ДИАГНОСТИКА ПРИРОДНЫХ ТЕЛЛУРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ (РУДОПРОЯВЛЕНИЕ «САВАБЕЙСКИЙ», ПАЙ-ХОЙ)

Р. И. Шайбеков¹, С. И. Исаенко¹, А. В. Журавлев¹, А. Вымазалова²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

shaybekov@geo.komisc.ru

²Геологическая служба Чехии, Прага

anna.vymazalova@geology.cz

Сульфидная медно-никелевая минерализация широко распространена в габбродолеритовых телах Пай-Хоя (Югорский полуостров) и характеризуется многочисленным присутствием благородных металлов. В результате проведенных исследований с использованием рентгеновской микротомографии и рамановской спектроскопии получены новые данные по природным теллуридам благородных металлов на рудопроявлении «Савабейский». Показана эффективность использования микротомографии для определения теллуридов палладия и дальнейшей качественной подготовки образцов для микрозондовых исследований. Впервые для сульфидных медно-никелевых руд Пай-Хоя получены качественные КР-спектры теллуридов благородных металлов (палладия и серебра).

Ключевые слова: Пай-Хой, рудопроявление «Савабейский», теллуриды благородных металлов, рамановская спектроскопия, рентгеновская микротомография.

DIAGNOSTICS OF NATURAL TELLURIDES OF NOBLE METALS USING RAMAN SPECTROSCOPY AND X-RAY MICROTOMOGRAPHY (ORE OCCURRENCE SAVABEYSKY, PAY-KHOY)

R. I. Shaybekov¹, S. I. Isayenko¹, A.V. Zhuravlev¹, A. Vymazalova²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Czech Geological Survey, Prague

Copper-nickel sulphide mineralization is widespread in gabbro-dolerite bodies of Pay-Khoy (Ugra Peninsula) and characterized by a large presence of noble metals. The studies using X-ray microtomography and Raman spectroscopy obtained new data on noble metals tellurides from the Savabeysky mineralization. Microtomography is useful to determine palladium tellurides and further microprobe investigation. The Raman spectra of noble metals (palladium and silver tellurides) tellurides were obtained for the first time for the copper-nickel sulfide from Pay-Khoy ores.

Keywords: Pay-Khoy, Savabeysky mineralization, tellurides of noble metals, Raman spectroscopy, X-ray microtomography.

Введение

Большинство природных минералов благородных металлов ввиду их небольших размеров и редкого распространения довольно сложно диагностировать. Наиболее подходящим и широко используемым способом их идентификации является метод высокоразрешающей микроскопии, который позволяет получать качественные EDS-, WDS-характеристики минералов, несмотря на их небольшие размеры. Главным минусом такого метода является то, что если минерал имеет размеры меньше диаметра пучка зонда, то получить корректный химический состав довольно сложно, ввиду того что захватывается окружающая минерал область. Несмотря на то, что в настоящее время существуют сканирующие электронные микроскопы с возможностью диагностики наноразмерных минеральных фаз, до сих пор главной проблемой при изучении химического состава минералов остается определение их структурной разновидности, а также необходимость подтверждения полиморфной модификации, например с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). При этом для метода РСА необходим объем анализируемого материала, равный 100 мм³, что не подходит в случаях, когда отбор нужного количества вещества невозможен. В случае использования фотометода требуется незначительный объем материала (1 мм³ и мень-

ше) или монокристаллы размером от 100 мкм, но главным его недостатком остается невысокая разрешающая способность.

Одними из новых методов диагностики микроразмерных минералов платиновых металлов являются рентгеновская микротомография и рамановская спектроскопия. И тот и другой методы являются лишь частью комплексного подхода к изучению минералов. Рентгеновская томография, несмотря на щадящий метод пробоподготовки, при изучении микроразмерных минеральных фаз благородных металлов имеет ряд ограничений — зависимость от параметров плотности (сложность при диагностике близких по плотностям минералов) и размеров исследуемых объектов. Метод рамановской спектроскопии, как и метод рентгеновской микротомографии, не требователен к подготовке образца, но при этом позволяет получить КР-спектры минеральных фаз размером от 1 мкм.

