

## Обзор на съвременното състояние на метода на водните извлеци при анализа на електролити от флуидни включения в минерали

Боряна Г. Коцева, Николай Б. Пиперов

Kotseva B. G., N. B. Piperov 2000. A review on the present state of the water-leach method for analysis of the electrolytes from fluid inclusions in minerals. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **37**, 93-105.

**Abstract.** The water-leach method is a variety of the destructive bulk methods for studying fluid inclusions in minerals, concerning the answer of the principle problems when dealing with these objects: small (microscopic) size and the relatively huge amount of the host mineral. The preparation of the sample material for analysis, including optimization of the mass of the sample and cleaning of the surfaces, is discussed. Crushing at room temperature or heating to decrepitation are used for opening the inclusions and releasing of the trapped fluids. The blank is of great importance, for empirical reading of the many-sided uncontrollable interference. The instrumental methods applied to the chemical analysis of the leachates are also mentioned. A detailed comparison of the leach method with the techniques for analysis of individual inclusions (SXRT, EPMA, PIXE/PIGE, SEM-EDS, LA-AES, LPMS, LA-ICPMS and SIMS) is presented (Table 1). It is concluded, that the water-leach procedure does not differ in principle from the most powerful contemporary methods for investigation of individual inclusions in respect to selectivity, precision, and detection limits.

**Key words:** fluid inclusions, chemical analysis, crush- (decrepitation-) leach method

**Address:** B. G. Kotseva, N. B. Piperov, Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

**Ключови думи:** флуидни включения, химичен анализ, метод на водните извлеци

**Адрес:** Б. Г. Коцева, Н. Б. Пиперов, Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките, 1113 София

### Увод

Настоящата студия представлява един поглед върху двата варианта на метода на водните извлеци при анализ на електролити от флуидни включения в минерали - стриване (crushing) и декрепитация. Те са сравнени с най-често употребяваните не-деструктивни, както и с най-модерните деструктивни методи, като се изтъкват преимуществата и недостатъците, а също и грешките при прилагането им. С оглед на

това могат да се набележат и тенденциите в развитието на химичния анализ в областта на флуидните включения.

### Принципни затруднения при химичния анализ на флуидни включения

Всъщност, изглежда, че съществува една основна трудност и тя произтича от размерите на включенията. Като правило те

са микроскопични (т.е. линейните им размери са няколко до десетки  $\mu\text{m}$ ). При линейни размери от порядъка на десети от милиметъра включенията се определят като твърде големи, а над 1 mm - като рядкост и са обект на колекциониране. В същото време нанометрови "субмикроскопични празнини" се откриват практически във всички кристали при наблюдение с голямо увеличение (електронен микроскоп).

Общата маса на съдържимото във включенията като правило е под 0,1, най-вероятно от 0,01 до 0,001% от масата на минерала-матрица (Roedder, 1984). Като се има пред вид и разликата в плътностите на минералите, от една страна, и на флуидите (течности и газове) във включенията, от друга, а също и възможната ниска концентрация на анализирания компонент в субстрата на включенията, става ясно, че от аналитична гледна точка анализът на тези обекти е изключително сложна задача.

Според подходите към изследвания обект, методите за анализ могат да бъдат групирани в 4 подобласти (Lattanzi, 1991), определени от две вертикални колони и два хоризонтални реда: множествен (bulk) анализ и изследване на индивидуални включения, както и деструктивни и недеструктивни методи, според това дали включенията се разрушават за целите на изследването или се запазва тяхната цялост. В рамките на тази класификация и при съществуването на множество инструментални техники могат да се наброят повече от 20 комбинации, които се използват от съвременните автори, в пълно съгласие с обобщението на Roedder (1972): "Не съществува панацея за решаване на проблемите при определяне на състава на флуидните включения...Нито един известен метод или комбинация от методи не може да даде точен, сигурен анализ на всяко включение във всякакъв минерал".

### **Деструктивни методи**

Съвсем логично, деструктивните методи възникват исторически първи, тъй като

почиват на хилядолетния човешки опит, че до съдържимото може да се достигне след счупване на опаковката (например черупка). Освен това до 1860 година, когато Kirchhoff и Bunsen въвеждат спектралния анализ, се е считало за принципно невъзможно да се узнае химическият състав на едно тяло, без да се подложи на разлагане в буквалния смисъл на думата ( $\alpha\nu\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$  = разлагане, раздробяване, разбор), т.е. без физически контакт с него. Във всички случаи - и при деструктивните методи, и при запазване целостта на включенията - главната цел е преодоляването на основната трудност при анализа на тези обекти: крайно неблагоприятното съотношение в масите на минерала-матрица и на субстрата от включенията. Така се обособява схемата: 1) разрушаване на включенията чрез механично стриване или термично въздействие (декрепитация) върху минерала-матрица; 2) обработка на минерала с една или повече порции вода, при което става извличане на електролитите под формата на разтвор и 3) отделяне на водния разтвор, носител на изследваните електролити, от минерала-матрица и последващо детектиране на елементните или йонни видове във водната фаза. Така тази схема отнася метода на водните извлеци към групата на деструктивните множествени (bulk) анализи.

