

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОЛЕННОСТИ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2019 г. Е. А. Панкрушина, М. Т. Крупенин, Ю. В. Щапова, А. С. Кобузов, А. А. Гараева, С. Л. Вотяков

Изучение спектров рамановского рассеяния минералов, полученных *in situ* при вариациях некоторого внешнего параметра χ (температуры, давления и др.), позволяет извлечь важную информацию о динамике кристаллической решетки, фазовых преобразованиях структуры минералов и др. При этом основными задачами анализа полученных массивов экспериментальных данных выступают определение критических значений (диапазона изменения) параметра χ , при которых происходит трансформация структуры и спектров минералов, а также выявление особенностей реакции отдельных колебательных мод на его изменение. Для некоторых аналитических задач, в частности “рамановского гиперкартирования” неоднородных зерен минералов, определения солёности флюидных включений в минералах методом спектроскопии РР, важной задачей служит построение градуировочных графиков на базе обработки массива плохо разрешенных суперпозиционных спектров серии стандартов. Традиционные методы обработки подобных экспериментальных данных, основанные на алгоритмах разложения спектров на элементарные составляющие (так называемый *peak fitting*) с последующим сопоставлением параметров отдельных спектральных линий, в значительной степени носят субъективный характер. В настоящей работе показано, что для оценки солёности включений в кварце подход, основанный на использовании параметра асимметрии и эксцесса спектра рамановского рассеяния воды во включении, более перспективен, чем стандартная процедура его разложения на элементарные составляющие и их анализ: коэффициенты регрессии калибровочных зависимостей для параметров асимметрии и эксцесса как функции солёности раствора при линейной аппроксимации составляют 0.97–0.98; сходимость с термобарогеохимическими данными удовлетворительная.

Степень минерализации (солёность) флюидов, ответственных за минералообразование в широком диапазоне условий земной коры, является важной характеристикой источника растворов, позволяющей уточнять их природу (от диагенеза осадочных пород, до кристаллизации изверженных) [Рёддер, 1987]. Важную роль в составе флюидов, прежде всего рудоносных, переносчиков большинства металлов, в том числе редких и благородных, являются природные рассолы как захороненные эвапоритовые, так и образованные при растворении залежей природных солей. Учитывая высокую растворимость хлоридов в воде и высокий кларк Cl в коре, мерой минерализации природных флюидов может быть их солёность по хлоридам. Последняя оценивается по данным изучения состава флюидных включений в минералах в рамках микротермометрического подхода [Борисенко, 1977; Vodnar, 1993] или с использованием метода водных вытяжек из проб минералов с помощью ионной хроматографии [Bottrell et al., 1988]. Однако, учитывая сложности наблюдения мелких (на уровне десятков микрометров) флюидных включений, эффекты двупреломления в минерале-хозяине, наличие углеводородных газов (клатратов), искажающих данные о температуре плавления льда, актуальна задача использования современных неразрушающих локальных физико-химических методик для

выполнения подобного рода исследований. Спектроскопия рамановского рассеяния (РР) – эффективный неразрушающий метод, имеющий высокое (до единиц микрометров) пространственное разрешение, для изучения особенностей структуры и содержания различных молекулярных группировок как в твердом теле, так и в растворе (газе).

Известно [Sun et al., 2010], что в водных растворах солей форма спектра РР характеристической моды, связанной с колебанием связи O–H молекулы H₂O, изменяется под действием катионов и анионов в растворе. Последнее используется для оценки солёности флюидных включений в минералах. В работах [Georgiev et al., 1984; Mernagh, Wilde, 1989] выполнен анализ изменения формы спектра РР молекул H₂O с увеличением солёности раствора; показано, что параметр его асимметрии линейно зависит от солёности раствора вплоть до его насыщения. В работе [Dubessy et al., 2002] для количественной оценки солёности предложено использовать значение разницы площадей спектров РР, соответствующих чистой воде и раствору определенного состава; калибровочные кривые получены авторами до насыщения растворов хлоридами Li, Na, K, Mg и Ca. В целом можно констатировать, что в большинстве публикаций по данной проблематике применяются традиционные методы обработки сложного суперпозиционного спектра флю-

