



NEW ACHIEVEMENTS IN THE MINERAL STUDIES BY USE OF THE RAMAN MICROSCOPY

NOWE OSIĄGNIĘCIA W BADANIACH MINERAŁÓW PRZY UŻYCIU SPEKTROMETRU RAMANA

KATARZYNA JARMOŁOWICZ-SZULC¹, KRYSZYNA WÓLKOWICZ¹

Abstract. By the means of the technique of the Raman microspectrometry, the complex history of the Earth can be better understood. That is why the Raman spectra determinations are the object of interest in the present paper. The examples of such experiments are presented based on the analyses performed in last years in different scientific centers (Potsdam, Banská Bystrica, Budapest). The identification of inclusion content is shown and the conclusions are drawn for fluid inclusions in some quartz samples from two different localities in Poland – in the Carpathians and in the Fore-Sudetic Block. The implications of the Raman analyses are discussed. It results from the Raman analyses performed that not fluorescing, gas-filled bubbles of huge fluid inclusions from the Jabłonki and Rabe vicinity (the tectonic mélangé zone in the Carpathians) have the complex composition of CH₄, CO₂ and N₂ in different mutual proportions dependent on the sample and locality. In another place, despite the fluorescing background, only methane has been identified by Raman spectra. Similar gas composition was determined in the inclusions in the vein quartz in the Wądroże Wielkie area (the Fore-Sudetic Block).

Key words: Raman microspectrometry, fluid inclusions, quartz.

Abstrakt. Złożona historia Ziemi może być lepiej zrozumiana za pomocą mikrospektrometrii Ramana. Toteż oznaczenia widma ramanowskiego są przedmiotem zainteresowania bieżącej pracy. Zaprezentowano przykłady oznaczeń ramanowskich, wykonanych w ostatnich latach w różnych ośrodkach naukowych (Poczdám, Bańska Bystrzyca, Budapeszt). Przedstawiono identyfikację składu inkluzji i wyciągnięte wnioski dla inkluzji fluidalnych z próbek kwarcu z dwóch różnych lokalizacji w Polsce – Karpat i bloku przedsudeckiego. Przedyskutowano implikacje analiz widma Ramana. Jak wynika z przeprowadzonych badań, niewykazujące fluorescencji, wypełnione gazem pęcherze w olbrzymich inkluzjach w rejonie Jabłonek i Rabego (strefa melanzu tektonicznego w Karpatach) mają skład złożony z CH₄, CO₂ i N₂ w różnych wzajemnych proporcjach w zależności od próbki i lokalizacji. W innym miejscu, niezależnie od zakłócającego obraz widma fluoryzującego tła, w spektrach Ramana można wyraźnie zidentyfikować metan. Zbliżony skład gazu określono w inkluzjach w kwarcu żyłowym w rejonie Wądroża Wielkiego (blok przedusedcki).

Słowa kluczowe: mikrospektrometria Ramana, inkluzje fluidalne, kwarc.

INTRODUCTION

The Raman spectroscopy is a practical exploration tool to study geological materials. This technique is a rapid and reliable way to confirm the composition of *e.g.*, gemstone or dolomite. Chemical information can be obtained without any extraction procedure or sample preparation. Thus, the analysis can be achieved *in situ* and if necessary, directly at the geological site. Raman imaging is also useful to study hete-

rogenous samples provided by the various fields of application of Earth Science: mineralogy, gemmology, petrology, geoarchaeology, paleontology, planetology or volcanology.

The method is based on the fact that when photons interact with any matter, such as when light is focused onto a rock sample in a microscope, it can either be reflected, absorbed or it can be scattered. This last type of the action is the object of interest in the present paper. As the Raman scattered light interacts with vibrational modes of the molecule,

¹ Polish Geological Institute – National Research Institute, 4 Rakowiecka Street, 00-975 Warsaw, Poland; e-mail: katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl, krystyna.wolkowicz@pgi.gov.pl.

a vibrational spectrum may be obtained allowing for identification of molecules and their functional groups. The Raman spectra have been studied for long decades. In case of fluid inclusions, many papers were presented (*e.g.*, Dhameincourt *et al.*, 1979; Dubessy *et al.*, 1982; McMillan, 1985; 1989). Recently, the paper of Frezzotti *et al.* (2012) has been a good compendium of Raman analysis.

The examples of Raman experiments and identification will be presented based on the analyses performed in different scientific centers (Potsdam, Banská Bystrica, Budapest). These centers are equipped in the Raman microspectrometers (LabRAM, Horiba, DXB2), the detailed description of which may be found in the internet. The conclusions will be drawn for fluid inclusions in some quartz samples from different localities in Poland – in the Carpathians and in the Sudetes. The petrographic-mineralogical details for the study areas are presented elsewhere (Jarmolowicz-Szulc, Janowski, 2011; Jarmolowicz-Szulc *et al.*, 2012; Wołkiewicz, 2016, 2018). The Raman analyses implications will be discussed here pointing out the necessity of the introduction of this sort of determinations into the regular petrographic and mineralogical studies. The aspects of the determinations of the organic matter are not shown.