### **Подготовка на пробите за анализ по метода на водните извлеци**

Независимо от методите на анализ - деструктивни или не, точкови или множествени - те се предхождат от микроскопски наблюдения, макар и за приблизителна оценка на обилието и големината на флуидните включения. Тъй като аналитичните техники, с малки изключения, дават само междуелементните съотношения, за определяне на концентрации е необходимо още едно измерване - например на общата соленост чрез микрокриометрия.

След избора на материала за изследване, наложително е да се определят

някои параметри, като маса на материала, както и неговата форма, по-точно степен на раздробеност. Този параметър също има своя оптимум - ясно е, че отварянето на включенията в едри минерални късове (напр. 1 cm), както чрез механични методи, така и чрез нагряване до декрепитация, ще бъде неефективно. От друга страна, твърде дребните зърна могат да се окажат свободни от включения (Piperov, Penchev, 1973; Piperov et al., 1979).

Обикновено за изследване на включенията чрез множествени методи се използват ситови фракции с големина на зърната от 0,5 до 2 mm (Волынец, Сушевская, 1972; Poty et al., 1974; Савельева, Наумов, 1991). Ако е необходимо, мономинерални фракции се отбират под лупа или по друг подходящ начин - магнитна сепарация, тежки течности и др. (Olsen, Griffin, 1984; Савельева, Наумов, 1991; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Klemm, 1994; Channer, Spooner, 1994).

#### *Оптимизиране на масата на пробата за анализ*

Проблемното осигуряване на големи мономинерални проби и трудното манипулиране с тях, от една страна, както и въвеждането на много по-чувствителни методи за анализ, от друга, правят възможна и належаща работата с все по-разредени и с по-малък обем извлеци. Ето защо масата на подлаганата на анализ проба днес е около 1-2 g (Roedder, 1958; Eadington, Wilkins, 1980; Bottrell et al., 1988; Channer et al., 1992; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Channer, Spooner, 1994; Boiron et al., 1996). Някои автори опитват успешно да работят и с милиграмови количества (Eadington, Wilkins, 1980; Савельева, Наумов, 1991); други предпочитат по-големи проби - 10-20 g (Савельева, Наумов, 1979; Diamond et al., 1991). Тъй като някои включения съдържат малко разтворени соли, за тяхното анализиране би трябвало да се подбере достатъчно чувствителен инструментален метод (GF-AAS, ICP-AES, ICP-MS или

други подобни) или да се търси по-концентриран извлек, който да може спокойно да се анализира и с по-достъпни инструментални методи. Така според вида на включенията, тяхното обилие и съдържимо в тях, се подбира и масата на пробата за анализ.

#### *Онечиствания на изследвания материал и отстраняването им*

Roedder (1958) описва обстойно различните онечиствания на анализирания материал. Като най-сериозен източник на онечиствания се счита адсорбцията на множество йони върху повърхността на минералните зърна - както преди, така и след деструкцията на минерала. Замърсяването с някои йони, а следователно и грешки, могат да бъдат предизвикани от акцесорни минерали и дори от някои изоморфни заместители. Така наречените дъщерни минерали (т.е. твърдите фази във флуидните включения) също могат да бъдат причина за неадекватно повишаване на аналитичния сигнал за някои елементи, тъй като след отваряне на флуидните включения посредством стриване, те могат да преминат изцяло или отчасти във водния извлек.

Всички изложени причини налагат щателно пречистване на пробите преди началото на съответните експерименти. Най-често чистенето започва с киселинно промиване на материала при стайна или при повишена температура, като в зависимост от случая са предпочитани различни киселини: разредена или концентрирана солна киселина (Roedder, 1958; Channer et al., 1992; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Channer, Spooner, 1994) бромоводородна киселина (Eadington, Wilkins, 1980), 5% оцетна киселина (Samson et al., 1995), последвани почти винаги от обработка с азотна киселина, която, в различни концентрации, е и най-често използваният самостоятелен агент (Poty et al., 1974; Olsen, Griffin, 1984; Bottrell et al., 1988; Миронова, Долгоносков, 1990; Diamond et al., 1991;

Савелъева, Наумов, 1991; Yardley et al., 1993; Klemm, 1994).

За "по-далечно" чистене се прилагат други способи, които обичайно се използват за получаване на чисти и особено чисти вещества. Това са въздействие с ултразвук (Channer et al., 1992; Channer, Spooner, 1994; Samson et al., 1995), електрофореза (Roedder, 1958; Olsen, Griffin, 1984; Channer et al., 1992; Yardley et al., 1993; Channer, Spooner, 1994), а също и в присъствие на йонообменни смоли (Poty et al., 1974; Diamond et al., 1991) за различно време - понякога и до 15 денонощия.