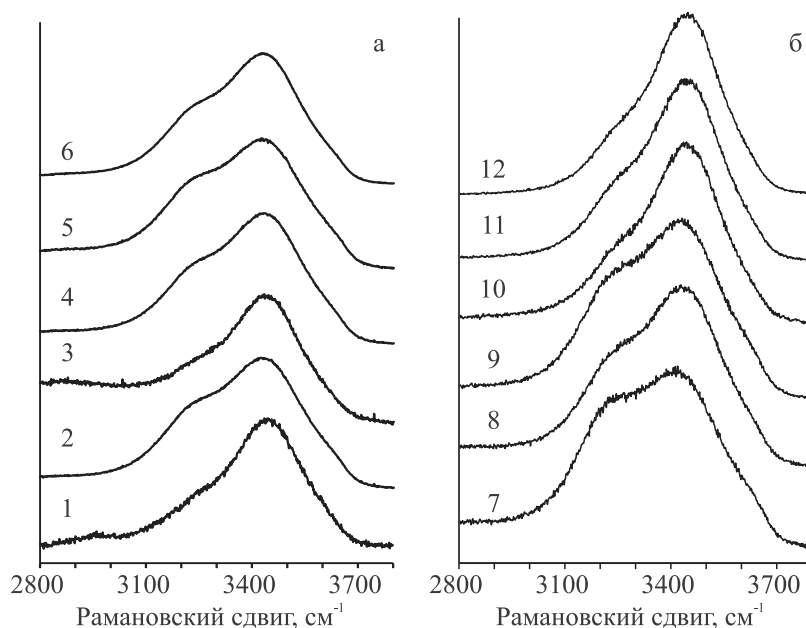


Рис. 1. Спектры РР флюидных включений в кварце (а) и модельных растворов с различной массовой долей NaCl (б).

1–6 – включения в пробах 08-3-5, К-11-4, К-11-3, 33604, 20512, 672; 7–12 – растворы с содержанием NaCl – 0, 5, 10, 15, 20 и 26% соответственно.

идного включения в “водной” области – стандартная процедура его разложения на элементарные составляющие (“пикфитинг” – peak fitting procedure). Последующий анализ экспериментальных данных основан на сопоставлении параметров отдельных мод, в большинстве случаев их интенсивностей и положений центров, в зависимости от солёности раствора. Однако при анализе плохоразрешенного спектра раствора с низким отношением сигнал/шум возникает проблема неоднозначности его разложения и определения незначительных изменений параметров его элементарных составляющих. В подобных случаях перспективно привлечение статистических методов анализа вариаций полного профиля спектра без его разложения на составляющие, позволяющих достаточно экспрессно и объективно диагностировать изменения формы спектра, в частности при вариациях солёности раствора. В спектроскопии используются различные статистические подходы для изучения корреляции многомерных данных [Salje et al., 2000; Robben, 2017; Zamyatin et al., 2017]. В последней из цитированных работ для обработки и анализа формы рентгеновского эмиссионного спектра Si K_β в цирконе как основы для исследования структурного состояния минерала применен метод центральных моментов [Kollias et al., 2011].

Цель работы состоит в развитии и апробации на примере серии проб кварца с флюидными включениями метода центральных моментов для обработки экспериментальных данных по спектрам РР молекулы H₂O включений при определении их солёности.

Аналитическое оборудование и образцы. Спектры РР, характеризующие колебания связи О–Н в молекуле H₂O в диапазоне значений рамановского сдвига 2800–3800 см⁻¹, получены с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus VX-FM, Ar-лазером (длина волны излучения 488 нм) с объективом Olympus 100x (NA = 0.9), с дифракционной решеткой 600 шт/мм. Калибровка спектрометра проводилась по рэлеевской линии и линиям излучения неоновой лампы. Спектральное разрешение составляло порядка 2 см⁻¹; пространственное латеральное разрешение – порядка 2 мкм, по глубине порядка 5 мкм. Перед расчетами центральных моментов исходные спектры РР обрабатывались программой Labspec 6.0, а также проводился вычитание фона, который аппроксимировался линейной функцией, и его нормировка на максимальное значение.