THEORETICAL BACKGROUND – THE RAMAN EFFECT AND THE RAMAN MICROSCOPY

Raman spectroscopy is the study of the interaction between light and matter in which the light that is inelastically scattered: a process called the Raman effect (Griffith, 1974; Frezzotti *et al.*, 2012).

In a Raman spectroscopy experiment, photons of a single wavelength (in the visible range this would be light of a single color) are focused onto a sample (Delhay, Dhameincourt, 1975). The photons interact with the molecules and are either reflected, absorbed, transmitted or scattered. With Raman spectroscopy, the scattered photons are studied. Photons which interact with molecules most commonly scatter elastically. That is the Rayleigh scattering. However, approximately 1 out of a million photons are inelastically scattered. That is an effect first described in 1928 by Sir Chandrasekhara Raman.

With Raman scattering, the incident photon interacts with matter and its wavelength is either shifted lower or higher (red or blue shifted, respectively). Red shifted photons are the most common, having been subject to a “Stokes shift”. What has happened is that the photon has interacted with the electron cloud of the functional groups bonds, exciting an electron into a virtual state. The electron then relaxes into an excited vibrational or rotational state. This causes the photon to lose some of its energy and is detected as Stokes Raman scattering. This loss of energy is directly related to the functional group, the structure of the molecule to which

it is attached, the types of atoms in that molecule and its environment.

Not every molecule or functional group exhibits the Raman scattering. The Raman scattering intensity is, namely, determined by such factors as the polarization state of the molecule. The greater the change in polarizability of the functional group, the greater the intensity of the Raman scattering effect. That means that some vibrational or rotational transitions, which exhibit low polarizability will not be Raman active and they will not appear in a Raman spectra.

Raman microspectroscopy is where a Raman microspectrometer is used in place of a standard Raman spectrometer. A Raman microspectrometer consists of a specially designed Raman spectrometer integrated with an optical microscope (Delhay, Dhameincourt, 1975). This allows to acquire Raman spectra of microscopic samples or microscopic areas of larger samples. The advantages are that much smaller samples are required and certain effects may also be enhanced over very localized regions.

The Raman microspectrometers are often equipped with multiple lasers with differing laser wavelengths: different samples may be excited at different wavelengths in order to obtain the strongest Raman signal.

METHODOLOGY

Samples for the Raman determinations have been prepared either as the standard uncovered thin sections for petrological studies or the special, double sided polished sections for fluid inclusion analyses. The individual sample is placed to the Raman microspectrometer *e.g.*, to DXR into the beam of the specially selected laser. The use of 532 nm laser (green) supplies from 3 to 8 mW onto the sample surface that enables spectra formation. Point spectrum is excited within 20 to 50 seconds depending on the sample. In the confocal mode, the spectrum in the net of 2 μm may be observed, being, however, more time-consuming (Burruss, 2003).

Details on the Raman equipments in different localities, where the exemplary analyses were performed, have been accessible on webpages of certain laboratories (GFZ, Potsdam, Slovenska Akademia Ved, Banská Bystrica, Eotvos University, Budapest).

Spectra are observed in the computer monitor and registered (Fig. 1). Individual maxima are identified as for their wave length and compared to the identification tables (Frezzotti *et al.*, 2012). In case of the gas-filled inclusions – the field of the spectrum may be measured and the percentage of phases can be calculated based on the mutual relation of identified components. Such a detailed composition may be further used for the p-V-T calculations with an application of specialized computer programs (Bakker, 2003; Bakker, Brown, 2003).

