайлов О.У. Новый подход к вопросу классификации упорных золотосодержащих руд на примере месторождений Кызылкумов // *Цветные металлы*. 2023. № 9. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.02.
28. Кузнецова И.В., Деметтиенко А.И. О микро- и наноразмерном золоте в корях выветривания золотосодержащих территорий (на примере участка минерализации в бассейне р. Адамиха, Приамурье) // *Георесурсы*. 2023. Т. 25, № 3. С. 191–197. DOI: 10.18599/grs.2023.3.22.
29. Высоцкий И.В., Ковалев С.Г. Проблема достоверности определений благородных металлов // *Геологический сборник*. 2009. № 8. С. 145–153.
30. Хван А.Б. К вопросу о крупности золота в золотосодержащих рудах // *Горный вестник Узбекистана*. 2017. Т. 69, № 2. С. 33–38.
31. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals // *Geology of Ore Deposits*. 2015. Vol. 57. P. 237–265.
32. Shilo N.A., Ippolitov E.G., Ivanenko V.V., Kustov B.N., Zheleznov V.V., Aristov G.N., Kondrat'ev N.B. Instrumental neutron activation determination of gold in mineral raw materials using a californium neutron source // *J. of Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 79. P. 309–316. DOI: 10.1007/BF02518941.
33. Liu Y., Wan B., Xue D. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778.
34. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Ruslan A.V., Zemskova L.A. Determination of Strategic Metals in Graphitic Formations by the Methods of Neutron Activation Analysis with a Californium Source // *Inorganic Materials*. 2024. Vol. 60, No. 3. P. 317–327. DOI: 10.1134/S0020168524700390.
35. Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zheleznov V. Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332, No. 9. P. 3753–3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z.
36. Kurbanov B., Jurakulov A., Khushvaktov N., Khaydarov A. Improvement of instrumental neutron activation technique of elemental composition analysis // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2025. Vol. 3268, No. 1. P. 020034. DOI: 10.1063/5.0260556.
37. Агеев О.А., Медков М.А., Иванников С.И., Юдаков А.А. Перспективы золотодобычи из техногенных объектов месторождения Нагима // *Цветные металлы*. 2015. № 3. С. 78–84. DOI: 10.17580/tsm.2015.03.16.
38. Иванников С.И. Извлечение, концентрирование и нейтронно-активационное определение золота применительно к техногенным объектам Дальневосточного региона / дис. ... канд. хим. наук. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Владивосток, 2013.
39. Ivannikov S., Markin N., Polyakova N., Shashina J., Shlyk D., Zemskova L. Determination of scandium in ash and slag wastes and products of their processing by instrumental neutron activation analysis // *Radiochimica Acta*. 2023. Vol. 111, No. 4. P. 283–289. DOI: 10.1515/ract-2022-0078.
40. Редкие металлы и редкоземельные металлы: время переходить от слов к действиям // *Добывающая промышленность* 2024. № 5 (47). С. 64–72. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/10/DP_5_2024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
41. Волков А.В. Актуальные проблемы развития минерально-сырьевой базы Арктической зоны России // *Золото и технологии*. 2024. № 1 (63). С. 20–29.
42. Редкоземелье: звенья в цепочке // *Добывающая промышленность*. 2024. № 3 (45). С. 52–56. URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/06/dp32024.pdf> (дата обращения: 15.04.2025).

43. Африканда: здесь будет жарко // Добывающая промышленность. 2024. № 1 (43). С. 58–62. URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/02/dp12024.pdf> (дата обращения: 15.04.2025).
44. Спорыхина Л.В., Быховский Л.З., Чернова А.Д. Сырьевая база рассеянных элементов России: состояние и использование // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2020. № 2. С. 23–34.
45. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Стратегическая оценка возможностей освоения. Хабаровск: Институт горного дела ДВО РАН, 2017. 820 с.
46. Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СРГ // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 5. С. 27–32.
47. Янин Е.П. Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2007. № 8. С. 70–90.
48. El-Taher A. Nuclear analytical techniques for detection of rare earth elements // J. of Rad. and Nucl. App. 2018. Т. 3, № 1. С. 53–64. DOI: 10.18576/jma/030107.