Исследованы двухфазные включения различной топологии (от 5 до 40 мкм) в образцах кварца 08-3-5, К-11-4, К-11-3, 33604 20512, 672, представляющих Саткинское, Исмакаевское, Аболовское, Отнурское магнетитовые месторождения Южно-Уральской провинции. Независимые оценки массовой доли NaCl во флюидных включениях перечисленных проб кварца выполнены термобарогеохимическим (ТБГХ) методом на термостойке Linkam TSH600 по диаграммам температур плавления льда флюидов, согласно [Борисенко, 1982]. Солёность проб в первом приближении приравнивалась к массовой доле NaCl в растворе.

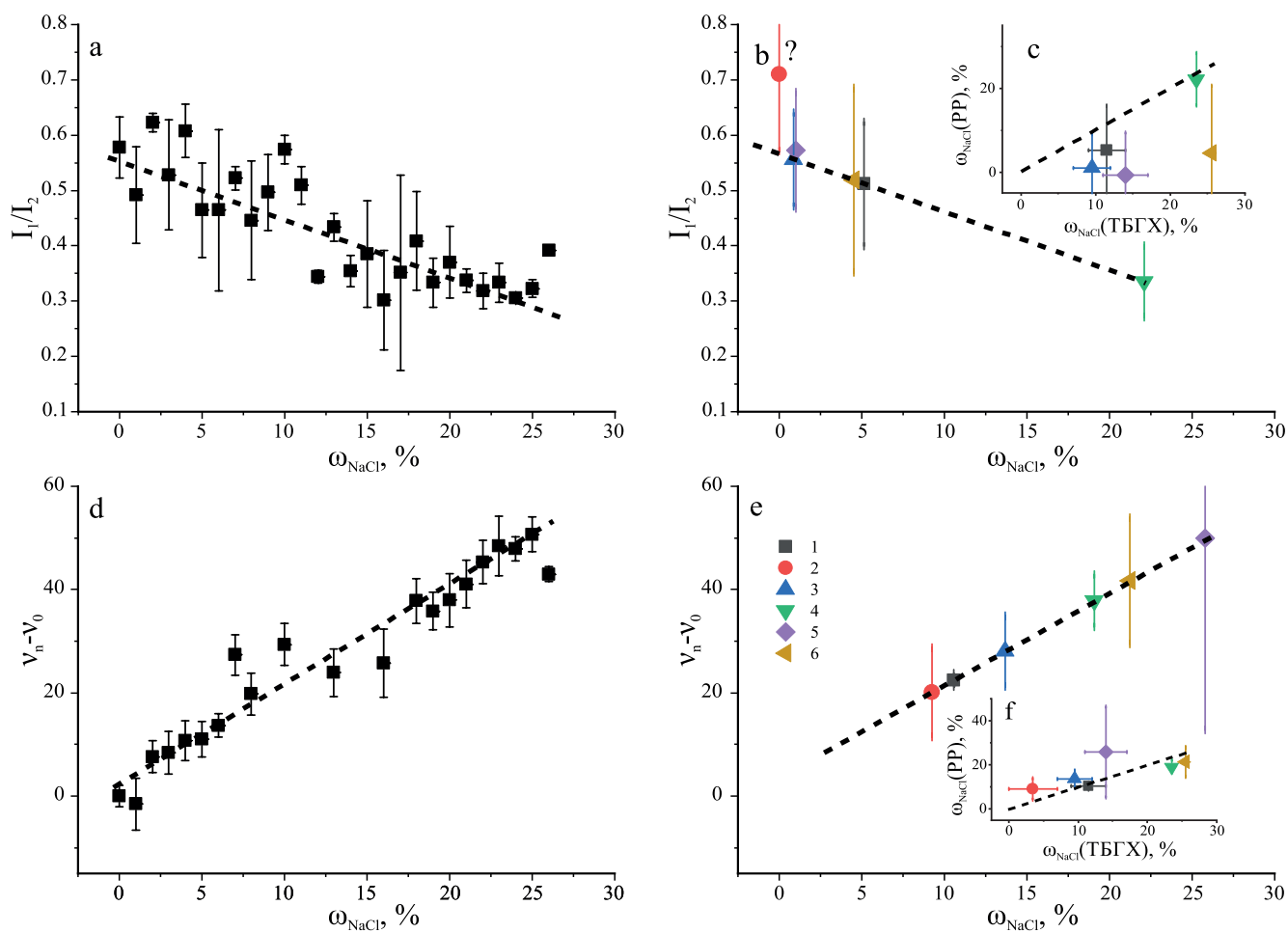


Рис. 2. Зависимости отношения интенсивностей I_1/I_2 колебательных мод 3210 и 3430 см^{-1} молекулы H_2O (а) и сдвига центра ($v_n - v_0$) моды 3210 см^{-1} в растворе (д) от содержания NaCl (ω_{NaCl} , %); результаты оценки солёности флюидных включений в кварце, полученные по значению отношения I_1/I_2 (б) и величине сдвига центра ($v_n - v_0$) (е) колебательных мод в спектрах РР, и их сопоставление (с, ф) с таковыми, полученными ТБГХ-методом.

Здесь и на рис. 3: 1 – проба 672, 2 – 20512, 3 – 33604, 4 – К-11-3, 5 – К-11-4, 6 – 08-3-5.

Для построения калибровочных зависимостей изучены спектры РР для 26 модельных растворов х. ч. NaCl с массовой долей от 1 до 26%; согласно [Memagh, Wilde, 1989], солёность растворов хлоридов может быть оценена по калибровочной кривой, эта процедура не требует детальной информации о катионном составе флюида; в качестве “холостого опыта” использованы результаты измерения спектров РР дистиллированной воды. Для моделирования эффекта двупреломления, присущего матрице кварца, градуировочные данные по растворам объемом 65 мкл в плексовых кюветах получены при измерении их спектра РР через плоскопараллельную пластину кварца толщиной порядка 70 мкм.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены спектры РР флюидных включений в пробах кварца в сопоставлении с таковыми в модельных растворах с различной массовой долей NaCl . По ТБГХ-данным установлено, что пробы характери-

зуются широким диапазоном солёности: она варьирует в интервалах 0–7, 10–15, 10–15, 24–26, 23–24, 11–17 и 7–13% в пробах 20512, 672, 08-3-5, К-11-2-3, К-11-2-4 и 33604 соответственно. Из рис. 1 видно, что спектры РР как включений в кварце, так модельных растворов значительно варьируют вследствие вариаций солёности: фиксируются изменения относительных интенсивностей и положения различных колебательных мод в водной области спектра. При этом следует отметить, что спектральные полосы достаточно широкие, накладывающиеся друг на друга, из-за чего разложение суперпозиционного спектра и выделение составляющих его компонент процедурой пикфитинга достаточно неоднозначны. Тем не менее в работах [Georgiev et al., 1984; Mernagh, Wilde, 1989] данный подход использован для построения калибровок по модельным растворам NaCl . На рис. 2а, д представлены две подобные калибровочные зависимости, построенные нами,

