

*Е. А. Панкрушина<sup>1,2</sup>, С. Л. Вотяков<sup>1</sup>, Н. Н. Анкушева<sup>3</sup>, Д. А. Замятин<sup>1,2</sup>,  
Ю. В. Шапова<sup>1,2</sup>, Е. Е. Паленова<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
pankrushina@igg.uran.ru*

*<sup>2</sup> – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

*<sup>3</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс*

### **Определение состава и количества основных компонентов флюидных включений в минералах по данным рамановской спектроскопии**

Рамановская спектроскопия – эффективный метод идентификации жидких (газообразных) соединений, твердофазных и растворенных веществ во флюидных включениях минералов с микронным пространственным разрешением. Метод широко используется для качественных оценок содержания основных компонентов во включениях [Bottrell, Miller, 1990; Burke, 2001; Frezzotti et al., 2012] и его основное достоинство – высокая локальность анализа и сохранность включений после исследования. Выбор конфигурации оборудования и анализ метрологических параметров при качественном и количественном анализе соединений во флюидных включениях минералов – необходимый этап работы при постановке методик исследования.

Цель работы – развитие и апробация методики локального анализа газового состава флюидных включений по данным рамановского рассеяния (РР). Для исследований использованы пробы кварца из кварцевых жил с золотом (обр. 141425-135.6 и 141422-253) и безрудных кварцевых жил (обр. 141429-73.95, 141424-86.9, 141414-130, 141422-222, 141419-244) рудопроявления Красное (Бодайбинский район, Восточная Сибирь). Образцы отобраны с различных глубин в углеродистых сланцах и алевролитах, приуроченных к черносланцевым отложениям вачской и аунакитской свит Патомского комплекса, смятым в узкие антиклинальные складки [Мельник, 2006ф; Кузьменко, 2013].

Газовый состав и плотность флюидов в кварце определены на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 шт/мм) с микроскопом Olympus BX-FM и He-Ne-лазером (длина волны излучения 514 нм) в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением 1–3 мкм и по глубине порядка 2 мкм. Проанализированы вопросы калибровки спектрометра и оценки его спектрального разрешения с использованием линий рэлеевского рассеяния от возбуждающего лазера и спектральных линий неоновой лампы; достоверность (правильность) измерения параметров линий на спектрах РР (их положения и ширины), а также воспроизводимость результатов. Установлено, что при используемых условиях доверительный интервал для оценки точности положения спектральной линии составляет  $\pm 0.04 \text{ см}^{-1}$ ; значение спектрального разрешения оптического тракта спектрометра в диапазоне  $0\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  оценивается в  $2 \text{ см}^{-1}$ .

*Идентификация и расчет мольных долей компонентов смеси.* В пробах кварца обнаружены флюидные включения размером 10–40 мкм различной топологии (рис. а, б). По результатам качественного анализа спектров РР во всех обнаруженных включениях

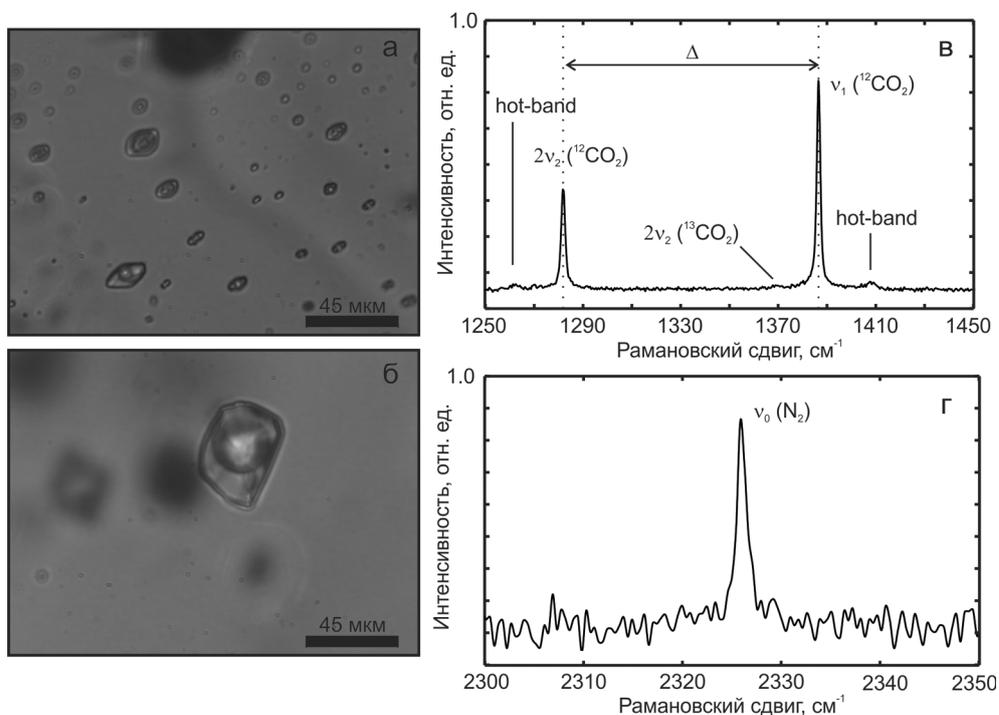


Рис. Двухфазные флюидные включения в кварце (обр. 141422-222, рудопроявление Красное) (а, б) и фрагменты их спектров РР (в, г).