В настоящее время существует не много работ, в которых для диагностики минералов благородных металлов использовались методы рентгеновской микротомографии и рамановской спектроскопии. В первом случае они преимущественно касаются исследований золота, во втором преобладающая часть исследований затрагивает искусственно синтезированные минералы платиновой

группы [6, 10 и другие]. В связи с этим диагностика природных минералов благородных металлов с использованием вышеописанных методов является актуальной.

В данной статье приводятся результаты диагностики природных теллуридов благородных металлов в сульфидных медно-никелевых рудах хенгурского габбро-долеритового комплекса с использованием метода рентгеновской микротомографии и — впервые — рамановской спектроскопии.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались пробы меланократового среднекристаллического кварцосодержащего габбро-долерита с сульфидной медно-никелевой минерализацией рудопоявления «Савабейский», находящегося в центральной части хенгурского габбро-долеритового комплекса Пай-Хоя. Рудопоявление приурочено к северо-восточному флангу сложнослоистого интрузивного тела позднедевонского возраста, располагающегося среди пород ордовика. В строении интрузива принимают участие габбро-долериты от микро- до крупнокристаллических и их кварц-, оливинсодержащие разновидности с редкими линзами долерит-пегматитов [4]. В рамках рудопоявления по структурно-морфологическим и минералогическим особенностям выделяются два типа руд:

1 тип — шлирово-вкрапленный пентландит-халькопирит-пирротин (до 20 %), локализованный в среднекристаллических меланократовых габбро-долеритах с максимальными установленными содержаниями $Pt + Pd + Au$, равными 0.94 г/т.

2 тип — гнездово-вкрапленный, прожилково-вкрапленный пирит-халькопирит-пирротин (до 10 %), приуроченный к горизонту кварцевых крупнокристаллических долеритов и долерит-пегматитов [4].

Микрорентгеномографические исследования проводились на приборе Skyscan 1173 на базе НМСУ «Горный» (Санкт-Петербург). В качестве объекта выступили руды 1-го типа, из которых был выпилен образец размером 1×1.5 см. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 130 кВ (ток 61 мкА) с угловым шагом 0.16° и пространственным разрешением 17.05 мкм. При съемке использовался латунный фильтр толщиной 0.25 мм, что обеспечивало эффективную энергию излучения в диапазоне 40–90 кэВ. Реконструкция томограмм осуществлялась программным обеспечением NRecon (BrukerCT) с последующей обработкой программами CTA (BrukerCT), VolView (Kitware Inc.) и ImageAnalyser. Сегментация изображений и идентификация минеральных фаз проводилась в ручном режиме с учетом данных о соотношении рентгеновских плотностей минералов (NIST XCOM database [9]).

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводилась на спектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар). В качестве образцов использовались аншлифы из руд 1-го и 2-го типов. Условия регистрации спектров: решетка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие — 300 мкм, щель — 100 мкм, время экспозиции — 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала — 10, мощность возбуждающего излучения Ar^+ -лазера (514.5 нм) — 12 мВт. После регистрации спектров комбинационного рассеяния света изученных образцов с помощью свертки функций Гаусса — Лоренца стандартной программой обработки спектров LabSpec (5.36) были определены положения максимумов линий спектров.

Результаты и их обсуждение

Минералого-геохимическая характеристика сульфидной медно-никелевой и благороднометалльной минерализации на рудопоявлении «Савабейский» довольно подробно отражена авторами в недавно опубликованной научной работе [2]. В результате исследований (в которых частично приводятся данные по рентгеновской микротомографии) были установлены и подробно описаны минералы благородных металлов, среди которых выделяются гессит, сперрилит, серебросвинцовистые висмутотеллуриды, теллуриды палладия и золота. Наибольшее распространение из них имеют теллуриды палладия, которые характеризуются изменчивостью состава и относятся к промежуточным минералам изоморфного ряда соболевскит — садбериит ($PdBi - PdTe - PdSb$), а также теллуриды серебра (гессит). Установлено, что наиболее высокотемпературными из них являются котульскит, сурьмяно-висмутовые и висмута-сурьмянистые теллуриды палладия, самыми низкотемпературными — сперрилит, гессит, висмутотеллуриды и золото.