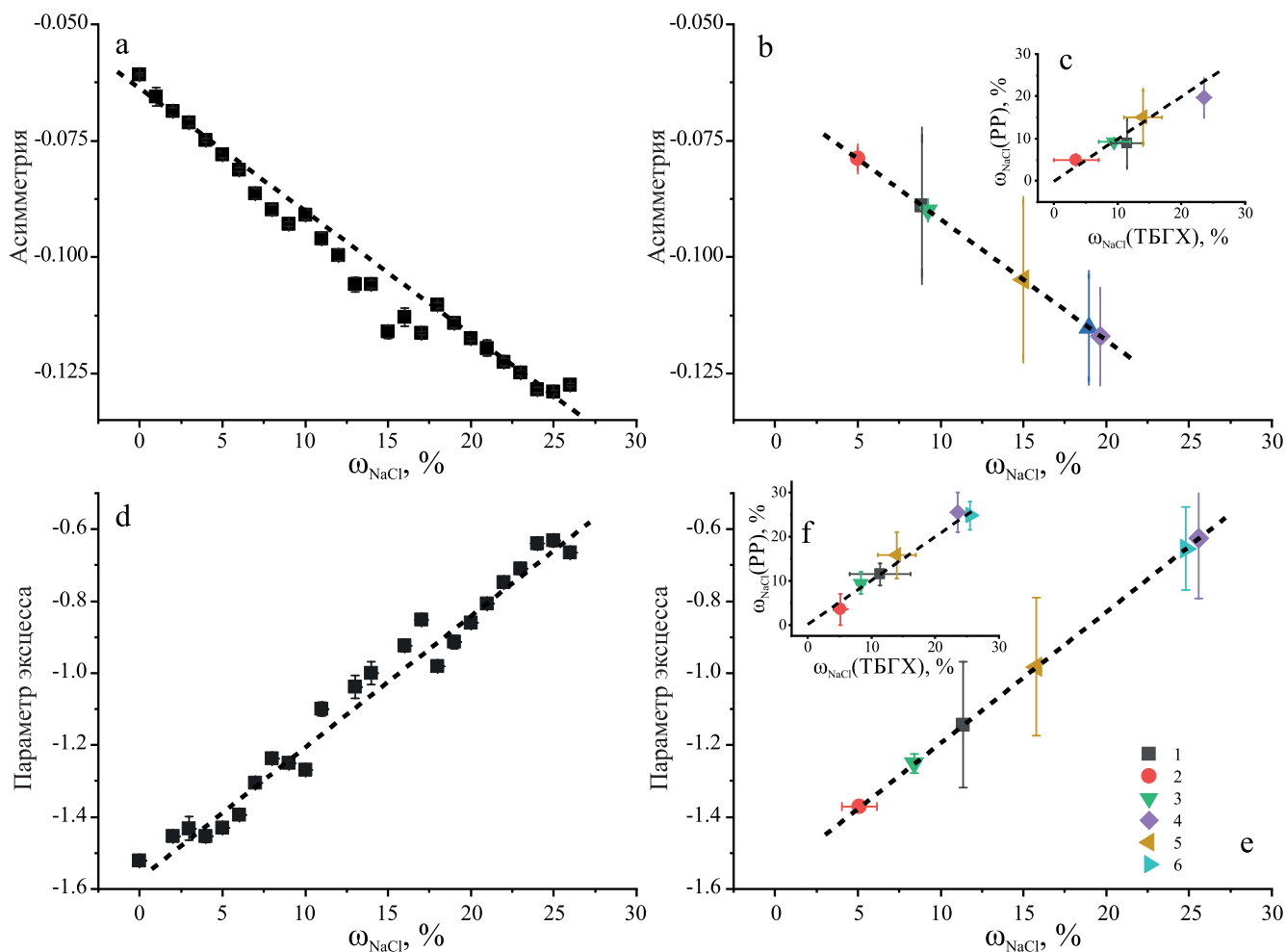


Рис. 3. Зависимости параметра асимметрии (а) и коэффициента эксцесса (д) спектра РР молекулы H_2O в растворе от содержания ω_{NaCl} ; результаты оценки солености включений в кварце, полученные по значению параметра асимметрии (б) и коэффициента эксцесса (е) спектра РР, и их сопоставление (с, ф) с таковыми, полученными ТБГХ-методом.