### **Получаване на водния извлек**

Получаването на водния извлек при деструктивните методи става след стриването или декрепитацията. Важно условие е извлекът да се направи веднага след отваряне на включенията и също така съевременно да се подложи на анализ с цел да се избягнат всички вторични процеси в системата - различни видове замърсявания на пробата, вторични адсорбция и десорбция и др. Най-често използвани разтворители за получаване на извлека са: двойно дестилирана вода (DDW) при стайна *T* (Грынъкив, Калюжний, 1966; Poty et al., 1974; Савелъева, Наумов, 1979; Симкивъ, Мязъ, 1980; Bottrell et al., 1988; Савелъева, Наумов 1991; Yardley et al., 1993; Klemm, 1994; Samson et al., 1995; Boiron et al., 1996; Smith et al., 1996) или загряване (Волынец, Сущева, 1972; Diamond et al., 1991), дейонизирана вода (DIW) (Channer et al., 1992; Channer, Spooner, 1994). Друг предпочитан реагент е разредената азотна киселина (Olsen, Griffin, 1984), като в повечето случаи към нея се прибавя известно количество  $\text{La}^{3+}$  с концентрация в извлека 200 ppm (Bottrell et al., 1988; Channer et al., 1992; Yardley et al., 1993; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Smith et al., 1996; Boiron et al., 1996). В случая йоните на лантана конкурентно заемат активните центрове по повърхността на стрития или декрепитиран материал и по

този начин силно намаляват адсорбцията на определяемите (двувалентни) йони.

### **Празната проба**

Едновременно с изследваните проби на всички процедури се подлага и т.н. празна проба, която позволява да се отчетат, макар и емпирично, различни източници на грешки ("шум") при анализа и да се внесат съответни поправки. При подобен род деликатни изследвания задоволително достоверен резултат може да се получи само когато от аналитичния сигнал на изследваната проба се извади сигналът от празния опит. За празна проба обикновено се търси материал, без флуидни включения, напр. бразилски кварц (Roedder, 1958; Bottrell et al., 1988; Channer et al., 1992; Yardley et al., 1993; Channer, Spooner, 1994; Samson et al., 1995; Smith et al., 1996). Понякога се използва природен или изкуствен (Savoye et al., 1998) кварц, който без да се стрива или декрепитира, последователно се подлага на всички операции от методиката.

### **Химичен анализ на водния извлек**

Химичният анализ на водните извлекци след отварянето на включенията днес се извършва изключително с инструментални ("физични") методи:

- пламъкова емисионна спектрометрия (FES или FEAS) - за определяне на алкалните елементи: Na, K, Li, Rb, Cs;

- атомноабсорбционна спектрометрия (AAS) - за алкалоземните и за повечето рудни елементи - Ca, Mg, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Ba, Sr - и нейната модификация с графитна пещ (GF-AAS) - за по-малки проби и пониски граници на откриване за същите елементи;

- атомна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) - за почти всички метали и В;

- масспектрометрия с плазмен източник (ICP-MS) - за всички елементи с възможност и за изотопен анализ.

- йонна хроматография (IC) - за определяне на аниони.

### **Съпоставка на метода на водните извлеци с някои техники за анализ на отделни включения**

Поради малките размери на включенията, аналитичните техники за индивидуален анализ винаги принадлежат към така наречените точкови методи. Основният методологичен проблем при тези анализи обаче си остава представителността на пробата. Ясно е, че когато включения се образуват из един и същ хомогенен разтвор, то те ще имат един и същ състав и анализите на отделните включения трябва да показват еднакви резултати, както помежду си, така и спрямо интегралния (bulk) анализ - по множество включения.

Нещата са коренно различни, обаче, когато става дума за минералообразуване в хетерогенна среда, например при кипене. В същото време има основание да се мисли, че физикохимичните условия, свързани с обособяване на нова фаза, благоприятстват минералообразуването изобщо, поради скокообразни промени в химическия потенциал на системата и следователно са често срещано явление. Това е и причината да се образуват популации (до 4-5!) от различни включения, често сингенетични (Калужный, 1982 и др.). Различното участие на съществуващи фази при образуването на включения из нехомогенни разтвори обаче прави анализа по индивидуални включения недостатъчно представителен, тъй като нито едно от тези включения не отразява със сигурност масовото съотношение между фазите и следователно не представлява средния състав на системата (Roedder, 1984). Очевидно в такива случаи трябва да разполагаме с достатъчно голям брой анализи, който брой в граничния случай клони към резултатите от множествения (bulk) анализ.

Разбира се, анализът на отделни включения предлага някои много ценни

решения, които правят тези методи атрактивни и насърчават тяхното развитие. Преди всичко те са незаменими при изследване на включения от различни генерации (първични и вторични). В някои случаи е възможен анализ на отделните фази (газ, течност, твърди) в едно и също включение. Влиянието на матрицата върху аналитичния сигнал в повечето случаи е приемливо слабо или може ясно да се отчете. През последните десетилетия бяха направени съществени приноси в методите за анализ на отделни включения в минерали, които ще бъдат разгледани накратко по-долу.

### *Недеструктивни методи*

Като правило за целта се използват различни лъчения, най-общо казано тесен поток от корпускули - фотони (т.е. светлинно лъчение) или протони, които взаимодействат с веществото на включенията. Това въздействие предизвиква друго, специфично лъчение, което се регистрира. *Раманова микросонда с лазерно възбуждане (Laser Excited Raman Spectroscopy - LERS)*. Аналитичният сигнал се формира от инфрачервената компонента на комбинационното разсейване, предизвикано от облъчване с по-късовълнов източник - синьо-зелен Ar-Kr лазер. Използването на такъв източник е от определяща важност, тъй като късовълновият лъч може да бъде фокусиран върху много малко поле ( $\varnothing$  2-3  $\mu\text{m}$ ), така че да се анализират даже отделните фази във включенията - течност, газово мехурче или кристалче от дъщерен минерал.

