

ких сантиметров вплоть до разрешения 15–20 мкм. По данным микротомографии в исследованных образцах выделено четыре рентгеноконтрастные фазовые ассоциации: плагиоклаз, клинопироксен, сульфиды и платиноиды.

В результате работ изучено распределение площади, периметра, сферичности, вытянутости зерен, их неровности края, среднего расстояния между зернами по каждому рудному и породообразующему минералу с помощью ПО Thixomet PRO, а также морфометрические параметры методом компьютерной томографии, наиболее информативными из которых оказались объем, площадь поверхности, диаметр и сферичность агрегатов и кластеров рудных минералов. Проведенные исследования свидетельствуют о широких возможностях методов при решении научных и практических задач, связанных с оценкой содержания в них рудных минералов, анализом гранулометрического состава и пространственного распределения их зерен. Широкие возможности 3D-визуализации полученных микротомографией данных при незначительных временных затратах, быстрота и недеструктивность метода являются несомненными достоинствами рентгеновской микротомографии, позволяющими использовать этот метод в широком диапазоне исследований, в т. ч. для дополнения оптических измерений, проведенных ПО Thixomet PRO.

Литература

Дурягина А.М., Таловина И.В., Штырляева А.А., Попов О.А. Применение компьютерной рентгеновской микротомографии для изучения технологических свойств горных пород // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ–2017). Томск, 2017. С. 244–245.

Пошаговое руководство Thixomet PRO_МЕТ. СПб: ООО «Тиксомет», 2016. С. 179–193.

Радько В.А. Фации интрузивного и эффузивного магматизма Норильского района. СПб: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 226 с.

Разина И.С., Семенова С.Г., Саттаров А.Г., Мусин И.Н. Применение микротомографии для исследования новых материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 19. С. 163–169.

Barnes S., Le Vaillant M., Godel B., Leshner M. Droplets and bubbles: solidification of sulphide-rich vapour-saturated orthocumulates in the Norilsk-Talnakh Ni-Cu-PGE ore-bearing intrusions // Journal of Petrology. 2019. Vol. 60 (2). P. 269–300.

***Е.А. Панкрушина, М.Т. Крупенин, Ю.В. Шапова,
А.С. Кобузов, А.А. Гараева, С.Л. Вотяков***
*Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
pankrushina@igg.uran.ru*

К вопросу об определении солёности флюидных включений в минералах методом спектроскопии рамановского рассеяния

Степень минерализации (солёность) флюидов, ответственных за минералообразование, является важной характеристикой источника растворов, позволяющей уточнять их природу [Реддер, 1987]. Важную роль в составе флюидов, прежде всего рудоносных, 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 земной коре, мерой минерализации природных флюидов может быть их соленость по хлоридам. Последняя оценивается по данным изучения состава флюидных включений в минералах в рамках микротермометрического подхода [Борисенко, 1977]. Однако, учитывая сложности наблюдения мелких флюидных включений, эффекты дупреломления в минерале-хозяине, искажающие 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 пространственное разрешение до единиц микрометров. Известно (например, [Sun et al., 2010]), что в водных растворах солей форма спектра РР характеристической моды, связанной с колебанием связи О-Н молекулы H₂O, изменяется под действием ионов в растворе. Последнее используется для оценки солености флюидных включений в минералах. В работе [Georgiev et al., 1984] проанализировано изменение формы спектра РР молекул H₂O с увеличением солености раствора и показано, что параметр его асимметрии линейно зависит от солености раствора вплоть до его насыщения. В целом, в большинстве публикаций по данной проблематике использованы традиционные методы обработки сложного суперпозиционного спектра флюидного включения в «водной» области – стандартная процедура его разложения на элементарные составляющие («пикфитинг»). 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 объективно диагностировать изменения формы спектра, в частности, при вариациях солености раствора.

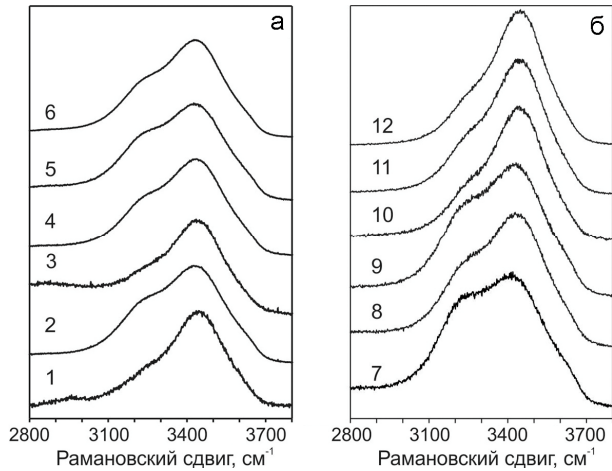
Цель работы – развитие и апробация метода центральных моментов для обработки экспериментальных данных по спектрам РР молекулы H₂O включений при определении их солености на примере серии проб кварца с флюидными включениями. Спектры РР, характеризующие колебания связи О-Н в молекуле H₂O в диапазоне значений рамановского сдвига 2800–3800 см⁻¹, получены с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, Ar-лазером (длина волны излучения 488 нм) с объективом Olympus 100× (NA 0.9), с дифракционной решеткой 600 шт/мм.