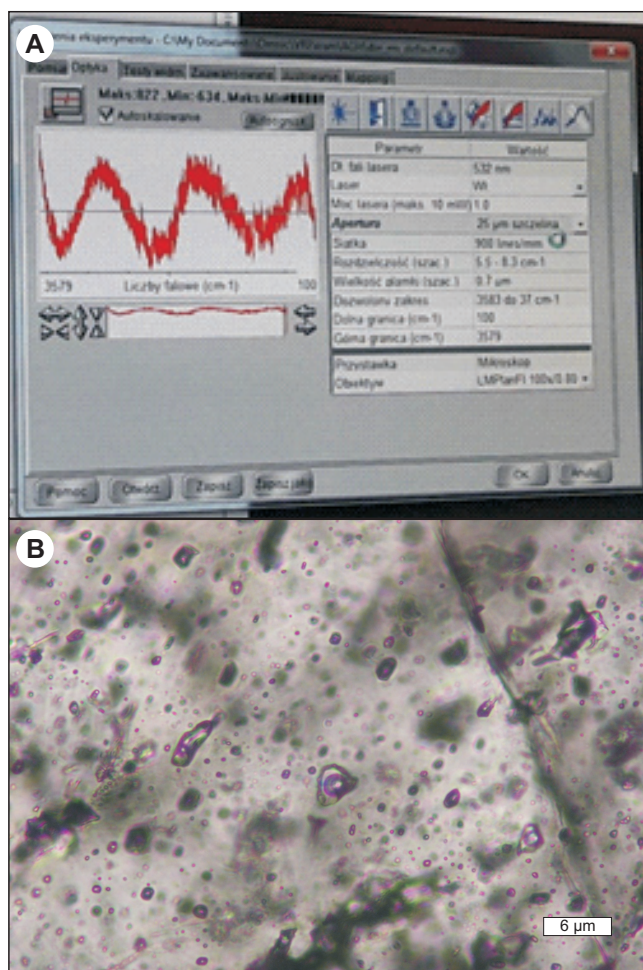


Fig. 1. A. Computer image of the Raman spectrum. The application of the 532 nm, spectrum interval 37–3543 cm^{-1} . The fluorescence of the inclusion prevents the Raman spectrum clarity (DXB2, Poland). B. Microscopic image of not fluorescent liquid-gas inclusions in quartz – perfect objects for the Raman spectrum analyses. Quarz vein. WW 1 sample. Fore-Sudetes (Poland)

A. Obraz komputerowy widma Ramana. Zastosowanie źródła 532 nm, zakres widma 37–3543 cm^{-1} . Fluorescencja inkluzji zakłóca widmo Ramana (DXB2, Polska). B. Obraz mikroskopowy inkluzji ciekło-gazowych niewykazujących fluorescencji – doskonałych obiektów analizy widma Ramana. Żyła kwarcowa. Próbką WW1. Przedgórze Sudetów (Polska)

RAMAN SPECTRA DETERMINATIONS

THE MARMAROSH DIAMOND DETERMINATIONS

Gas inclusions trapped in the so called Marmarosh diamonds – the special type of the quartz from the Carpathians were analyzed (Fig. 2, 3). The inclusions are distinctly one phase (Fig. 2A, C), their shape is often very characteristic. Spectra were registered in the interval from 37 to about 4000 cm^{-1} . A distinct peak of the wave length of 2950 cm^{-1} points to methane as the filling of the inclusion (Fig. 2B). The Raman analysis of 20 μm fluid inclusions embedded in

a quartz crystal was carried out on the LabRAM HR (Fig. 2E). The inclusions were two phase system ones – with a huge bubble. The gas phase consists of a mixture of CO_2 (1279 and 1383 cm^{-1}), CH_4 (2911 cm^{-1}), N_2 (2326 cm^{-1}) and H_2S (2611 cm^{-1}) being enclosed in the liquid phase (3200–3700 cm^{-1}) – Fig. 2F. Other inclusions (the Jabłonki and Rabe vicinities) show the presence of CH_4 (2914 cm^{-1}), CO_2 (1285 and 1388 cm^{-1}) and N_2 (2331 cm^{-1}) in different mutual proportions (Jarmołowicz-Szulc *et al.*, 2012). Totally not fluorescing inclusions from one Rabe locality in the Bieszczady Mts (Poland) reveal the composition with a distinct component of the carbon dioxide: CO_2 – 80%, CH_4 – 20% (Fig. 3A). Together with fluorescence studies that should precede the Raman determinations, these results could point to the content of fluids/gases that circulate in the Carpathian systems (Jarmołowicz-Szulc, 2019, this volume). It would be interesting to trace the exact composition of gas inclusions all over the Carpathians by Raman analyses with a stress put on the sampling in the mélange zones.

The character of the fluid in the inclusion and the stage of the inclusion itself are the base for the adequate, reliable spectrum. The fluorescence of the inclusion, the presence of the organic matter as well, cause either the disturbance in the spectrum (see: Fig. 2B) or, they totally prevent the spectrum visibility (Fig. 3B, LabRAM, DXB). It was the case of the methane PRIS-91 sample collected in the Prislop-Dara region in Slovakia (Jarmołowicz-Sulc, 2018).

THE WĄDROŻE WIELKIE QUARTZ DETERMINATIONS

By the use of the Raman spectroscopy a composition of the fluid inclusions in the quartz from the veins in the Wądroże Wielkie crystalline rocks and in the surrounding metamorphic rocks has been determined (Czyżowa, Majerowicz, 1965; Berezowska, Berezowski, 1979; Wołkowicz, 2016). The study area lies in the Lower Silesia region in the Fore-Sudetic Block, the Kaczawa complex as well (Baranowski *et al.*, 1987).

The differentiated assemblage of fluid inclusions occurs in the quartz crystals that were formed in a complex, multi-stage development (Wołkowicz, 2016). The character of these inclusions was determined due to the microthermometric studies. In general, they are filled with a brine, that locally contains a differentiated gas admixture. Temperatures of phase transitions point to the complicated gas composition, with a CO_2 predominance and some addition of CH_4 , H_2S and N_2 (Wołkowicz, 2015, 2018). The phase transitions were difficult and time-consuming in observations, especially with trace amounts of the components. That is why the Raman spectra analysis was used for confirmation of the microthermometric diagnosis obtained by means of the heating-freezing stage.