Рамановите спектри са свързани със структурата на молекулата, с нейната симетрия и полярност, така че спектрално активни са преди всичко молекулните видове -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , както и многоатомните йони:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ .

За съжаление, едноатомните йони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) не дават използваеми раманови спектри. Dubessy et al. (1982) се

опитват да преодолеят това ограничение чрез анализ на съответните кристало-хидрати (в замръзнали включения) - напр.  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и др., но тези анализи нямат количествен характер.

*Рентген-Рентгенова микросонда (Synchrotron X-ray Fluorescence (Microprobe) Analysis - SXRF)* Рентгенов лъч, представляващ поток от фотони с енергии в интервала 3-30 keV се фокусира върху обект с  $\varnothing > 20 \mu\text{m}$ . Синхротронен ускорител е единственият подходящ източник на такъв поток, защото може да осигури достатъчно голяма плътност на лъчението. Фокусиран върху отделно взето флуидно включение, този поток предизвиква характеристично рентгеново излъчване (флуоресценция), което е свързано с преходите в електронната обвивка на атома. Лекарите елементи (Si - Br) се анализират по К-линиите; по-тежките (до Pb) - по L-линии. Като примери за приложението на метода към анализ на отделни включения могат да се посочат работите на Rankin et al. (1992) (включения в топаз) и на Mavrogenes et al. (1995) върху включения в синтетичен кварц. Несигурността за сега е значителна, резултатите са полуколичествени, по-скоро само качествени.

Maaskant (1986) прилага *електронна микросонда (Electron Probe Microanalysis - EPMA)* за неdestructивен анализ на флуидни включения. Като източник на електрони и като средство за детекция се използва "класическа" микросонда при ускоряващо напрежение до 30 kV. Определени са Cl, Na, K и Ca в оливин, но се налагат значителни корекции за минерала-матрица. Възможен е анализ само на елементи, които не се съдържат в матрицата.

*Анализ чрез протон-индуцирано рентгеново и гама лъчение (Proton Induced X-ray (PIXE) and Gamma-ray (PIGE) Emission)* предлагат Horn, Traxel (1987) и Anderson et al. (1989). Изследваното включение се облъчва с поток ( $\varnothing 20 \mu\text{m}$ ) от протони. Регистрира се характеристичното  $\gamma$ - и

рентгеново лъчение. По-високоенергийните нива ( $\gamma$ -) позволяват да се регистрират и леки елементи (Na), докато по-тежките от Si се определят в рентгеновата област

Споменатите методи (SXRF, PIXE и PIGE), макар и неdestructивни, изискват много "тежка" и скъпа техника (ускорители), а аналитичните резултати силно зависят от формата на включението и от дълбочината, на която се намира в минерала-матрица, както и от природата на минерала (Fabre et al., 1999). Аналитичният сигнал се нуждае от съществени, но трудно оценими поправки за поглъщането на флуоресценцията, както от съставките на включенията, така и от минерала-матрица (Shepherd, Chenery, 1995). Според Wilkinson et al. (1994) тези методи имат ограничено приложение и не могат да бъдат считани за рутинни.

### *Дestructивни методи*

*Микросонда с вторични електрони за рентгенов енергийно-дисперсионен анализ (Secondary Electron Microprobe (SEM) - Energy Dispersive Spectroscopy (Analysis) (EDS)).* Методът предполага декрепитация - термо- или крио- на едно или няколко включения, намиращи се близо до полираната и идеално почистена повърхност на препарата, при което солите, разтворени във водната фаза на включенията, се отлагат като твърд остатък върху тази повърхност. След подходящо декориране с въглерод или алуминий, този сух остатък (декрепитат) се облъчва с електрони, а спектърът на индуцираното рентгеново лъчение се регистрира. Сравнително "мекото" облъчване (7-10 keV) позволява определяне и на леки елементи като Na (Kesler et al., 1989; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Samson et al., 1995; Savard, Chi, 1998; Marshall et al., 1998; Shephard et al., 1998). Все пак, летливостта на Na, Ca, K и Cl, при високата плътност на електронния лъч, не бива да се пренебрегва (Savard, Chi, 1998).

Развитието на лазерната техника предложи отлична възможност за "чисто" пробиване (отваряне) на флуидни включения в минерали с оглед на химическия анализ. Вероятно един от първите опити в това отношение, още в края на седемдесетте години, е работата на Ишков и Рейф (1980), а по-късно и други например Прокофьев и др. (1992). Те използват единичен мощен (1 W) лазерен импулс за отваряне и изпаряване на включенията, който импулс е синхронизиран с искров разряд над включението и класическа емисионна спектроскопия. В последните години фокусираният лазерен лъч се използва и за отваряне на включенията (*Laser Ablation - LA*) и за възбуждане на съдържимото при *оптична емисионна спектроскопия (Optical Emission Spectroscopy (OES))* (например Fabre et al., 1999) или само за отваряне на единични включения с последваща *атомна спектроскопия с ICP-възбуждане (LA-ICP-AES)* (Rankin et al., 1992). В работата на Wilkinson et al. (1994) са резюмирани преимуществата и недостатъците на метода, които всъщност могат да бъдат отнесени в различна степен към всички методи за деструктивен анализ на отделни включения.