49. Иванников С.И., Иванов В.В., Маркин Н.С., Земскова Л.А. Оценка содержания ценных микроэлементов в черных сланцах методом ИНАА с калифорниевым источником нейтронов // Сборник докладов XI Международной научно-практической конференции «Развитие урановой и редкоземельной промышленности». 16–18 мая 2024 г. Алматы: Казатомпром: КБТУ, 2024. С. 91–93.
50. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zvereva V.P., Frolov K.R., Zemskova L.A. Scandium in Mining Enrichment Waste (Russian Far East) // Russian Journal of General Chemistry. 2023. Vol. 93, No. 13. P. 3304–3310. DOI: 10.1134/S1070363223130054.

REFERENCES

1. Laznicka P. Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals. New York: Springer; 2010. 949 p. DOI: 10.1007/978-3-642-12405-1.
2. Vind J., Tamm K. Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties. *Min. Eng.* 2021;174. 107271. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107271.
3. Hu Y., You M., Liu G., Dong Z., Jiao F., Meng Y. The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues. *Energies*. 2021;14:4710. DOI: 10.3390/en14154710.
4. Problemy rossypnoj zolotodobychi = [Problems of alluvial gold mining]. *Dobyyvayushchaya Promyshlennost'*. 2024;(48):40–42. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/12/DP_6_2024.pdf (date of access: April 25, 2025).
5. MSB zolota v Rossii: zapasy est', no GRR neobhodimy = [Gold mining in Russia: there are reserves, but exploration is necessary]. *Dobyyvayushchaya Promyshlennost'*. 2024;(46):138–143. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/08/DP_42024.pdf (date of access: April 20, 2025).
6. Zaharov B.A. Meretukov M.A. Zoloto: upornye rudy = [Gold: refractory ores]. Moscow: Ore and Metals Publishing House; 2013. 452 p. (In Russ.).
7. Byhovskij L.Z., Potanin S.D., Kotelnikov E.I. O perspektive i ocherednosti osvoeniya mineral'no-syr'evogo potenciala redkozemel'nogo i skandievogo syr'ya Rossii = [On the prospects and priorities for the development of the mineral resource potential of rare earth and scandium raw materials in Russia]. *Prosp. and Protect. of Min. Res.* 2016;(8):3–8. (In Russ.).
8. Smagunov N.V. Issledovanie form i predelov vkhodeniya zolota v mineraly i neorganicheskie kristally = [Study of forms and limits of gold in minerals and inorganic crystals: autoref. diss. Candidate of Chemical Sciences.]. Irkutsk; 2007. 20 p. (In Russ.).
9. Fayyaz A., Baig M.A., Waqas M., Liaqat U. Analytical Techniques for Detecting Rare Earth Elements in Geological Ores: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), MFA-LIBS, Thermal LIBS, Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometry, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Minerals*. 2024;14:1004. DOI: 10.3390/min14101004.
10. Balaram V. Advances in analytical techniques and applications in exploration, mining, extraction, and metallurgical studies of rare earth elements. *Minerals*. 2023;13:1031.
11. Pinto F.G., Junior R.E., Saint-Pierre T.D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review. *Anal. Lett.* 2012;45:1537–1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778.

12. Silachyov I., Glagolev V.A., Kokkuzova M.N. Gold content determination in small core-samples by instrumental neutron activation analysis. *International Journal of Biology and Chemistry*. 2024;(17):78–88. DOI: 10.26577/IJBCh2024v17i1-a9.
13. Balaram V., Subramanyam K.S.V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*. 2022;(1):100010. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100010.
14. Balaram V. Analytical methods for gold and other precious metals in exploration studies. *J. Appl. Geochem.* 2008;10:545–562.
15. Das D.D., Sharma N., Chawla P.A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024;54:2450–2466. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841.
16. Cui T., Yu M., Yang Y. The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2023;(1048):167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878.
17. Muzafarov A.M., Mustafoev M.A., Kulmatov R.A., Sharafutdinov U.Z. Analiz zolota i soputstvuyushchih elementov v ionoobmennyyh smolakh s pomoshch'yu instrumental'nogo nejtronno-aktivacionnogo metoda = [Analysis of gold and related elements in ion-exchange resins using the instrumental neutron activation method]. *Mining Inform. and Analyt. Bull.* 2021;(3-1):110–118. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110.
18. Chambhare N.M., Ghaywat S.D., Lohiya J. Recent basic advances of neutron activation analysis. *Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sci.* 2021;(12):9873–9887.