следуя цитированным работам, с использованием процедуры пикфитинга для отношения интенсивностей I_1/I_2 колебательных мод 3210 и 3430 см^{-1} молекулы H_2O и сдвига центра ($\nu_n - \nu_0$) моды 3210 см^{-1} в растворе как функции содержания NaCl (здесь ν_n и ν_0 – положение центров моды в растворе и чистой воде соответственно). При этом погрешность отношения I_1/I_2 экспериментально оценивалась как доверительный интервал по четырем измерениям, погрешность мольной доли NaCl в растворе – как погрешность косвенных измерений, включающая погрешности средств измерений, а погрешность ($\nu_n - \nu_0$) – как погрешность косвенных измерений, включающая погрешности определения положений колебательных мод в спектре (контроль их положения осуществлялся по эмиссионным линиям Ne). Калибровки I_1/I_2 vs ω_{NaCl} и $(\nu_n - \nu_0)$ vs ω_{NaCl} характеризуются значимыми разбросами: при их линейной аппроксимации коэффициенты регрессии составляют 0.70 и 0.93 соответственно. Выполнен-

ные по ним оценки массовой доли NaCl во флюидных включениях кварца характеризуются высокой погрешностью (рис. 2б, е); сходимость с ТБГХ-данными неудовлетворительная (рис. 2с, ф). Таким образом, можно утверждать, что надежность применения калибровок, основанных на стандартной процедуре пикфитинга спектров включений, невысокая.

В работах [Georgiev et al., 1984; Mernagh, Wilde, 1989] использован принципиально иной подход для построения калибровок, основанный на анализе вариаций полного профиля спектра РР без его разложения на составляющие.

$$D = \frac{\sum_{n>0} \{ [I(n) - I(-n)] / I_2 \}}{\sum_{n>0} \{ [I(n) + I(-n)] / I_2 \}},$$

где D – коэффициент асимметрии, n соответствует рамановскому сдвигу (причем $n=0$ соответствует 3300 см^{-1}), I – интенсивность РР.

Следуя цитированным работам, профиль колебаний связи О–Н можно выразить через симметричную и асимметричную компоненты и оценить изменение формы спектра воды при возрастании солёности раствора. Следуя этому подходу, на рис. 3а представлена калибровка, построенные нами для параметра асимметрии (skewness) спектра РР молекулы Н₂О как функции солёности раствора ω_{NaCl}. Параметр асимметрии определялся по соотношению площадей двух фрагментов спектра в диапазонах 2800–3300 и 3300–3800 см⁻¹; его погрешность оценивалась как доверительный интервал по трем измерениям. Заметим, что колебательные моды в спектре Н₂О накладываются друг на друга; точка пересечения контуров мод 3210 и 3430 см⁻¹ составляет величину порядка 3300 см⁻¹; вследствие чего суперпозиционный профиль колебаний связи О–Н разделен на два обозначенных фрагмента. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что применение калибровки по параметру асимметрии перспективнее, чем калибровок, основанных на данных пикфитинга: коэффициент ее линейной регрессии выше и составляет 0.97; фиксируется удовлетворительная (в пределах погрешности методов) сходимость оценок солёности включений в тестовых пробах кварца с ТБГХ-данными (рис. 3с). Тем не менее представляется актуальным продолжение работ по использованию метода центральных моментов для обработки данных спектроскопии РР флюидных включений, в частности коэффициента эксцесса (kurtosis) [Press et al., 1992]. Заметим, что ранее в работе [Панкрушина и др., 2019] этот коэффициент был успешно применен для анализа критических температурных зон по спектрам РР минералов, полученных при наблюдении в интервале 80–800 К.

Эксцесс – нормализованный четвертый центральный момент, интегральная характеристика формы спектра, мера тяжести его “хвоста”, которая вычисляется следующим образом:

$$Kurt = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{Sd} \right]^4 - 3,$$

где N – количество точек спектра, α_i – интенсивности, α – математическое ожидание спектральной интенсивности [Press et al., 1993]. Расчеты коэффициента эксцесса спектра РР молекулы Н₂О в растворах NaCl и включениях в кварце выполнены нами в программном пакете Mathcad 15 по алгоритму, описанному в работе [Панкрушина и др., 2019]. Следует отметить, что коэффициент эксцесса рассчитывается для спектров любой формы в отличие от параметра асимметрии, расчет которого в рамках подхода [Georgiev et al., 1984; Mernagh, Wilde, 1989] возможен при выделении оси симметрии спектра. Необходимым условием для расчета обоих параметров, исходя из их определения, является совпадение количества точек в спектрах стандартов и анализируемых проб.