Deloule, Éloy (1982) и Éloy et al. (1983) прилагат лазерната сонда за отваряне на включенията и възбуждане в условията на висок вакуум, направо в източника на масспектрометъра (*Laser Probe Mass Spectrometry (LPMS)*).

Стремителното развитие на вакуумната техника чрез създаване на мощни турбомолекулярни вакуумни помпи ( $S = 500-700 \text{ l/s}$  !) направи възможно конструирането на един много ефективен прибор – масспектрометър с плазмена йонизация (ICP). Така беше създадена *масспектрометрия с плазмен източник и лазерна микросонда (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS))*. Методът се отличава с много висока чувствителност и селективност дори до изотопно ниво, поради което интересът към него при

изследване на флуидни включения е много голям (Shepherd, Chenery, 1995; Ghazi et al., 1996; Moissette et al., 1996; Günther et al., 1998; Schäfer et al., 1999; Ghazi, Shuttleworth, 2000).

Diamond et al. (1990, 1991), още преди навлизането на LA-ICPMS в анализа на включенията, опитват една друга микросонда – йонната бомбардировка. Тесен поток от ускорени кислородни йони ( $O^+$ ) с енергия 12,5 keV постепенно издълбава в минерала-матрица кратер с  $\varnothing = 20-100 \mu\text{m}$ , докато достигне включението. Йонният лъч (от "първични" йони) предизвиква йонизация на флуидите от включението – получават се вторични йони, които постъпват в анализатора на масспектрометър, поради което и методът е наречен *вторично йонна масспектрометрия (Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS))*.

Принципните ограничения на точковите методи при анализа на отделни включения са резюмирани от Shepherd et al. (1998) и не са свързани винаги с размера на включенията. Проблемите днес са: 1) нехомогенността на включенията, наличието на няколко фази в тях, 2) дълбочината, на която се намира включението под повърхността на минералния образец, 3) определяне на ниски концентрации в случаи на силно разреждени разтвори във включенията и 4) дали деструктивните методи изобщо са приемливи.

От тези ограничения 1) и 2) са най-сериозни, особено при SXRF или PIXE (PIGE). Моделирането на спектралното възбуждане в хетерогенни включения е изключително сложно и налага редица опроставания, с цел да се получат количествени данни. При LA-ICPMS най-голямата несигурност произлиза от недостатъчната ефективност при изнасянето на веществото от включението и транспорта му до плазмата без химическо фракциониране, както и калибрирането. Известно е, че пред всички височувствителни анализатори, които оперират с наногра-

Таблица 1а и б. Съоставка между метода на водните извеси (а) и най-често използваните съвременни методи за анализ на йонни видове в индивидуални включения (б)

Таблица 16  
Table 1b

| Литература<br>Reference           | Минерал-<br>матрица<br>Host mineral | Метод<br>Method | Ионни видове / Ion species        |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  | Граница на<br>откриване<br>Detection limits | RSD,<br>% |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------|---------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|----------------|--|--|--|--|---------------------------------------------|-----------|
|                                   |                                     |                 | главни<br>major                   |         | второстепенни<br>minor                      |                             |                                  |                                      |                                  |                                        | следи<br>trace |  |  |  |  |                                             |           |
|                                   |                                     |                 | Na<br>Ca<br>Mg<br>SO <sub>4</sub> | K<br>Cl | Fe<br>Mn<br>Al<br>F<br>B<br>NH <sub>4</sub> | Ca<br>Mg<br>SO <sub>4</sub> | Cr<br>Fe<br>Cu<br>Zn<br>Ba<br>Sr | Pb<br>Ba<br>Sr<br>Li<br>F<br>B<br>Br | Mn<br>Al<br>Cu<br>Zn<br>Ba<br>Sr | Fe<br>Mn<br>Al<br>Cu<br>Zn<br>Ba<br>Sr |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Rankin et al., 1992               | Trpz                                | SXRF            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  | 25-70                                       |           |
| Mavrogenes et al., 1995           | Qrz (synth)                         | SXRF            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  | 10-40                                       |           |
| Maaskant, 1986                    | Oln                                 | EPMA            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Horn, Traxel, 1987                | Qrz                                 | PIXE/PIGE       |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Anderson et al., 1989             | Qrz                                 | PIXE/PIGE       |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  | 40                                          |           |
| Kesler et al., 1989               | Flu, Sph                            | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Guillemette, Williams-Jones, 1993 | Qrt, Sch                            | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Samson et al., 1995               | Apa, Cal                            | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Savard, Chi, 1995                 | Sph, Dol, Cal                       | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Marshall et al., 1998             | Flu, Qrt                            | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Shepherd et al., 1998             | Hal                                 | SEM-EDS         |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Илюков, Рейф, 1980                | Qrt                                 | LA-4AS          |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Прокофьев и др., 1992             | Qrt                                 | LA-4AS          |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Rankin et al., 1992               | Trpz                                | LA-4AS          |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Wilkinson et al., 1994            | Qrt                                 | LA-4AS          |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Fabre et al., 1999                | Qrt                                 | LA-4AS          |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Deloule, Eloy, 1982               | Qrt, Flu, Dol                       | LPMS            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Shepherd, Chenery, 1995           | Hal, Flu, Qrt                       | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Ghazi et al., 1996                | Hal                                 | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Moissette et al., 1996            | Hal (synth)                         | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Shepherd et al., 1998             | Hal                                 | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Günther et al., 1998              | Qrz                                 | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Schäfer et al., 1999              | glass (synth)                       | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Ghazi, Shuttleworth, 2000         | Hal                                 | LA-ICPMS        |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Diamond et al., 1990              | Qrz                                 | SIMS            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |
| Diamond et al., 1991              | Qrz                                 | SIMS            |                                   |         |                                             |                             |                                  |                                      |                                  |                                        |                |  |  |  |  |                                             |           |