In the Raman spectrum, the predominance of CO_2 in the studied gas-rich inclusions was stated with some admixture of H_2S (peak of 2607 cm^{-1} , Fig. 3E), CH_4 (peak of 2914 cm^{-1}) and N_2 (Burke, 2001; Hester *et al.*, 2007). In case of the ni-

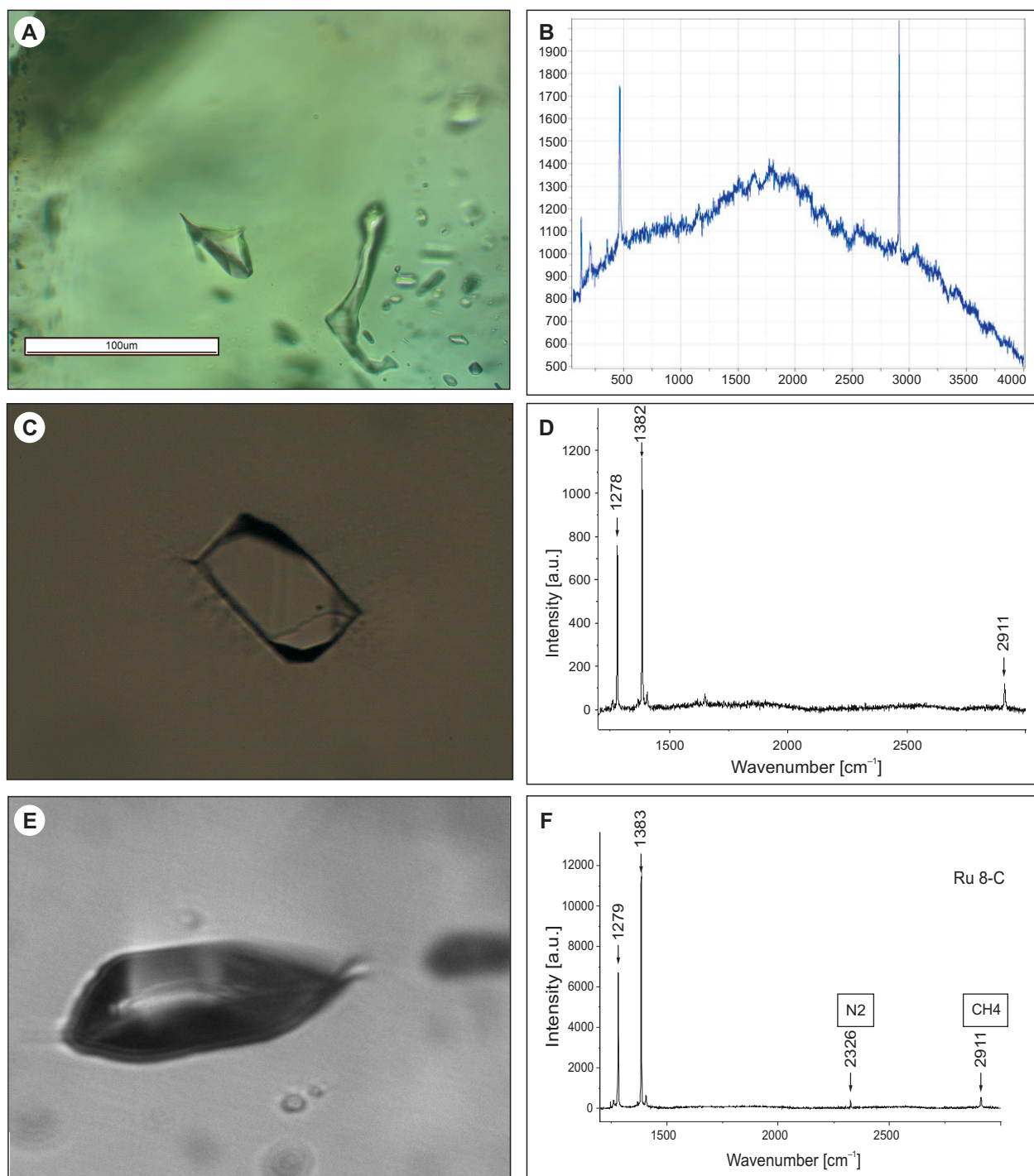


Fig. 2. One phase not fluorescing fluid inclusions in quartz (Marmarosh Diamonds – MD) and their Raman spectra

A – one phase, not fluorescing inclusions. Wołosate 12 sample (Poland); **B** – the Raman spectrum with some noise due to the slight fluorescence of a surrounding hydrocarbon film. The methane and quartz peaks are visible despite the noise. Wołosate 12 sample (Poland). LabRAM, Bańska Bystrzyca; **C** – one phase, flat inclusion with evident explosion features. The length of inclusion is 20 micrometers. Sample NV4 (Nizhni Vorota, Ukraine); **D** – the Raman spectrum identification of the peaks – 2911 for methane, 1278 and 1381 for quartz. Same sample as in fig. C. LabRAM Bańska Bystrzyca; **E** – huge fluid inclusion, not fluorescing. Sample Ru 8/07 (Jablonki region, Poland). The width of the inclusion is about 15 μm ; **F** – the Raman spectrum of the inclusion from E. The inclusion content is: methane and nitrogen. Sample Ru 8/07. Raman spectrometer, HORIBA Jobin Yvon, GFZ Potsdam