19. Sarin S.A., Ivanenko V.V. Yaderno-fizicheskij analiz zolotosoderzhashchego mineral'nogo syr'ya = [Nuclear and physical analysis of gold-bearing mineral raw materials]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2009;(2):129–133. (In Russ.).
20. Dalvi A.A., Swain K.K., Verma R. Comparison and statistical evaluation of neutron activation methodologies for the determination of gold in copper concentrate // *Analytical Methods*. 2015;(7):3833–3840. DOI: 10.1039/C4AY03054K.
21. Rodríguez N., Yoho M., Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques. *J. of Radioanal. and Nuc. Chem.* 2016;(307):955–961. DOI: 10.1007/s10967-015-4277-0.
22. Volkov A.V. Bogatstvo Arkticheskikh nedr = [The richness of the Arctic subsoil]. *Gold and Technology*. 2019;(43):46–55. (In Russ.).
23. Antonov A.E. Sverhkrupnye mestorozhdeniya zolota Rossii i Uzbekistana: perspektivy novykh otkrytij = [Ultra-large gold deposits in Russia and Uzbekistan: prospects for new discoveries]. *Gold and Technology*. 2020;50:30–38. (In Russ.).
24. Volkov A.V. Perspektivy osvoeniya mestorozhdenij strategicheskikh metallov v Arkticheskoy zone Respubliki Saha (Yakutiya) = [Prospects for the development of strategic metal deposits in the Arctic zone of the Republic of Sakha (Yakutia)]. *Gold and Technology*. 2020;47:50–58. (In Russ.).
25. Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits. *Minerals*. 2020;10:339. DOI: 10.3390/min10040339.
26. Gas'kov I.V. Major impurity elements in native gold and their association with gold mineralization settings in deposits of Asian folded areas. *Russian Geology and Geophysics*. 2017;58:1080–1092. DOI: 10.1016/j.rgg.2017.08.004.
27. Sanakulov K., Ergashev U. A., Hamroev I.O., Fuzajlov O.U. Novyj podhod k voprosu klassifikacii upornyh zolotosoderzhashchih rud na primere mestorozhdenij = [A new approach to the classification of stubborn gold-bearing ores using the example of the Kyzylkum deposits]. *Non-ferrous Metals*. 2023;(9). (In Russ.). DOI: 10.17580/tsm.2023.09.02.
28. Kuznecova I.V., Dementienko A.I. O mikro i nanorazmernom zolote v korah vyvetriviya zolotonosnyh territorij (na primere uchastka mineralizacii v bassejne r. Adamiha, Priamur'e) = [On micro and nanoscale gold in the weathering crusts of gold-bearing territories (on the example of a mineralization site in the Adamiha River basin, Amur region)]. *Georesursy*. 2023;(25):191–197. (In Russ.). DOI: 10.18599/grs.2023.3.22.
29. Vysockij I.V., Kovalev S.G. Problema dostovernosti opredelenij blagorodnyh metallov = [The problem of the reliability of definitions of precious metals]. *Geological Collection*. 2009;(8):145–153. (In Russ.).

30. Hvan A.B. K voprosu o krupnosti zolota v zolotosoderzhashchih rudah = [To the question of gold coarseness in gold-bearing ores]. *Mining Bulletin of Uzbekistan*. 2017;69:33–38. (In Russ.).
31. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals. *Geology of Ore Deposits*. 2015;57:237–265.
32. Shilo N.A., Ippolitov E.G., Ivanenko V.V., Kustov B.N., Zheleznov V.V., Aristov G.N., Kondrat'ev N.B. Instrumental neutron activation determination of gold in mineral raw materials using a californium neutron source. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 1983;79:309–316. DOI: 10.1007/BF02518941.
33. Liu Y., Wan B., Xue D. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks. *Molecules*. 2019;24:1778. DOI: 10.3390/molecules24091778.
34. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Ruslan A.V., Zemskova L.A. Determination of Strategic Metals in Graphitic Formations by the Methods of Neutron Activation Analysis with a Californium Source. *Inorganic Materials*. 2024;60:317–327. DOI: 10.1134/S0020168524700390.
35. Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zheleznov V. Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2023;332:3753–3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z.