RSD - относително стандартно отклонение - Relative Standard Deviation; C – страване – crush; D – декрепитация – decrepitation  
 Apa - apatite; Bar - barite; Ber - beryl; Cal - calcite; Cas - cassiterite; Dol - dolomite; Flu - fluorite; Gal - galena; Hal - halite; Oln - olivine; Qrz - quartz; Sch - scheelite; Sph - sphalerite; Trpz - topaz; Trm - tourmaline; Wof - wolframite

мови количества вещество, съществуват най-малко два сериозни проблема: 1) неизбежните "замърсявания", т.е. относително високият сигнал от празния опит и 2) намирането или изработването на подходящи стандарти, както и уместен начин за внасянето на тези стандарти в аналитичния тракт. И в двата случая решенията са повече или по-малко компромисни.

След този преглед на съвременните методи за индивидуален анализ на отделни включения може да се направи сравнение с множествения метод на водните извлеци. Редица автори (Diamond et al., 1991; Rankin et al., 1992; Guillemette, Williams-Jones, 1993; Samson et al., 1995; Marshall et al., 1998) използват съпадението на данните от точковите анализи и множествения метод на водните извлеци като ясен признак за висока достоверност на точковите методи. Тази съпоставка обаче може да се тълкува и в обратна посока - множественият анализ отразява достоверно химическата природа на флуидите от включенията.

В приложената таблица 1 (а и б) са обобщени характеристиките на споменатите по-горе точкови методи за анализ на отделни включения, съпоставени с метода на водните извлеци.

Въпреки често изтъкваното предимство на точковите методи за анализ на отделни включения като представители на няколко съществуващи популации от включения, само в една (Wilkinson et al., 1994) от реферираните 24 публикации с използване на такива техники се прави опит за анализ на 3 типа включения в кварц от San Pedro (Ню Мексико, САЩ) и Lee Moor (Девон, Великобритания). Отбелязаната в таблицата несигурност, която практически не е по-ниска от 20-30%, силно затруднява установяването, а още по-вече тълкуването на различия между отделните популации в споменатите граници на несигурност. А това, за съжаление, в значителна степен обезценява принципното предимство на анализа по отделни включения.

Накрая трябва да се отбележи, че в случай на непрозрачни минерали (например някои сулфиди), при които дори локализирането на отделни включения е проблематично или направо невъзможно, методът на водните извлеци е единственият приложим при определянето на електролитите във включенията.

## Изводи

1) Сравнението с методите за анализ на индивидуални включения (табл. 1) показва, че методът на водните извлеци не се различава от тях нито по селективност, нито по чувствителност, нито по точност.

2) Методът на водните извлеци се използва успешно и днес, често като стандартен метод при сравнение с други методи. Едно наше статистическо изследване, обхващащо само деветдесетте години, показва, че при около 40% от изследванията са използвани деструктивни методи за анализ на единични включения (LA-ICP-AES, MS, SEM-EDS и др.), при над 60% - недеструктивни методи за изучаване на отделни включения - LERS и преди всичко микро-криометрия, а в близо 80% от изследванията се прилага методът на водните извлеци.

3) Цената на един анализ по метода на водните извлеци със сигурност е по-ниска от цената на анализите, по който и да е от точковите методи.

*Благодарности:* Настоящата статия е част от изпълнението на договор с НФНИ при МОН - проект X-613.

## Литература

- Волынец, В. Ф., Т. М. Сущевская. 1972. Азот в гидротермальном процессе (аммоний в растворах включений). - *Геохимия*, 58-62.
- Грыньков, З. С., В. А. Калужный. 1966. Некоторые методы химического анализа жидких включений в минералах. - В: *Исследования минералообразующих растворов*. Тр. ВНИИСИМС, 9, 27-39.
- Ишков, Ю. М., Ф. Г. Рейф. 1980. Лазерно-спектральный анализ жидкой фазы

