

Badania ramanowskie i mikrotermometria inkluzji a możliwości metodyczne i interpretacyjne

Tomasz Toboła¹, Katarzyna Jarmołowicz-Szulc²



T. Toboła



K. Jarmołowicz-Szulc

Raman studies and microthermometry of inclusions vs methodology and interpretation possibilities. *Prz. Geol.*, 71: 235–244; doi: 10.7306/2023.21

Abstract. Based on the hitherto existing problems on understanding and interpretation of fluid inclusion microthermometric results and the relatively uncomplicated access to the Raman microspectrometry, both methods have been explained and applied to several samples from the Carpathians and to one sample from a borehole in central Poland (Katarzynin 2). The results of both types of analytical methods are different temperature values of T_h – homogenization temperature, T_e – eutectic temperature, T_m – ice melting temperature, and the coalification of organic matter (MO). They are interpreted together, which gives a wide range of discussion possibilities significant from the geological point of view.

Keywords: Raman spectra, inclusion microthermometry, organic matter, fluid inclusions

Na przestrzeni ostatnich kilku dziesięcioleci z różnym powodzeniem prowadzone są skomplikowane i trudne badania inkluzji fluidalnych (Roedder, 1984). Wyniki badań obejmują różne minerały pochodzące ze skał o różnym charakterze, genezie i zróżnicowanej historii geologicznej. Wynikiem przeprowadzanych pomiarów mikrotermometrycznych inkluzji w zakresach dodatnich i ujemnych temperatur są często trzy wartości temperaturowe – temperatura homogenizacji T_h , temperatura topnienia lodu T_m i temperatura eutektiku T_e . O ile definicja tych wartości jest prosta (patrz: Roedder, 1984 *op cit.*), to zrozumienie i interpretacja uzyskanych wyników pomiarowych bywa różna. Dotyczy to zwłaszcza temperatur homogenizacji.

Często zdziwienie budzą różne wartości temperatur homogenizacji zarówno ujemne, jak i dodatnie podane w jednej tabeli wynikowej dla tego samego minerału (tab. 1). Zdarza się też, że w tym samym kryształku obserwuje się inkluzje dwufazowe, których homogenizacja zachodzi w niskiej temperaturze do 30°C (np. Botor i in., 2017), podczas gdy wszelkie przesłanki związane z tworzeniem minerałów goszczących wskazują na środowisko dużo wyższych temperatur. Mając na uwadze problemy ze zrozumieniem i interpretacją wyników badań inkluzji fluidalnych oraz zalety i stosunkową dostępność analizy widma Ramana zarówno w odniesieniu do minerałów, jak i wrostków fluidalnych i stałych (tu: materia organiczna), autorzy posta-

Tab. 1. Wyniki pomiarów temperaturowych pierwotnych inkluzji fluidalnych w kalcytynie i Fe-dolomicie/ankerycie (wg Kozłowskiej i in., 2021, zmienione)

Table 1. Results of microthermometric measurements of primary fluid inclusions in calcite and Fe-dolomite/ankerite (after Kozłowska et al., 2021, modified)

Otwór wiertniczy, głębokość Borehole, depth [m]	Minerał Mineral	Mikrotermometria Microthermometry			Diagnoza fluidu Fluid type	Próbka (2023) Sample
		T_h [°C]	T_e [°C]	T_m/T_c [°C]		
Katarzynin 2 2510,60	kalcyt calcite	–92,6 156,0–163,0	–21,0	–2,6	CH ₄ solanka I brine I	Ra1
Katarzynin 2 2588,45	kalcyt calcite	–96,6 23,2 233,0	–44,3 do –38,0	9,9 do –6,5/+2,2	CH ₄ CO ₂ solanka II Brine II	Ra2
Katarzynin 2 2638,60	Fe-dolomit/ ankeryt Fe-dolomite/ ankerite	–101,0 113,0		–5,8	CH ₄ solanka III brine III	Ra3

Objaśnienia: T_h – temperatura homogenizacji, T_e – temperatura eutektiku, T_m – temperatura topnienia ostatniego kryształka lodu, T_c – temperatura klatratu.