В последнее время метод компьютерной рентгеновской микротомографии стал широко применяться в различных областях геологии — от изучения структур магматических пород до поиска и исследования микропалеонтологических объектов [1, 3, 7]. Постоянная модернизация оборудования и улучшение его пользовательских характеристик способствуют расширению круга решаемых задач. Одно из преимуществ рентгеномографического метода состоит в возможности многократного и разнопланового исследования одного и того же образца без его разрушения, что особенно актуально при работе с уникальным или ограниченным по объему материалом. Использование рентгеновского микротомографа для определения рудных минералов, в отличие от нанотомографа, является предпочтительным, так как на современном уровне исследований в этой области первый обладает более высокой разрешающей способностью по рентгеновской плотности.

Ввиду того, что наиболее крупными из установленных минералов благородных металлов являются теллуриды палладия [2], была предпринята попытка их идентификации с помощью рентгеновского микротомографа, так как размеры минералов превышают минимальную область определения, ограниченную для используемого прибора 17 мкм (см. «Объекты и методы исследования»). Следует отметить, что более новые рентгеновские томографы позволяют определять минеральные фазы размером в первые микрон (например, для модели Skyscan 1272 это значение составляет 3–4 мкм).

В результате рентгеномикротомографических исследований установлено, что в рамках исследуемого образца (1×1.5 см) на шлирово-вкрапленную пентландит-халькопирит-пирротиную минерализацию приходится чуть менее 0.5 %, при этом она хорошо разделена по рентгеновским плотностям. В частности, пирротин представляет большую часть — 0.33 %, халькопирит — 0.126 %, теллуриды палладия — 0.004 % (рис. 1).

Так как рентгеновская плотность пентландита немногим выше, чем у пирротина (соотношение 1.04 : 1), то разделить их в рамках образца с помощью рентгеновской микротомографии с учетом существующего разрешения не представилось возможным. Сложность выделения пентландита данным методом больше ограничивается минералогическими особенностями, так как пентландит существует в ассоциации с пирротин в виде сростков,

Рис. 1. Распределение рудных минералов в образце со шлирово-вкрапленной минерализацией по рентгеновским плотностям: All — все рудные минералы, Po — пирротин, Csp — халькопирит, Te — теллурид палладия

Fig. 1. Distribution of ore minerals in the sample with a schlieren-disseminated mineralization by x-ray densities: All — all ore minerals, Po — chalcopyrite, Csp — pyrrhotite, Te — telluride palladium

линз и пламевидных выделений. Единственным фактором, который мог бы способствовать увеличению рентгеновской плотности пентландита, является примесь кобальта, но ввиду незначительных содержаний никакого влияния она не оказывает.

Похожая ситуация частично прослеживается между пирротинном и халькопиритом ввиду небольшой разницы в рентгеновских плотностях (1 : 1.1), характера взаимоотношений и изменчивости состава последнего и приводит к тому, что их области перекрываются, но при этом минерал хорошо диагностируется. Вариации рентгеновских плотностей рудной минерализации с учетом областей покрытия их составов приведены на рис. 2.

Как уже отмечалось выше, по минералогическим и микрозондовым данным халькопирит преимущественно

находится в сростках с пирротинном или образует по нему каймы, что наглядно подтверждается и прослеживается на томографических изображениях (рис. 1). Теллуриды же палладия присутствуют в основном в ассоциации с халькопиритом, при этом рентгеномикротомографические исследования показывают более крупные его выделения с содержанием более 1 % в рудной массе. Такое различие связано преимущественно со способом пробоподготовки, так как при изготовлении аншлифа получить срез с максимальными содержаниями платиноидов довольно трудно.

Качественная диагностика благородных металлов ввиду их небольших размеров является важной для решения минералогических задач. Использование нескольких методов позволяет более детально говорить об их составе, морфологии и взаимосвязи с другими минералами. Первичное исследование рентгеномикротомографическим методом позволяет определить содержание, морфологию и распределение теллуридов палладия в рамках образца, но не дает представления о его химическом составе. Микрозондовые EDS/WDS-исследования теллуридов благородных металлов отражают их состав, но получить качественные характеристики выделений, имеющих небольшой размер (меньше диаметра пучка), из-за захвата при анализе окружающей их матрицы не представляется возможным, что вносит свои коррективы. Метод рамановской спектроскопии является дополняющим и позволяет идентифицировать минералы размером от 1 мкм, что увеличивает точность микрозондовых исследований.