- индивидуальных включений. - *Геохимия*, 1407-1412.
- Калюжный В. А. 1982. *Основы учения о минералообразующих флюидах*. Киев, Наукова думка, 240 стр.
- Миронова, О. Ф., А. М. Долгоносков. 1990. Определение основных одновалентных катионов в водных вытяжках флюидных включений методом ионной хроматографии. - *Геохимия*, 1184-1188.
- Прокофьев, В. Ю., Ф. Г. Рейф, Ю. М. Ишков, В. А. Коваленкер. 1992. Металлоносность рудообразующих флюидов золото-серебро-полиметаллического месторождения Банска-Штьявница в Центральной Словакии. - *Докл. АН*, **324**, 425-429.
- Савельева, Н. И., Г. Б. Наумов. 1979. Анализ методов изучения солевого состава флюидных включений в минералах. - *Геохимия*, 730-736.
- Савельева, Н. И., В. Б. Наумов. 1991. Зависимость количества извлекаемых при термическом вскрытии солевых и газовых компонентов флюидных включений от размера фракции минерала. - *Геохимия*, 1344-1349.
- Симкивь, Ж. А., Н. И. Мязь. 1980. Методика исследования состава газовой-жидких включений сульфидных минералов. - *Минерал. сб. Львов. гос. ун-в.*, **34**, 65-67.
- Anderson, A. J., A. H. Clark, Xin-Pei Ma, G. R. Palmer, J. D. MacArthur, E. Roedder. 1989. Proton-induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened inclusions. - *Econ. Geol.*, **84**, 924-939.
- Boiron, M.-C., M. Cathelineau, D. A. Banks, B. W. D. Yardley, F. Noronha, M. F. Miller. 1996. *P-T-X* conditions of late Hercynian fluid penetration and the origin of granite-hosted gold quartz veins in northwestern Iberia: A multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 43-57.
- Bottrell, S. H., B. Yardley, F. Buckley. 1988. A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes. - *Bull. Mineral.*, **111**, 279-290.
- Channer, D. M. De R., R. N. Randell, C. J. Bray, E. T. C. Spooner. 1992. Combined gas and ion chromatographic analysis of fluid inclusions: Application to the Polaris MVT Pb-Zn deposit, Canadian Arctic Archipelago, Canada. - In: *Geofluids '93*. Extended Abstracts., 342-346.
- Channer, D. M. De R., E. T. C. Spooner. 1994. Combined gas and ion chromatographic analysis of fluid inclusions: Applications to Archean granite pegmatite and gold-quartz vein fluids. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1101-1118.
- Deloule, E., J. F. Éloy. 1982. Improvements of laser probe mass spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores. - *Chem. Geol.*, **37**, 191-202.
- Diamond, L. W., D. D. Marshall, J. A. Jackman, G. B. Skippen. 1990. Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): Application to cation ratio of fluid inclusions in an Archean mesothermal gold-quartz vein. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 545-552.
- Diamond, L. W., J. A. Jackman, B. Charoy. 1991. Cation ratios of fluid inclusions in a gold-quartz vein at Brusson, Val d'Ayas, northwestern Italian Alps: Comparison of bulk crush-leach results with SIMS analyses of individual inclusions. - *Chem. Geol.*, **90**, 71-78.
- Dubessy, J., D. Audeoud, R. Wilkins, C. Kosztolanyi. 1982. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. - *Chem. Geol.*, **37**, 137-150.
- Eadington, P. J., R. W. T. Wilkins. 1980. *The Origin, Interpretation and Chemical Analysis of Fluid Inclusions in Minerals*. CSIRO, Technical Communication **69**, Institute of Earth Resources, North Ryde, 30 p.
- Éloy, J. F., M. Leleu, E. Unsöld. 1983. Geological application of the laser probe mass spectrometer (L.P.M.S. II). - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 39-42.
- Essarraj, S., M.-C. Boiron, M. Cathelineau, D. A. Banks, A. El Boukhari, M. Y. Chouhaidi. 1998. Brines related to Ag deposition in the Zgouder silver deposit (Anti-Atlas, Morocco). - *Eur. J. Mineral.*, **10**, 1201-1214.
- Fabre, C., M.-C. Boiron, J. Dubessy, A. Moissette. 1999. Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: Development and applications to natural fluid inclusions. - *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 913-922.
- Ghazi, A. M., S. Shuttleworth. 2000. Trace element determination of single fluid inclusions by laser ablation ICP-MS: Applications for halites from sedimentary basins. - *Analyst*, **125**, 205-210.
- Ghazi, A. M., T. E. McCandless, D. A. Vanko, J. Ruiz. 1996. New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions:

- Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). - *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 667-674.
- Günther, D., A. Audétat, R. Frischknecht, C. A. Heinrich. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 263-270.
- Guillemette, N., A. E. Williams-Jones. 1993. Genesis of the Sb-W-Au deposits at Ixtahuacan, Guatemala: Evidence from fluid inclusions and stable isotopes. - *Mineral. Deposita*, **28**, 167-180.
- Horn, E. E., K. Traxel. 1987. Investigations of individual fluid inclusions with the Heidelberg proton microprobe: A nondestructive analytical method. - *Chem. Geol.*, **61**, 29-35.
- Kesler, S. E., J. A. Gesink, F. M. Haynes. 1989. Evolution of mineralizing brines in the east Tennessee Mississippi Valley-type ore field. - *Geology*, **17**, 466-469.
- Klemm, W. 1994. Chemical evolution of hydrothermal solutions during Variscan and post-Variscan mineralization in the Erzgebirge, Germany. - In: *Metallogeny of Collisional Orogens*, Proc. IAGOD Erzgebirge Meet. 1993. Czech Geol. Surv., Prague, 150-158.
- Lattanzi, P. 1991. Applications of fluid inclusions in the study and exploration of mineral deposits. - *Eur. J. Mineral.*, **3**, 689-701.
- Maaskant, P. 1986. Electron probe microanalysis of unopened fluid inclusions, a semiquantitative approach. - *N. Jhb. Miner. Mh.*, **7**, 297-304.
- Marshall, D., N. Meisser, R. P. Taylor. 1998. Fluid inclusion, stable isotope and Ar-Ar evidence for the age and origin of gold-bearing quartz veins at Mont Chemin, Switzerland. - *Mineral. Petrol.*, **62**, 147-165.
- Mavrogenes, J. A., R. J. Bodnar, A. J. Anderson, S. Bajt, S. R. Sutton, M. L. Rivers. 1995. Assessment of the uncertainties and limitations of quantitative elemental analysis of individual fluid inclusions using synchrotron X-ray fluorescence (SXRF). - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3987-3995.
- Moissette, A., T. J. Shepherd, S. R. Chenery. 1996. Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 177-185.
- Olsen, K. I., W. L. Griffin. 1984. Fluid inclusion studies of the Drammen Granite, Oslo Paleorift, Norway. II. Gas- and leachate analyses of miarolytic quartz. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, **87**, 15-23.
- Piperov, N. B., N. P. Penchev. 1973. A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2075-2097.
- Piperov, N. B., N. P. Penchev, B. P. Zidarova. 1979. The analysis of the volatiles from fluid inclusions in hydrothermal fluorite. - *Chem. Geol.*, **27**, 215-231.
- Poty, B. P., H. A. Stalder, A. M. Weisbrod. 1974. Fluid inclusion studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. - *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **54**, 717-752.
- Rankin, A. H., M. H. Ramsey, B. Coles, F. Van Langevelde, C. R. Thomas. 1992. The composition of hypersaline, iron-rich granitic fluids based on laser-ICP and synchrotron-XRF microprobe analysis of individual fluid inclusions in topaz, Mole granite, eastern Australia. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 67-79.
- Robert, F., W. C. Kelly. 1987. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. - *Econ. Geol.*, **82**, 1464-1482.
- Roedder, E. 1958. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. - *Econ. Geol.*, **53**, 235-269.
- Roedder, E. 1972. *Composition of Fluid Inclusions*. Data of Geochemistry, 6th, Geol. Surv. Prof. Paper 440-JJ, Washington, 164 p.
- Roedder, E. 1984. *Fluid Inclusions*. Rev. Mineralogy, **12**. Mineral. Soc. America, Washington, 644 pp.
- Roedder, E., W. M. d'Angelo, A. F. Dorrzapf Jr., P. J. Aruscavage. 1987. Compositions of fluid inclusions in Permian salt beds, Palo Duro Basin, Texas, U.S.A. - *Chem. Geol.*, **61**, 79-90.
- Samson, I. M., M. J. Russel. 1987. Genesis of the Silvermines zinc-lead-barite deposit, Ireland: fluid inclusion and stable isotope evidence. - *Econ. Geol.*, **82**, 371-394.
- Samson, I. M., D. A. Banks. 1988. Epithermal base-metal vein mineralization in the Southern Uplands of Scotland: Nature and origin of the fluids. - *Mineral. Deposita*, **23**, 1-8.
- Samson, I. M., A. E. Williams-Jones, Weining Liu. 1995. The chemistry of hydrothermal fluids in carbonatites: Evidence from leachate and SEM-decrepitate analysis of fluid inclusions from Oka, Quebec, Canada. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1979-1989.

- Savard, M. M., Guoxiang Chi. 1998. Cation study of fluid inclusion decrepitates in the Jubilee and Gays River (Canada) Zn-Pb deposits - characterization of ore-forming brines. - *Econ. Geol.*, **93**, 920-931.
- Savoye, S., J.-F. Aranyossy, C. Beaucaire, M. Cathelineau, D. Louvat, J.-L. Michelot. 1998. Fluid inclusions in granites and their relationships with present-day groundwater chemistry. - *Eur. J. Mineral.*, **10**, 1215-1226.
- Schäfer, B., R. Frischknecht, D. Günther, D. B. Dingwell. 1999. Determination of trace element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass. - *Eur. J. Mineral.*, **11**, 415-426.
- Shepherd, T. J., S. R. Chenery. 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3997-4007.
- Shepherd, T. J., C. Ayora, D. I. Cendyn, S. R. Chenery, A. Moissette. 1998. Quantitative solute analysis of single fluid inclusions in halite by LA-ICP-MS and cryo-SEM-EDS: complementary microbeam techniques. - *Eur. J. Mineral.*, **10**, 1097-1108.
- Smith, M., D. A. Banks, B. W. D. Yardley, A. Boyce. 1996. Fluid inclusion and stable isotope constraints on the genesis of the Chigga Head Sn-W deposit, S. W. England. - *Eur. J. Mineral.*, **8**, 961-974.
- Wilkinson, J. J., A. H. Rankin, S. C. Mulshaw, J. Nolan, M. H. Ramsey. 1994. Laser ablation-ICP-AES for the determination of metals in fluid inclusions: An application to the study of magmatic ore fluids. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1133-1146.
- Yardley, B. W. D., D. A. Banks, S. H. Bottrell, L. W. Diamond. 1993. Post-metamorphic gold-quartz veins from N. W. Italy: The composition and origin of the ore fluid. - *Mineral. Mag.*, **57**, 407-422.
- Zimmerman, R. K., S. E. Kesler. 1981. Fluid inclusion evidence for solution mixing, Sweetwater (Mississippi Valley-type) district, Tennessee. - *Econ. Geol.*, **76**, 134-142.

Примета на 04. 10. 2000 г.  
Accepted October 04, 2000