Jednofazowe niefluoryzujące inkluzje fluidalne w kwarcu (diamenty marmaroskie – MD) i ich widma Ramana

A – inkluzje jednofazowe niewykazujące fluorescencji. Próbką Wołosate 12 (Polska); **B** – widmo Ramana z niewielkim zakłóceniem (“hałas”) spowodowanym węglowodorowym filmem otaczającym ścianki inkluzji. Niezależnie od zakłóceń – piki metanu i kwarcu są dobrze widoczne. Próbką Wołosate 12 (Polska). LabRAM, Bańska Bystrzyca; **C** – jednofazowa, płaska inkluzja z widocznymi śladami eksplozji. Długość inkluzji – 20 μm . Próbką NV4 (Nizhni Vorota, Ukraina); **D** – identyfikacja pików widma Ramana – 2911 dla metanu, 1278 oraz 1381 dla kwarcu. Próbką jak na fig. C. LabRAM Bańska Bystrzyca; **E** – olbrzymia inkluzja fluidalna, niewykazująca fluorescencji. Próbką Ru 8/07 (rejon Jablonki, Polska). Szerokość inkluzji ok. 15 μm ; **F** – spektrum Ramana inkluzji z fig. E. Skład inkluzji: metan i azot. Próbką Ru 8/07. Spectrometer Raman, HORIBA Jobin Yvon, GFZ Poczdam