Исследованы двухфазные включения (5–40 мкм) в образцах кварца Саткинского, Исмакаевского, Аболковского и Отнурского магнетитовых месторождений на Южном Урале (обр. 20512, 672, 08-3-5, К-11-2-3, К-11-2-4 и 33604). Независимые оценки массовой доли NaCl во флюидных включениях перечисленных проб кварца оценены с помощью термометрии на термостолике Linkam TSH-600 по диаграммам температур плавления льда флюидов [Борисенко, 1982]. Соленость проб в первом приближении приравнивалась к массовой доле NaCl в растворе.

Для построения калибровочных зависимостей изучены спектры РР для 26 модельных растворов х.ч. NaCl с массовой долей 1–26 %. Согласно [Mernagh, Wilde, 1989], соленость растворов хлоридов может быть оценена по калибровочной кривой, и эта процедура не требует детальной информации о катионном составе флюида. В качестве «холостого опыта» использованы результаты измерения спектров РР дистил-

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 мас. %, соответственно.



лированной воды. Для моделирования эффекта двупреломления, присущего матрице кварца, градуировочные данные по растворам объемом 65 мкл в плетковых кюветках получены при измерении их спектра РР через плоско-параллельную пластину кварца толщиной порядка 70 мкм.

На рисунке 1 представлены спектры РР флюидных включений в пробах кварца в сопоставлении с таковыми в модельных растворах с различной массовой долей NaCl. По термометрическим данным установлено, что пробы характеризуются широким диапазоном солёности: 0–7, 10–15, 10–15, 24–26, 23–24, 11–17 и 7–13 мас. % в пробах 20512, 672, 08-3-5, К-11-2-3, К-11-2-4 и 33604, соответственно. Спектры РР как включений в кварце, так и модельных растворов варьируют вследствие вариаций солёности: фиксируются изменения относительных интенсивностей и положения различных колебательных мод в водной области спектра. Колебательные моды широкие, накладываются друг на друга, вследствие чего разложение суперпозиционного спектра и выделение составляющих его компонент процедурой пикфитинга неоднозначно.

В работе [Georgiev et al., 1984] использован принципиально иной подход для построения калибровок, основанный на анализе вариаций полного профиля спектра РР без его разложения на составляющие. Профиль колебаний связи О-Н можно выразить через симметричную и асимметричную компоненту и оценить изменение формы спектра воды при росте солёности раствора. На рисунке 2а представлена калибровка, построенная нами для асимметрии спектра РР молекулы H₂O, как функции солёности раствора ω_{NaCl} . Анализ данных свидетельствует о том, что использование калибровки по асимметрии спектра перспективнее, чем применение калибровок, основанных на данных пикфитинга: коэффициент ее линейной регрессии выше (0.97). Фиксируется удовлетворительная (в пределах погрешности методов) сходимость оценок солёности включений в тестовых пробах кварца с результатами термометрии (рис. 2д). Тем не менее, представляется актуальным продолжение работ по использованию разных статистических параметров для обработки данных РР флюидных включений, в частности, параметра эксцесса (*kurtosis*) [Press et al., 1992]. Ранее этот коэффициент был успешно применен для анализа критических температурных зон по спектрам РР минералов, полученных при наблюдении в интервале 80–800 К [Pankrushina et al., 2020].