Оптический микроскоп Olympus VX-FM, режим «на отражение» (а, б);  $\Delta$  – расстояние между линиями 285 и 1388  $\text{cm}^{-1}$  молекулы  $\text{CO}_2$ ; мощность лазера 30 мВ (в, г).

идентифицируются узкие линии, связанные с растворенными газами  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  (рис. в, г). В каждом из образцов проанализировано по 10 первичных флюидных включений, каждый спектр РР получен при 15 накоплениях, для достижения оптимального отношения сигнал/шум длительность накопления составляла 20 с. Согласно [Frezza et al., 2012], спектр РР «легкой» молекулы  $^{12}\text{CO}_2$  состоит из двух интенсивных линий в области 1285 и 1388  $\text{cm}^{-1}$ , связанных с симметричными валентным ( $\nu_1$ ) и деформационным ( $2\nu_2$ ) колебаниями связи С-О, а также линии в области 1370  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями «тяжелой» молекулы  $^{13}\text{CO}_2$  ( $2\nu_2$ ) (см. рис. в), и двух малоинтенсивных линий в области 1285 и 1388  $\text{cm}^{-1}$ , связанных с переходами из более высоких по энергии (возбужденных) колебательных состояний, обусловленных тепловой энергией молекул  $^{12}\text{CO}_2$ . Спектр молекулы  $\text{N}_2$  включает одну колебательную моду в области частот 2331  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую растяжению связи N-N [Prieto et al., 2012].

Следуя [Burke, 2001], для количественного определения мольного соотношения газов во флюиде использовалось соотношение  $X_a = [A_a / (\sigma_a \zeta_a)] / \sum [A_i / (\sigma_i \zeta_i)]$ , где  $X_a$  – мольная доля  $a$ -компоненты в смеси;  $A_a$  и  $\sigma_a$  – площадь и «сечение» (эффективность) соответствующей линии в спектре РР  $a$ -компоненты;  $\zeta_a$  – коэффициент эффективности прибора на частоте соответствующего пика;  $X_i, A_i, \sigma_i, \zeta_i$  –

соответствующие значения для  $i$ -компоненты во включении. Согласно расчетам содержание (мольная доля)  $\text{CO}_2$  во флюидных включениях составляет для кварца из золотоносных кварцевых жил от 96.9 до 98.6 %, а из безрудных жил – от 88.3 до 98.0 %. Площадь линий  $A_i$  (погрешность определения  $\Delta A_i$ ) в спектре РР рассчитывалась с использованием программного пакета Origin 7.0;  $\sigma_a = 1, 1.5$  и  $1$  для линий РР  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_0$  молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , соответственно [Burke, 2001]. Согласно [Hurai et al., 2015],  $\zeta_a$  определялась сравнением спектров РР стандартных газовых смесей известного состава и принята равной 1. По газовому составу флюидные включения в кварце рудных и безрудных жил одинаковы, также не выявлена связь с глубинами, из которых отобраны образцы.

Таким образом, для всех флюидных включений исследованного кварца установлено повышенное содержание  $\text{CO}_2$ , что свидетельствует о реакциях с органическим веществом вмещающих пород [Xu et al., 2011]. Ранее флюидные включения в золотоносной кварц-галенитовой жиле (обр. 141425-135.6) были проанализированы термобарогеохимическими методами и с использованием газовой хроматографии ( $X_{\text{CO}_2} = 98.15$  %,  $X_{\text{N}_2} = 1.7$  %,  $X_{\text{CH}_4} = 0.14$  %). Установлено, что они сформировались при температурах 140–300 °С из Na-K-карбонатно-гидрокарбонатных растворов, а давление флюида, оцененное по трехфазным включениям с жидкой  $\text{CO}_2$ , составило 1.2–1.6 кбар [Анкушева и др., 2017].

