

СОСТАВ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ ПО ДАННЫМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ (НА ПРИМЕРЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КРАСНОЕ, БОДАЙБИНСКИЙ РАЙОН, ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Панкрушина Е.А.^{1,2}, Вотяков С.Л.¹, Анкушева Н.Н.³, Замятин Д.А.^{1,2}, Щапова Ю.В.^{1,2}, Паленова Е.Е.³

¹Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, г. Екатеринбург, pankrushina@igg.uran.ru

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

³Институт минералогии, УрО РАН, г. Миасс

Спектроскопия рамановского рассеяния (РР) – эффективный метод идентификации жидких (газообразных) соединений, твердофазных и растворенных веществ в газовой-жидких включениях (ГЖВ) минералов с микронным пространственным разрешением. Метод широко используется для качественных оценок содержания основных компонентов во включениях [Bottrell, 1990; Burke, 2001; Frezzotti, 2012]; его основное достоинство – высокая локальность анализа и сохранность включений в объеме минерала после исследования. Тем не менее, и в настоящее время выбор конфигурации оборудования и анализ метрологических-параметров «рамановской идентификации» (качественного анализа) соединений в ГЖВ минералов – необходимый этап работы при постановке методик исследования.

Цель работы – развитие и апробация методики локального анализа газового состава ГЖВ по данным РР с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution (на примере проб кварца золотоносных и безрудных кварцевых жил рудопроявления Красное, Бодайбинский район, Восточная Сибирь).

Образцы: 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), отобранных с различных глубин в углеродистых сланцах и алевролитах рудопроявления Красное, приуроченного к черносланцевым отложениям вачской и аунакитской свит патомского комплекса, смятым в узкие антиклинальные складки [Анкушева, 2017].

Методика. Определение состава и плотности флюидов в кварце выполнено с использованием рамановского спектрометра 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 $0-3500 \text{ см}^{-1}$ оценено величиной 2 см^{-1} .

Результаты

Идентификация и расчет мольных долей компонентов смеси. В исследованных семи пробах кварца обнаружены флюидные включения размером от 10 до 40 мкм различной топологии (рис. а–б). По результатам качественного анализа спектров РР во всех обнаруженных включениях идентифицируются узкие линии, связанные с растворенными газами CO_2 и 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 – 20 с). Согласно [Frezzotti, 2012], спектр РР «легкой» молекулы $^{12}\text{CO}_2$ состоит из двух интенсивных линий в области 1285 и 1388 см^{-1} , связанных с симметричными валентным (ν_1) и деформационным ($2\nu_2$) колебаниями связи С-О, а также линии в области 1370 см^{-1} , связанной с колебаниями «тяжелой» молекулы $^{13}\text{CO}_2$ ($2\nu_2$) (рис. в), и двух малоинтенсивных линий в области 1285 и 1388 см^{-1} (так называемых «hot bands»), связанных с переходами из более высоких по энергии (возбужденных) колебательных состояний, обусловленных тепловой энергией молекул $^{12}\text{CO}_2$. Спектр молекулы N_2 включает одну колебательную моду в области частот 2331 см^{-1} , соответствующую растяжению связи N-N [Prieto, 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