36. Kurbanov B., Jurakulov A., Khushvaktov N., Khaydarov A. Improvement of instrumental neutron activation technique of elemental composition analysis. *AIP Conference Proceedings*. 2025;3268:020034. DOI: 10.1063/5.0260556.
37. Ageev O.A., Medkov M.A., Ivannikov S.I., Yudakov A.A. Prospects of gold mining from technogenic objects deposit “Nagima”. *Non-ferrous Metals*. 2015;(3):78–84. (In Russ.). DOI: 10.17580/tsm.2015.03.16.
38. Ivannikov S.I. Izvlechenie, koncentrirovaniye i nejtronno-aktivacionnoye opredeleniye zolota primenitel'no k tekhnogennym ob'ektam Dal'nevostochnogo regiona = [Extraction, concentration and neutron activation determination of gold in relation to man-made objects in the Far Eastern region]. Vladivostok; 2013. 138 p. (In Russ.).
39. Ivannikov S., Markin N., Polyakova N., Shashina J., Shlyk D., Zemskova L. Determination of scandium in ash and slag wastes and products of their processing by instrumental neutron activation analysis. *Radiochimica Acta*. 2023;111:283–289. DOI: 10.1515/ract-2022-0078.
40. Redkie metally i redkozemel'nye metally: vremya perekhodit' ot slov k dejstviyam = [Rare metals and rare earths: it's time to move from words to actions]. *Extractive Industry*. 2024;47:64–72. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/10/DP_5_2024.pdf (accessed on 25.04.2025).
41. Volkov A.V. Aktual'nye problemy razvitiya mineral'no-syr'evoy bazy Arkticheskoy zony Rossii = [Actual problems of the development of the mineral resource base of the Arctic zone of Russia]. *Gold and Technology*. 2024;63:20–29. (In Russ.).
42. Redkozemel'e: zven'ya v cepochke = [Rare Earths: links in the chain]. *Extractive Industry*. 2024;45:52–56. (In Russ.). URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/06/dp32024.pdf> (date of access: April 25, 2025).
43. Afrikanda: zdes' budet zharko = [Afrikanda: it's going to be hot here]. *Extractive Industry*. 2024;43:58–62. (In Russ.). URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/02/dp12024.pdf> (date of access: April 25, 2025).
44. Sporykhina L.V., Bykhovsky L.Z., Chernova A.D. Syr'evaya baza rasseyannykh elementov Rossii: sostoyaniye i ispol'zovaniye = [The raw material base of Russia's dispersed elements: condition and usage]. *Mineral Resources of Russia. Economics and Management*. 2020;(2):23–34. (In Russ.).
45. Arhipov G.I. Mineral'nye resursy gornorudnoy promyshlennosti Dal'nego Vostoka. Strategicheskaya ocenka vozmozhnostey osvoeniya = [Mineral resources of the mining industry of the Far East. Strategic assessment of development opportunities]. Khabarovsk: Institute of Mining Engineering FEB RAS; 2017. 820 p. (In Russ.).
46. Bykhovsky L.Z., Arkhangelskaya V.V., Tiginov L.P., Anufrieva S.I. Perspektivy osvoeniya mineral'no-syr'evoy bazy i razvitiya proizvodstva skandiya v Rossii i drugih stranah SRG = [Prospects for the development of the mineral resource base and the development of scandium production in Russia and other CIS countries]. *Mineral Resources of Russia. Economics and Management*. 2007;(5):27–32. (In Russ.).
47. Yanin E.P. Skandiy v okruzhayushchej srede (rasprostranennost', tekhnogennyye istochniki, vtorichnyye resursy) = [Scandium in the environment (prevalence, man-made sources, secondary resources)]. *Environm. and Natural Res. Issues*. 2007;(8):70–90. (In Russ.).

48. El-Taher A. Nuclear analytical techniques for detection of rare earth elements. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*. 2018;(3):53–64. DOI: 10.18576/jrna/030107.
49. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Zemskova L.A. Assessment of the content of valuable trace elements in black shales by the INAA method with a California neutron source. *Almaty: Kazatomprom: KBTU*; 2024. P. 91–93. (In Russ.).
50. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zvereva V.P., Frolov K.R., Zemskova L.A. Scandium in Mining Enrichment Waste (Russian Far East). *Russian Journal of General Chemistry*. 2023;(93):3304–3310. DOI: 10.1134/S1070363223130054.