Палладийсодержащие минералы довольно детально описаны в последней работе Шайбекова, Журавлева [2] и представлены минеральными фазами изоморфного ряда *соболевскит* – *садберит* ($PdBi - PdTe - PdSb$): *висмутосурьмянистым* и *сурьмяно-висмутовым теллуридами палладия*, а также *котульскитом*. Как правило, большая их часть ассоциирует с халькопиритом, в небольших количествах отмечается их локализация в пирротине, а также среди породообразующих минералов. Размеры варьируют от первых до не-

Рис. 2. Распределение рентгеновской плотности минеральных фаз
Fig. 2. The distribution of the X-ray density of the mineral phases

скольких десятков микрон, а химический состав характеризуется широкими вариациями висмута и сурьмы.

Проведенные методом рамановской спектроскопии исследования позволили получить спектры теллуридов палладия, локализующихся в пирротине и халькопирите образца 36/1 (рис. 3, 4). Теллурид палладия в каверне пирротина представлен включением размером 5×5 мкм со следующим химическим составом: Pd — 25.62, Te — 32.29, Bi — 36.14, Sb — 4.94 (сумма 99.00 мас. %), характеризующимся КР-спектром с полосами 99 и 127 см^{-1} (рис. 3, с; 4). Кристаллохимическая формула включения соответствует виду $\text{Pd}_{2.04}(\text{Te}_{2.16}\text{Bi}_{1.47}\text{Sb}_{0.33})_{3.96}$. Кроме того, в халькопирите удалось идентифицировать диагностированный ранее с помощью EDS сурьмяно-висмутый теллурид палладия, представляющий собой включение размером 5×10 мкм (рис. 3, а, б) со следующим химическим составом: Pd — 28.98, Te — 43.96, Bi — 19.44, Sb — 8.47 (сумма 100.84 мас. %). Кристаллохимическая формула соответствует виду $\text{Pd}_{2.10}(\text{Te}_{2.64}\text{Bi}_{0.72}\text{Sb}_{0.54})_{3.90}$. В результате был получен КР-спектр с полосами 95 и 124 см^{-1} (рис. 4).

В базе данных RRUFF (<http://rruff.info>) из основных минералов изоморфного ряда соболевскит — садбериит ($\text{PdBi} - \text{PdTe} - \text{PdSb}$) представлен только фрудит (PdBi_2), КР-спектр которого нельзя использовать ввиду отсутствия отчетливых полос в раман-спектре. В настоящее время наиболее полной и обобщающей работой по рамановской спектроскопии минералов платиновой группы является статья R. J. Bakker и др. [6], которая основана на использовании спектров базы RRUFF, собственных данных авторов и анализа ряда публикаций по природным и искусственно синтезированным МПГ. Проведенный R. J. Bakker и др. анализ другого минерала ряда $\text{PdBi} - \text{PdTe} - \text{PdSb}$ — соболевскита — не показал различимых полос в спектре КР [6]. Как видно на рис. 4, идентифицированные теллуриды палладия отличаются от спектров известных на данный момент минералов платино-

Рис. 3. Теллурид палладия в халькопирите (а, б) и пирротине (с): а — BSE-изображение (SEM Tescan Vega 3 LMH); б, с — оптическое изображение в отраженном свете (микроскоп Olympus BX-41)

Fig. 3. Telluride palladium in chalcopyrite (а, б) and pyrrhotite (с): а — BSE image (SEM Tescan Vega 3 LMH); б, с — an optical image by reflected light (microscope Olympus BX-41)

вой группы. Некоторые схожие черты можно наблюдать в КР-спектрах синтетического котульскита (максимум при 97 см^{-1}) и природного инсизвайта (полосы 96 и 126 см^{-1}), «седло» в КР-спектре диагностированного минерала соответствует полосам природных МПГ — мончеита (115 см^{-1}) и инсизвайта (114 см^{-1}).