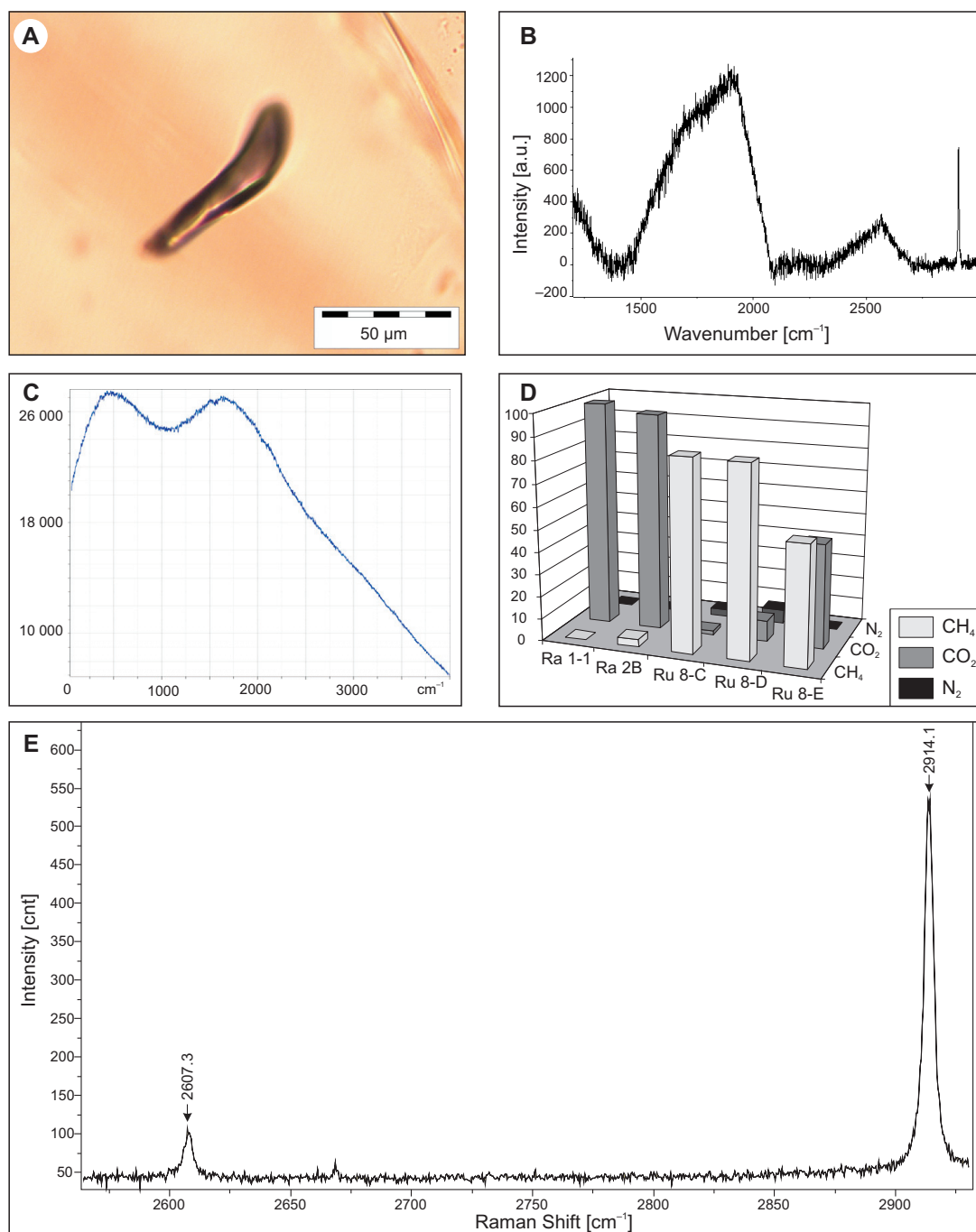


Fig. 3. Inclusions and the Raman spectra

A – one phase, not fluorescing inclusion. Ra-1 sample (Poland). The composition of the inclusion is: CO_2 – 80%, CH_4 – 20%; **B** – The Raman spectrum with a lot of noise due to the fluorescence that prevents a clear spectrum creation. PRIS-91 sample (Slovakia). LabRAM, Banská Bystrica; **C** – no Raman spectrum because of the fluorescence; **D** – further step of the Raman spectra identified in Horiba, GFZ Potsdam (Presentation of the gas phases content. After Jarmołowicz-Szulc *et al.*, 2012). A distinct diversity of composition is seen. Samples Ra 1-1 and Ra 2B contain predominantly CO_2 in contrary to the samples Ru 8-C and Ru 8-D – with a huge methane percentage with some carbon dioxide. Another sample contains almost equal proportions of CH_4 and CO_2 with a nitrogen admixture; **E** – fragment of fluid spectrum in gas-filled inclusion. WW-1 sample. Values of the peaks document a presence of H_2S (2607.3 cm^{-1}) and methane (2914.1 cm^{-1}) according to calculations done by Réca Káldos, Eotvos University (oral information)

Inkluzje i widma Ramana

A – jednofazowa inkluzja, niewykazująca fluorescencji. Próbkę Ra-1 (Polska). Skład inkluzji jest: CO_2 – 80%, CH_4 – 20%; **B** – widmo Raman z silnym “hałasem” związanym z fluorescencją, co uniemożliwia uzyskanie wyraźnego spectrum. Próbkę PRIS-91 (Słowacja). LabRAM, Bańska Bystrzyca; **C** – brak widma związany z fluorescencją; **D** – dalszy krok w badaniach widma Ramana zidentyfikowanego przy pomocy Horiba, GFZ Poczdam. (Prezentacja zawartości faz gazowych wg Jarmołowicz-Szulc *et al.*, 2012). Widoczne jest duże zróżnicowanie składu. Próbki Ra 1-1 i Ra 2B zawierają głównie CO_2 w przeciwieństwie do Ru 8-C i Ru 8-D – o dużej zawartości metanu i niewielkim procencie dwutlenku węgla. Inna próbka zawiera prawie równe ilości CH_4 i CO_2 oraz małą domieszkę azotu; **E** – fragment widma inkluzji wypełnionej gazem. Próbkę WW-1. Wartości pików dokumentują H_2S ($2607,3 \text{ cm}^{-1}$) i metan ($2914,1 \text{ cm}^{-1}$) zgodnie z przeliczeniami dokonanymi przez Réca Káldos, Eotvos University (informacja ustna)

trogen the double peak presence was observed – one origins from the gas in the inclusion, the second – from nitrogen of air origin. Peaks pointing to the solid phase presence, but the quartz, are not seen in the spectrum. The brine composition was determined basing on the cryometric analysis. The gas composition obtained by use of the Raman method was similar to that gained from the microthermometric studies. The methods used are, therefore, compatible.

CONCLUDING REMARKS

The Raman analysis of fluid inclusions permits to qualitatively detect or identify gaseous and liquid phases, as well as enclosed or enclosing minerals. As it is shown in the paper, in some cases, the quantitative analyses are possible (e.g., relative mole % in gas mixtures), and solute concentration in aqueous fluids (Mernagh, Wilde, 1989; Bakker, 2004). Major advantages of Raman spectroscopy are the minimal sample preparation, and the excellent volume resolution: fluid inclusions as small as the laser spot size (1–2 μm) can be precisely located and analyzed within double-sided polished thin sections. In addition, as the Raman is a non-destructive technique, there is no need to decrepitate fluid inclusions to gain the composition.

Fluorescence, that covers the Raman spectrum (as it was the case in the examples presented), represents the most significant disadvantage during analysis. Therefore, the risk of fluorescence must be always considered when selecting fluid samples to analyze as it was in the case of some inclusions in the Marmarosh diamonds (those filled in with higher hydrocarbons). Another significant disadvantage seems to be the absence of adequate libraries of reference spectra. That inconvenience has been partly remedied by the compilation because of a small spectral library dedicated to fluid inclusion research, presented by Frezzotti *et al.* (2012).

Raman spectroscopy has been used to successfully analyze fluid inclusions with an increasing number of publications through the years. No other technique can analyze liquid, gas and solid constituents. That is why it is so important to incorporate this exclusive method aiming at the analysis of geological fluids.