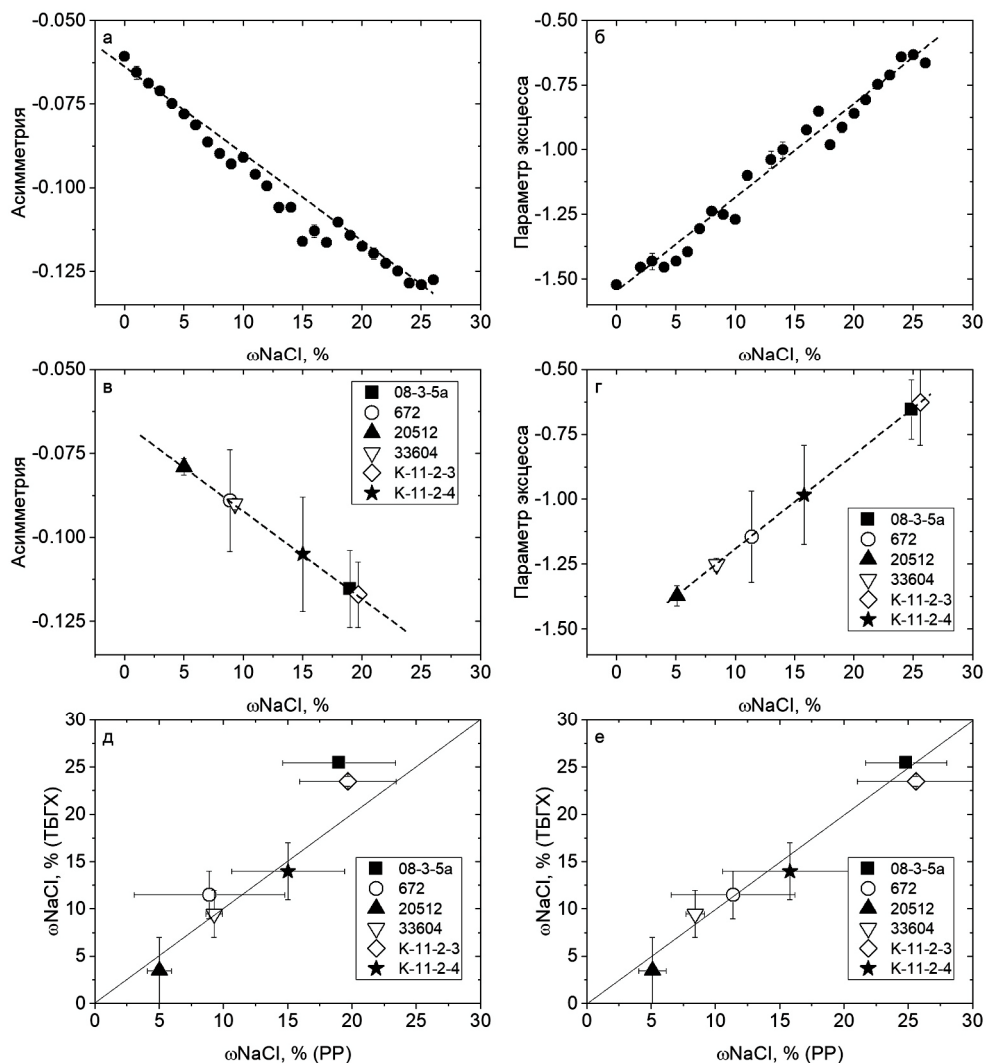


Рис. 2. Зависимость асимметрии (а) и параметра эксцесса (б) спектра РР молекулы H_2O в растворе от содержания ω_{NaCl} ; результаты оценки солености включений в кварце, выполненные по значению асимметрии (в) и коэффициента эксцесса (г) спектра РР и их сопоставление (д, е) с таковыми, полученными термометрическим методом.

Эксцесс – нормализованный четвертый центральный момент, интегральная характеристика формы спектра, мера тяжести его «хвоста», которая вычисляется как:

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

где N – количество точек спектра, α_i – интенсивности, α – математическое ожидание спектральной интенсивности [Press et al., 1992]. Коэффициент эксцесса рассчитывается

для спектров любой формы в отличие от асимметрии, расчет которой [Georgiev et al., 1984; Mernagh, Wilde, 1989] возможен при выделении оси симметрии спектра. Необходимым условием для расчета обоих параметров является совпадение количества точек в спектрах стандартов и анализируемых проб.

На рисунке 2б, г представлена 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 термометрическими данными (погрешность коэффициента эксцесса оценивалась как доверительный интервал по трем измерениям). Коэффициент регрессии при линейной аппроксимации калибровки составляет 0.98; сходимость с данными термометрии удовлетворительная (рис. 2е).

Таким образом, подход, основанный на использовании параметра эксцесса для оценки солёности включений в кварце по данным спектроскопии РР, более перспективен, чем использование стандартной процедуры разложения спектра на элементарные составляющие и их анализа. При построении соответствующих калибровок следует использовать спектры стандартных растворов, полученные в тех же экспериментальных условиях, что и спектры включений в минеральных пробах. Для моделирования эффекта двупреломления, которое влияет на форму спектра H_2O , необходимо введение в оптический тракт возбуждения-регистрации РР раствора пластины из материала минерала-хозяина флюидных включений.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик». Экспериментальные данные по спектроскопии РР получены при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-17-10283), статистический анализ – РФФИ (проект № 19-35-90020), термометрический анализ – в рамках темы № АААА-А18-118052590027-2 государственного задания ИГТ УрО РАН.

Литература

Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // В кн.: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., 1982. С. 37–47.

Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. Т. 8. С. 16–27.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. I. 557 с.

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 // Applied Spectroscopy. 1984. Vol. 38. P. 593–595.

Mernagh T.P., Wilde A.R. The use of laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1989. Vol. 53. P. 765–771.

Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L. Analysis of temperature-dependent Raman spectra of minerals: statistical approaches // Journal of Raman Spectroscopy. 2020. DOI: 10.1002/jrs.5825.

Press W.H., Teulosky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in FORTRAN. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 492 p.

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 // Chemical Geology. 2010. Vol. 4. P. 55–61.