Также в образце 32/2 этим же методом был диагностирован гессит, находящийся в ассоциации с пирротинном, пентландитом и кубанитом, полное описание и состав которого приведен в работе Шайбекова, Журавлева [2]. В результате проведенного исследования для гессита получен спектр с двумя уширенными линиями 86 и 138 см^{-1} (рис. 5, 6). На данный момент нам известно лишь о единичных исследованиях гессита методом рамановской спектроскопии — так, в работе Milenov et al [8] приведены неполяризованные и поляризованные спектры синтетического поликристаллического гессита. Согласно этим данным, неполяризованный спектр име-

Рис. 4. Рамановские спектры теллуридов платины и палладия
Fig. 4. Raman spectra of telluride platinum and palladium

Рис. 5. Рамановская спектроскопия гессита в сульфидных рудах: а — оптическое изображение в отраженном свете (микроскоп Olympus BX-41), б — рамановские спектры теллуридов серебра

Fig. 5. Raman spectroscopy of hessite in sulfide ores: a — an optical image by reflected light (microscope Olympus BX-41), b — Raman spectra of silver tellurides

ет три максимума — 80, 110 и 138 cm^{-1} , в поляризованном спектре фиксируются четыре максимума — 101, 108, 131 и 140 cm^{-1} (при использовании поляризационного фильтра полосы со сдвигом менее 90 cm^{-1} обрезаются). Исходя из полученных данных, автор делает вывод о том, что гесситу соответствуют две полосы — 111 и 134 cm^{-1} — и уширенная область с максимумом при 80 cm^{-1} . В работе Aporei et al [5] приводятся данные по рамановской спектроскопии гессита, в том числе с использованием результатов Milenov et al [8] и Downs со ссылкой на базу RRUFF. Согласно отраженным в статье данным, гессит имеет два интенсивных пика с максимумами 119 и 138 cm^{-1} (по Downs) и 110 и 138 cm^{-1} (по [8], неполяризованный спектр). В базе RRUFF в КР-спектре гессита наблюдается широкая полоса — 146 cm^{-1} , которая, по материалам, отраженным в статье Aporei et al [5], больше соответствует шпюциту. Несмотря на то, что данные в указанных работах несколько разнятся, в обоих случаях для гессита отмечается характерная полоса 138 cm^{-1} , которая наблюдается и в наших КР-спектрах.

Заключение

Рентгеномикротомографические исследования шлирово-вкрапленной пентландит-халькопирит-пирротиновой минерализации показали возможность диагностики этим методом близких по рентгеновским плотностям сульфидных минералов и теллуридов благородных металлов без специальной пробоподготовки. Кроме того, были установлены более значимые концентрации теллуридов палладия и их плотностные характеристики, позволяющие уверенно выделять их в массе как пороодообразующих, так и сульфидных минералов, в частности для рудопроявлений габбродолеритовых комплексов Пай-Хоя. Данный метод увеличивает эффективность подготовки шлифов для EDS-, WDS-исследований благородных металлов, позволяя делать срезы с их максимальными концентрациями.

Метод рамановской спектроскопии, впервые использованный авторами настоящей статьи для диагностики сульфидной медно-никелевой минерализации, позволил получить качественные КР-спектры теллуридов благородных металлов на рудопроявлении «Савабейский», дополнив тем самым современную базу КР-спектров минералов платиновой группы.

Авторы выражают благодарность А. А. Штырлевой (НМСУ «Горный», г. Санкт-Петербург) за проведение рентгеномикротомографической съемки.

Работа выполнена при поддержке гранта фундаментальных научных исследований УрО РАН №15-15-5-73 «Георесурсы арктических территорий Тимано-Уральского региона и перспективы их освоения».