Acknowledgements. The reviewers – Leszek Krzemiński and Bożena Gołębiewska are cordially thanked for their detailed reviews and correction suggestions that helped to improve the manuscript.

REFERENCES

- BAKKER R.J., 2003 – Package *FLUIDS* 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem. Geol.*, **194**: 3–23.
- BAKKER R.J., 2004 – Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the system H_2O , H_2O - NaCl and H_2O - MgCl_2 at low temperatures: application to fluid inclusion research. *Can. Mineral.*, **42**: 1283–1314.
- BAKKER R.J., BROWN P.E., 2003 – Computer modelling in fluid inclusion research. In: Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation (eds. I. Samson *et al.*). *Miner. Assoc. Can. Short Course*, **32**: 175–212.
- BARANOWSKI Z., HAYDUKIEWICZ A., KRYZA R., LORENC S., MUSZYŃSKI A., URBANEK Z., 1987 – Rozwój struktury wschodniej części Gór Kaczawskich na podstawie dotychczasowego rozpoznania stratygrafii, warunków sedymentacji i wulkanizmu. *Przewodnik 58. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego w Wałbrzychu*: 61–73. Inst. Geol. Uniw. Wroc., Kraków.
- BEREZOWSKA B., BEREZOWSKI Z., 1979 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Sudetów 1:25 000, arkusz Wądroże Wielkie. Inst. Geol., Warszawa.
- BURKE E.A.J., 2001 – Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, **55**: 139–158.
- BURRUSS R.C., 2003 – Raman Spectroscopy of fluid inclusions. In: Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation (eds. I. Samson *et al.*). *Miner. Assoc. Can. Short Course*, **32**: 279–289.
- CZYŻOWA T., MAJEROWICZ A., 1965 – Preliminary data on quartz deposit at Taczalin near Legnica [in Polish]. *Prz. Geol.*, **13**, 4: 151–155.
- DELHAYE M., DHAMELINCOURT P., 1975 – Raman microprobe and microscope with laser excitation. *J. Raman Spectrosc.*, **3**: 33–43.
- DHAMELINCOURT P., BENY J.M., DUBESSY J., POTY B., 1979 – Analyse d'inclusions fluides a la microsonde MOLE a effet Raman. *Bull. Minéral.*, **102**: 600–610.
- DUBESSY J., AUDEOUD D., WILKINS R., KOSZTOLANYI C., 1982 – The use of the Raman microprobe in the determination of electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol.*, **37**: 137–150.
- FREZZOTTI M.L., TECCE F., CASAGLIA A., 2012 – Raman spectroscopy for fluid inclusion analyses. *J. Geochem. Explor.*, **112**: 1–20.
- GRIFFITH W.P., 1974 – Raman spectroscopy of minerals. In: The infrared spectra of minerals (ed. V.C. Farmer). *Miner. Soc. Monogr.*, **4**: 119–135.
- HESTER K.C., DUNK R.M., WHITE S.N., BREWER P.G., PELTZER E.T., SLOAN E.D., 2007 – Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**: 2947–2959.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2018 – Wyniki zaawansowanych badań w obrębie „trójkąta” polsko-ukraińsko-słowackiego a nowe pytania i odpowiedzi. In: XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna GEOPETROL 2018, Zakopane–Kościelisko, 17–20.09.2018: 613–617.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2019 – A fluorescence contribution to the recognition of fluids in the Carpathian outcrops. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **474**: 7–22.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L., 2011 – Analiza geochemiczna i korelacje genetyczne bituminów i skał typu czarnych łupków w jednostkach tektonicznych Karpat Zewnętrznych w południowo-wschodniej Polsce i na obszarze przyległym. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **444**: 73–98.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KARWOWSKI Ł., MARYNOWSKI L., 2012 – Fluid circulation and formation of minerals and bitumens in the sedimentary rocks of the Outer Carpathians – based on studies on the quartz-calcite-organic matter association. *Mar. Pet. Geol.*, **32**: 138–158.
- McMILLAN P.F., 1985 – Vibrational spectroscopy in the mineral sciences. In: Microscopic to Macroscopic (eds. S.W. Kieffer *et al.*). *Mineral. Soc. Amer.*, **14**: 9–63.

- McMILLAN P.F., 1989 – Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **17**: 255–283.
- MERNAGH T.P., WILDE A.R., 1989 – The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 765–771.
- WOŁKOWICZ K., 2015 – Warunki powstania mineralizacji kwarcowej w granitognejsach Wądroża Wielkiego na podstawie badań inkluzji fluidalnych [rozpr. doktor.]. National Geological Archives PGI-NRI, Warsaw.
- WOŁKOWICZ K., 2016 – Petrographic varieties of quartz rock from the Wądroże Wielkie area (Fore-Sudetic Block) in new outcrops [in Polish]. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **466**: 343–360.
- WOŁKOWICZ K., 2019 – Origin of gold-bearing quartz from Wądroże Wielkie (Fore-Sudetic Block) based on results of fluid inclusion analysis. *Geol. Quart.* [in progress].