*Расчет плотности флюида по параметрам линий  $\text{CO}_2$  в спектре РР.* Согласно независимым термобарометрическим измерениям [Kawakami et al., 2003; Frezzotti et al., 2012], для гомогенных флюидных включений с содержанием растворенного газа  $\text{N}_2$  ( $\text{CH}_4$ ) не более 5 % расстояние между линиями  $\nu_1$  и  $2\nu_2$  ( $\Delta$ ) в спектре РР молекулы  $\text{CO}_2$  пропорционально плотности флюида ( $d$ ). В диапазоне плотностей 0.1–1.24 г/см<sup>3</sup> установлена эмпирическая связь  $d$  (г/см<sup>3</sup>) и  $\Delta$  (см<sup>-1</sup>) –  $d = -0.03238697 \cdot \Delta^3 + 10.08428 \cdot \Delta^2 - 1046.189 \cdot \Delta + 36163.67$  [Hurai et al., 2015]. Используя это выражение, оценена плотность флюида: (1) золотоносных кварцевых жил –  $d = 1.23$ – $1.29$  и (2) безрудных жил –  $d = 1.25$ – $1.30$  г/см<sup>3</sup> (погрешность определения 0.08 г/см<sup>3</sup>). Расчеты показывают, что плотность флюида из включений в кварце рудных и безрудных жил одинакова.

Таким образом, на основе определения состава флюидных включений в кварце образцов рудопроявления Красное (Восточная Сибирь) методом рамановской спектроскопии установлено, что основными летучими компонентами флюидов являются углекислота и азот, которые могли образоваться при взаимодействии флюид-порода за счет разрушения вмещающих черных сланцев [Bottrell, Miller, 1990]. Методика может быть использована для исследования прозрачных проб минералов с флюидными включениями размером 10–40 мкм, расположенными на глубине порядка 100 мкм от поверхности образца.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-17-10283 и РФФИ № 16-05-00580.*

## Литература

Анкушева Н. Н., Паленова Е. Е., Шанина С. Н. Условия образования кварцевых жил лоторудных месторождений Копыловское, Кавказ, Красное (Бодайбинский район, В. Сибирь) по данным изучения флюидных включений // Металлогения древних и современных океанов–

2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 183–186.

*Кузьменко А. А.* Золотое оруденение в пределах Артемовского рудного узла на примере месторождения Красное (бодайбинский район, Восточная Сибирь) // III рос. мол. школа «Новое в познании рудообразования». М.: ИГЕМ РАН, 2013. С. 146–150.

*Мельник Л. И.* Отчет по результатам геологоразведочных работ, выполненных в 2004–2005 гг. на участке «Красный». Бодайбо. Фонды Бодайбинской ГРЭ, 2006ф. 57 с.

*Bottrell S. H., Miller M. F.* The geochemical behaviour of nitrogen compounds during the formation of black shale hosted quartz-vein gold deposits, north Wales // *Applied Geochemistry*. 1990. Vol. 5. P. 289–296.

*Burke E. A. J.* Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*. 2001. Vol. 55. P. 139–158.

*Frezzotti M. L., Tecce F., Casagl A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 2012. Vol. 112. P. 1–20.

*Hurai V., Huraiova M., Slobodnik M., Thomas R.* Geofluids. Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics and Stable Isotopes. Elsevier, 2015. 489 p.

*Kawakami Y., Yamamoto J., Kagi H.* Micro-Raman densimeter for CO<sub>2</sub> inclusions in mantle-derived minerals // *Applied Spectroscopy*. 2003. Vol. 57. P. 1333–1339.

*Prieto A. C., Guedes A., Dória A., Noronha F., Jiménez J.* Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry // *Spectroscopy Letters*. 2012. Vol. 45. P. 156–160.

*Xu J., Hart C. J., Wang L., Chu H., Lin L., Wei H.* Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from the Kelan volcanosedimentary basin, Altaides, China // *Economic Geology*. 2011. Vol. 106. P. 145–158.

***А. В. Михеева, Д. А. Замятин***

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург*

*mikheeva\_av@mail.ru*

### **Оценка стабильности флюоресценции характеристического рентгеновского излучения в электронно-зондовом микроанализе примесей РЗЭ в цирконе**

Основной путь повышения чувствительности в электронно-зондовом микроанализе – увеличение тока пучка и длительности экспозиции при накоплении сигнала на пике (фоне) [Gedcke, 2001], при этом важно сохранение стабильности флюоресценции характеристического излучения, которая зависит от характеристик колонны микрозонда, степени накопления заряда, деградации поверхности образца под действием пучка электронов, а также наличия углеродного нагара и термического испарения (эффект деградации может приводить к перераспределению элементов в точке воздействия, что критично при анализе примесных элементов). Актуальными остаются работы по разработке микрозондовых методик измерения микроэлементного состава минералов.

В работе [Михеева и др., 2017] сообщалось о методике определения на микроанализаторе Cameca SX100 содержания РЗЭ и Y в цирконе. На основании увеличения силы тока пучка до 200 нА и длительности измерения до 350 с, а также оптимизации параметров колонны, процедуры учета спектральных наложений и выбора стандар-