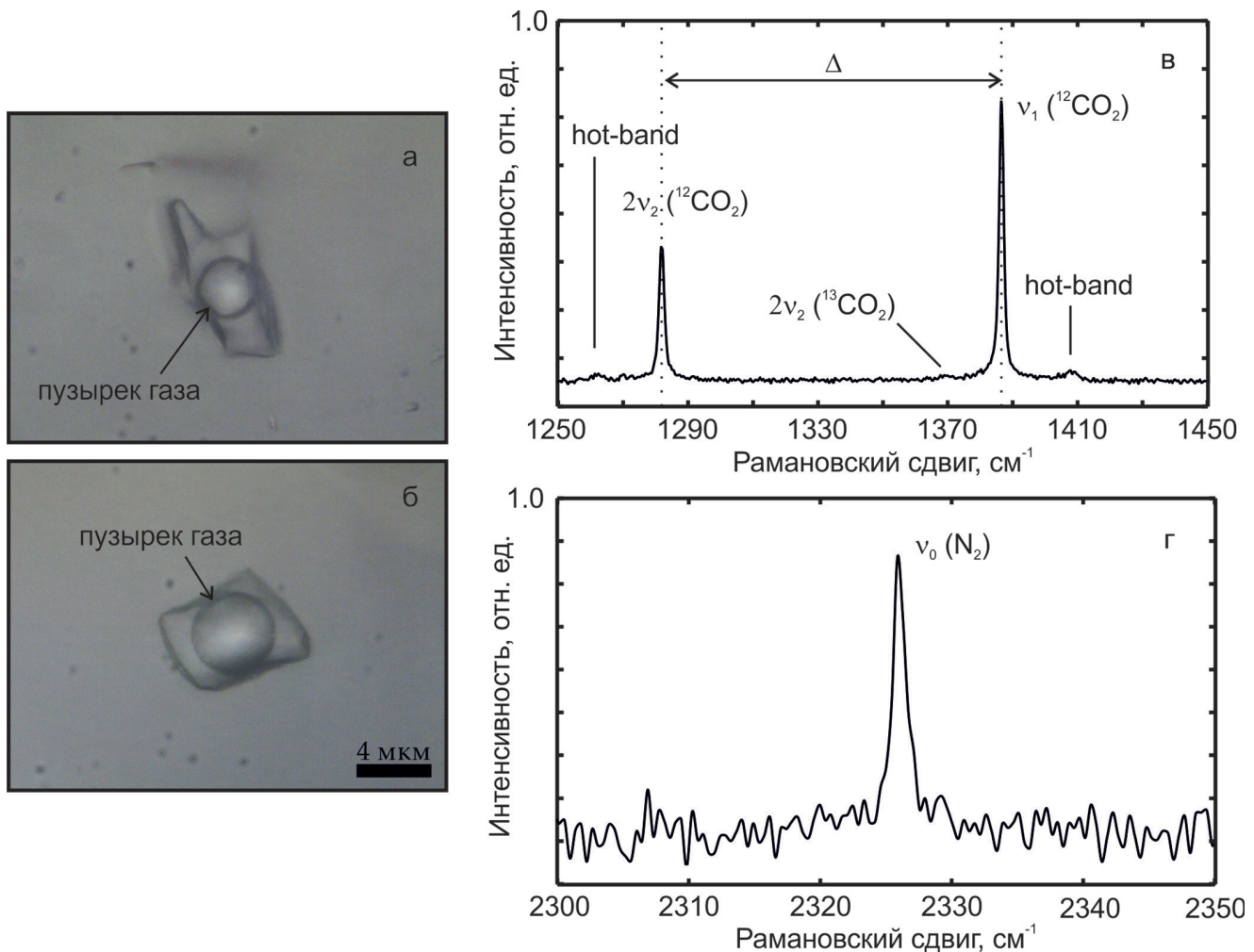


Рис. Оптические изображения типичных ГЖВ в кварце (обр. 141422-222, рудопроявление Красное) (а, б) и фрагменты их спектров РР (в, г). Оптический микроскоп Olympus BX-FM, режим «на отражение» (а, б); Δ – расстояние между линиями 285 и 1388 см^{-1} молекулы CO_2 ; мощность лазера 3.3 и 14 мВ (в, г)