STRESZCZENIE

Metodą Ramana badano skład fluidów w inkluzjach zamkniętych w kwarcu w dwóch różnych lokalizacjach w Polsce – w Karpatach i bloku przedsudeckim (fig. 1).

Zbadano inkluzje fluidalne w tzw. diamentach marmarowskich – szczególnie odmianie karpackiego kwarcu o pokroju słupowym i bi-piramidalnym zakończeniu kryształów (fig. 2, 3A–D). Wrostki te były zdecydowanie jednofazowe (fig. 2A, C), często miały charakterystyczny kształt, naśladujący pokrój kryształu kwarcu, w którym się znajdowały. Analizę widma Ramana przeprowadzono, rejestrując spectra w zakresie od 37 do 4000 cm^{-1} (DXB). Wyraźny pik na wykresie odpowiadający wartości 2950 cm^{-1} wskazuje na metan jako wypełnienie inkluzji (fig. 2B). Badania przeprowadzono także na dużych inkluzjach dwufazowych (20 μm) przy pomocy spektrometru LabRAM HR w Poczdamie (fig. 2E, F). Inkluzje miały charakter dwufazowy – z wielkim pęcherzem gazowym. Faza gazowa składa się z mieszaniny CO_2 (piki 1279 i 1383 cm^{-1}), CH_4 (2911 cm^{-1}), N_2 (2326 cm^{-1}), zamkniętych w fazie ciekłej (3200–3700 cm^{-1}). Inne inkluzje w kwarcu z okolic Jabłonki – Rabe (tzn. głównej strefy melanżu tektonicznego w Bieszczadach) wykazują obecność CH_4 (2914 cm^{-1}), CO_2 (1285 i 1388 cm^{-1}) oraz N_2 (2331 cm^{-1}) w różnych proporcjach (por. też: Jarmołowicz-Szulc *et al.*, 2012). W inkluzjach gazowych całkowicie niewykazujących fluorescencji stwierdzono też skład: CO_2 – 80%, CH_4 – 20% (fig. 3A, diagram – fig. 3D). W wyniku badań widma Ramana ogółem uzyskano szczegółowe dane co do składu fazy gazowej w inkluzjach w kwarcu w Karpatach. Wrostki te zawierają lekkie węglowodory – metan z domieszkami. Natomiast ciężkie węglowodory (ropa) – wykazują fluorescencję, co na ogół uniemożliwia uzyskanie miarodajnego widma Ramana (fig. 3C).

Inny typ inkluzji fluidalnych – trójfazowych – zbadano w kwarcu, tworzącym nagromadzenia żyłowe w skałach krystalicznych Wądroża Wielkiego i metamorficznych ska-

łach otaczających. Obszar badań znajduje się na Dolnym Śląsku, w obrębie bloku przedsudeckiego i, jednocześnie, kompleksu kaczawskiego.

Badania przeprowadzono na spektrometrze Ramana HORIBA JobinYvon LabRAM HR UV-VIS-NIR (o wysokiej rozdzielczości konfokalnej) w ramach szkolenia przeprowadzonego przez prof. Csaba Szabo w laboratorium Instytutu Geografii i Nauk o Ziemi (ELTE) na Uniwersytecie w Budapeszcie (Eotvos University Budapest).

W kryształach kwarcu o skomplikowanym, wielofazowym rozwoju występuje zróżnicowany zespół inkluzji fluidalnych (fig. 1B). Skład wrostków określono za pomocą badań mikrotermometrycznych. Na ogół wypełnia je solanka, miejscami występuje też zróżnicowana domieszka gazu. Temperatury przemian fazowych zmierzone podczas grzania inkluzji zamrożonych do -196°C wskazywały na skomplikowany skład gazu, z dominacją CO_2 i domieszką CH_4 , H_2S i N_2 . Analizę ramanowską przeprowadzono celem potwierdzenia składu fluidu stwierdzonego badaniami mikrotermometrycznymi.

Metodą Ramana w składzie gazu w badanych inkluzjach stwierdzono dominację CO_2 , zawierającego zróżnicowane domieszki H_2S , CH_4 i N_2 (fig. 3E). Nie stwierdzono obecności innej fazy stałej niż kwarc. Nie badano też składu solanki, ponieważ był on określony na podstawie wyników analizy kriometrycznej.

Skład fluidu otrzymany metodą Ramana był zbliżony z wynikami badań mikrotermometrycznych, co tym samym potwierdza prawidłowość metodyki zastosowanej do badania inkluzji fluidalnych w kwarcu z Wądroża Wielkiego.

Podsumowując, można stwierdzić, że metoda badań widma Ramana jest komplementarna do badań mikrotermometrycznych. Można ją stosować alternatywnie lub badaniami ramanowskimi zastąpić część pracochłonnych oznaczeń na stoliku zamrażająco-grzewczym.