Литература

1. Журавлев А. В., Вевель Я. А. Возможности использования вычислительной микротомографии в микропалеонтологических и литологических исследованиях // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2/21_2012.pdf.
2. Шайбеков Р. И., Журавлев А. В. МПГ-минерализация в сульфидных рудах проявления «Савабейский» (Центральный Пай-Хой, Югорский полуостров) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2016. № 9–10 (261). С. 45–51. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-10-45-51.
3. Штырлева А. А., Журавлев А. В., Герасимова А. И. Перспективы и проблемы использования компьютерной микротомографии для изучения образцов керна // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 1. URL: http://www.ngtp.ru/rub/12/8_2016.pdf.
4. Юшкин Н. П., Куниц А. Ф., Тимонин Н. Н. Минерация Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 291 с.
5. Aporei A. I., Damian G., Buzgar N., Milovska S., Buzatu A. New occurrences of hessite, petzite and stützite at Coranda-Hondol open pit (Certej gold-silver deposit, Romania). Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 9, 2, 2014. Pp. 71–78.
6. Bakker R. J. Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals / In: 11-th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today, Practical Aspects, 2014. P. 215–233.
7. Ketcham R. A., Carlson W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: Applications to the geosciences // Computers & Geosciences. 2001. 27. P. 381–400.
8. Milenov T. I., Tenev T., Miloushev I., Avdeev G. V., Luo C. W., & Chou W. C. Preliminary studies of the Raman spectra of Ag_2Te Ag_5Te_3 . Optical and Quantum Electronics, 46(4), 2014. Pp. 573–580. DOI:10.1007/s11082-013-9810-1.

9. NIST XCOM database at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>.

10. Vymazalova A., Zaccarini F., Bakker R. J. Raman spectroscopy characterization of synthetic platinum-group minerals (PGM) in the Pd-Sn-Te and Pd-Pb-Te ternary systems // Eur. J. Mineral, V. 26, 2014. P. 711–716.

References

1. Zhuravlev A. V., Vevel Ya. A. *Vozmozhnosti ispol'zovaniya vychislitel'noy mikrotomografii v mikropaleontologicheskikh i litologicheskikh issledovaniyakh* (Possibilities of using computing microtomography in micropaleontological and lithological researches). *Neftegazovaya geologiya Teoriya i praktika*, V. 7, No. 2, 2012.

2. Shaybekov R. I., Zhuravlev A. V. *MPG-mineralizatsiya v sulfidnykh rudakh proyavleniya Savaybeyskiy (Tsentralnyy Pay-Khoy, Yugorskiy poluostrov)* (MPG mineralization in sulphide ores of Savaybeysky deposit (Central Pay-Khoy, Ygorsky peninsula)). *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 9–10 (261), pp. 45–51. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-10-45-51.

3. Shtyrl'yayeva A. A., Zhuravlev A. V., Gerasimova A. I. *Perspektivy i problemy ispol'zovaniya kompyuternoy mikrotomografii dlya izucheniya obraztsov kerna* (Prospectives and problems of application of computing microtomography to study samples). *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika*, 2016, V.11, No.1. http://www.ngtp.ru/rub/12/8_2016.pdf.

4. Yushkin N. P., Kunts A. F., Timonin N. N. *Minerageniya Pay-Khoya* (Pay-Khoy minerageny). Ekaterinburg: UB RAS, 2007, 291 pp.

5. Apopei A.I., Damian G., Buzgar N., Milovska S., Buzatu A. New occurrences of hessite, petzite and stützite at Coranda-Hondol open pit (Certej gold-silver deposit, Romania). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9, 2, 2014, pp. 71–78.

6. Bakker R. J. Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals. In: 11th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today, Practical Aspects, 2014, pp. 215–233.

7. Ketcham R. A., Carlson W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: Applications to the geosciences. *Computers & Geosciences*, 2001, 27, pp. 381–400.

8. Milenov T. I., Tenev T., Miloushev I., Avdeev G. V., Luo C. W., & Chou W. C. Preliminary studies of the Raman spectra of Ag_2Te Ag_5Te_3 . *Optical and Quantum Electronics*, 46(4), 2014, pp. 573–580. DOI:10.1007/s11082-013-9810-1

9. NIST XCOM database at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>.

10. Vymazalova A., Zaccarini F., Bakker R. J. Raman spectroscopy characterization of synthetic platinum-group minerals (PGM) in the Pd-Sn-Te and Pd-Pb-Te ternary systems. *Eur. J. Mineral*, V. 26, 2014, pp. 711–716.