На рис. 3d–f представлены калибровочная зависимость для коэффициента эксцесса спектра РР как функции солёности ω_{NaCl}, а также результаты оценки солёности включений в кварце, выполненные по значению этого коэффициента, и их сопоставление с ТБГХ-данными (погрешность коэффициента эксцесса оценивалась как доверительный интервал по трем измерениям). Коэффициент регрессии при линейной аппроксимации калибровки составляет 0.98; сходимость с ТБГХ-данными удовлетворительная.

Таким образом, подход, основанный на использовании метода центральных моментов для оценки солёности включений в кварце по данным спектроскопии РР, более перспективен, чем стандартная процедура разложения спектра на элементарные составляющие и их анализ. В рамках метода моментов количественная оценка вариаций формы спектров проводится по значениям их интегральных параметров – коэффициентов асимметрии и эксцесса. При построении соответствующих калибровок следует применять спектры стандартных растворов, полученные в тех же экспериментальных условиях, что и спектры включений в минеральных пробах. Для моделирования эффекта двупреломления, которое значимо влияет на форму спектра Н₂О, необходимо введение в оптический тракт возбуждения-регистрации РР раствора пластины из материала минерала-хозяина флюидных включений.

Авторы выражают благодарность Н.В. Чердынченко за помощь в приготовлении стандартных растворов.

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик”; экспериментальные данные по спектроскопии РР получены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283; статистический анализ – гранта РФФИ № 19-35-90020; термометрический анализ – в рамках темы № АААА-А18-118052590027-2 государственного задания ИГГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газозо-жидких включений в минералах методом криометрии // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М.: Недра, 1982. С. 37–47.
- Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газозо-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. Т. 8. С. 16–27.
- Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Статистические подходы к обработке массивов данных в рамановской термоспектроскопии минералов (на примере титанита) // Металлогения древних и современных океанов. 2019. № 1. С. 293–298.
- Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. I. 557 с.

- Bodnar R.J.* Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 683–684.
- Bottrell S.H., Yardley B.W.D., Buckley F.* A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes // *Bulletin Minéralogie.* 1988. V. 111. P. 279–290.
- Dubessy J., Lhomme T., Boiron M.C., Rull F.* Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions // *Appl. Spectrosc.* 2002. V. 56. P. 99–106.
- Georgiev G.M., Kalkanjiev T.K., Petrov V.P., Nickolov Z.H.* Determination of salts in water solutions by a skewing parameter of the water Raman band // *Appl. Spectrosc.* 1984. V. 38. P. 593–595.
- Kollias P., Rémillard J., Luke E., Szyrmer W.* Cloud radar Doppler spectra in drizzling stratiform clouds: 1. Forward modeling and remote sensing application // *Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D13201.
- Mernagh T.P., Wilde A.R.* The use of laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 765–771.
- Press W.H., Teulosky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.* Numerical recipes in FORTRAN. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 492 p.
- Robben L.* On the autocorrelation method of external parameter depending data-sets // *Crystal. Mat.* 2017. V. 232, no. 4. P. 267–277.
- Salje E.K.H., Carpenter M.A., Malcherek T., Boffa Ballaran T.* Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12, no. 3. P. 503–519.
- Sun Q., Zhao L., Li N., Liu J.* Raman spectroscopic study for the determination of Cl⁻ concentration (molarity scale) in aqueous solutions: Application to fluid inclusions // *Chem. Geol.* 2010. V. 4. P. 55–61.
- Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L.* Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line // *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on “Modern developments and applications in microbeam analysis” and IUMAS-7 Meeting.* Germany, Konstanz, 2017. P. 484–485.