σ_a – площадь и «сечение» (эффективность) соответствующей линии в спектре РР a -компоненты; ζ_a – коэффициент эффективности прибора на частоте соответствующего пика; X_i , A_i , σ_i , ζ_i – соответствующие значения для i -компоненты во включении. Согласно расчетам, содержание (мольная доля) CO_2 во флюидных включениях составляет для кварца из золотоносных кварцевых жил от 96.0 до 97.0 %, а из безрудных жил – от 95.8 до 96.9 %. Площадь линий A_i в спектре РР рассчитывалась с использованием программного пакета PeakFit v4.11; $\sigma_a = 1, 1.5$ и 1 для линий РР v_1 , v_2 и v_0 молекул CO_2 и N_2 , соответственно [Burke, 2001]; авторами [Hurai, 2015] ζ_a определялась сравнением спектров РР стандартных газовых смесей известного состава и принята равной 1. По газовому составу ГЖВ различных проб кварца из рудных и безрудных жил не фиксируется; связи с глубинами, с которых отобраны образцы, также не отмечено.

Таким образом, для всех ГЖВ исследованных проб кварца установлено повышенное содержание CO_2 , что, согласно [Xu, 2001], свидетельствует о реакциях

с органическим веществом вмещающих пород. Ранее [Анкушева, 2017] флюидные включения в золотоносной кварц-галенитовой жиле (обр. 141425-135.6) были проанализированы термобарогеохимическими методами и с использованием газовой хроматографии; было установлено, что они сформировались при температурах 140 – 300 °С из Na-K-карбонатно-гидрокарбонатных растворов; давление флюида, оцененное по трехфазным включениям с жидкой CO_2 , составило 1.2 – 1.6 кбар.

Расчет плотности флюида по параметрам линий CO_2 в спектре РР. Согласно независимым термобарометрическим измерениям [Kawakami, 2003; Frezzotti, 2012] для гомогенных ГЖВ с содержанием растворенного газа N_2 (CH_4) не более 5% расстояние между линиями v_1 и $2v_2$ (Δ) в спектре РР молекулы CO_2 пропорционально плотности флюида (d); в диапазоне плотностей 0.1 – 1.24 $\text{г}/\text{см}^3$ установлена эмпирическая связь d ($\text{г}/\text{см}^3$) и Δ (см^{-1}) – $d = -0.03238697 \cdot \Delta^3 + 10.08428 \cdot \Delta^2 - 1046.189 \cdot \Delta + 36163.67$ [Hurai, 2015]. Используя приведенное выражение, вы-

полнены оценки плотности флюида ГЖВ: для кварца из золотоносных кварцевых жил – $d=0.94-0.97$, при этом в кварце из безрудных жил – $d=0.88-0.97$ г/см³ (точность определения 0.08 г/см³).

Методика определения состава флюидных включений методом рамановской спектроскопии с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution апробирована на образцах кварца рудопроявления Красное (Восточная Сибирь); установлено, что основными летучими компонентами флюидов являются углекислота и азот, которые могли образоваться при взаимодействии флюид-порода за счет разрушения вмещающих черных сланцев [Bottrell, 1990]. Методика может быть использована для исследования прозрачных проб минералов с флюидными включениями размером 10 – 40 мкм, расположенными на глубине 100 – 150 мкм от поверхности образца.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283, а также гранта РФФИ № 16-05-00580.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкушева Н.Н., Паленова Е.Е., Шанина С.Н. Условия образования кварцевых жил золоторудных месторождений Копыловское, Кавказ, Красное (Бодайбинский район, В. Сибирь) по данным изучения флюидных включений // Металлогения древних и современных океанов. 2017. № 23. С. 183–186.
2. 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. V. 5. P. 289-296.
3. Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. B. 55. P. 139–158.
4. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagl A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration. 2012. B. 112. P. 1–20.
5. Hurai V., Huraiova' M., Slobodni'k M., Thomas R. Geofluids. Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics and Stable Isotopes. Elsevier. 2015. 489 P.
6. Kawakami Y., Yamamoto J., Kagi H. Micro-Raman Densimeter for CO₂ Inclusions in Mantle – Derived Minerals // Applied Spectroscopy. B. 57. No 11. P. 1333–1339.
7. 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. B. 45. No2. P. 156–160.
8. 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, Altai, China // Economic Geology. 2011. V. 106. P. 145–158.