Explanations: T_h – homogenization temperature, T_e – eutectic temperature, T_m – ice melting temperature, T_c – clathrate temperature.

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tomasz.tobola@agh.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-6513-729X.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; kjar@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0000-0001-7927-1820.

nowili dokonać szczegółowego przybliżenia metodycznego badań inkluzji i analizy widma Ramana i po raz kolejny przeprowadzić wspólne, kompatybilne analizy (por. Jarmołowicz-Szulc, Tobała, 2021).

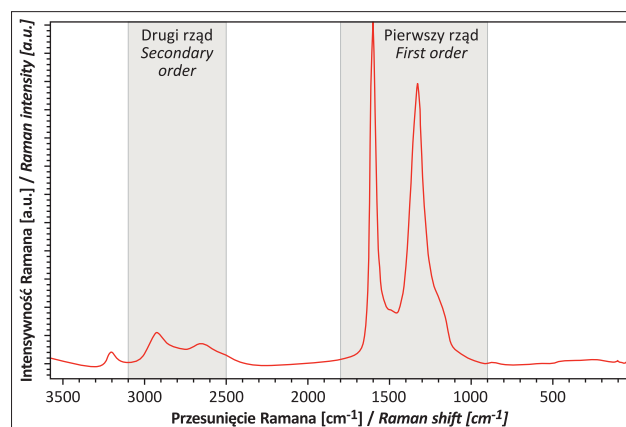
RAMAN – PODSTAWY ZASTOSOWAŃ W NAUKACH GEOLOGICZNYCH

Na początku XX w., kiedy fizyk hinduski C.V. Raman oraz dwóch fizyków radzieckich G.D. Landsberg i L.I. Mandelstam (Kęcki, 1992), doświadczalnie odkryli zjawisko rozpraszania światła, przewidzianego przez fizyków teoretyków, powstał nowy rodzaj spektroskopii zwany spektroskopią ramanowską. W późniejszym okresie był on wykorzystywany przez chemików jako metoda komplementarna do metody absorpcyjnej. Rozwój technologii laserowej i mikroskopii optycznej znacznie upowszechnił jej zakres zastosowania, szczególnie ze względu na możliwość dokonywania analizy praktycznie w punkcie. Znalazła ona zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, w tym w mineralogii i petrografii do łatwej i nieniszczącej identyfikacji minerałów głównych i tkwiących w nich drobnych inkluzji stałych. Szczególnie duże znaczenie analiza ramanowska ma dla badań inkluzji fluidalnych. Pozwala ona w sposób jakościowy określić obecność gazów, takich jak CO₂, CO, SO₂, N₂, H₂S, CH₄, i innych węglowodorów gazowych i ciekłych oraz zidentyfikować minerały potomne (Burke, 2001).

Niestety metoda ta nie pozwala na bezpośrednie określenie zasolenia inkluzji (tu zdecydowanie bezkonkurencyjna jest analiza mikrotermometryczna inkluzji), ze względu na to, że rozpraszanie ramanowskie odbywa się na drganiach wewnętrznych cząsteczek, a nie na pojedynczych atomach czy jonach prostych. Jedyne drgania jonów złożonych jak np. SO₄²⁻ są widoczne w widmach ramanowskich. Ograniczenie to w pewnym stopniu zostało przezwyciężone poprzez analizę hydratów, czyli minerałów krystalizujących w inkluzjach w wyniku ich schładzania (Dubessy i in., 1992; Grishina i in., 1992; Burke, 2001). Analiza ta jest bardzo trudna szczególnie w przypadku złożonego składu chemicznego inkluzji, gdzie oprócz prostych jonów Na⁺ w znacznej ilości występują także jony K⁺, Mg⁺², Ca⁺² i inne. Wynika to z nakładania się poszczególnych pasm pochodzących od minerałów uwodnionych (Winter, Roberts, 1993).

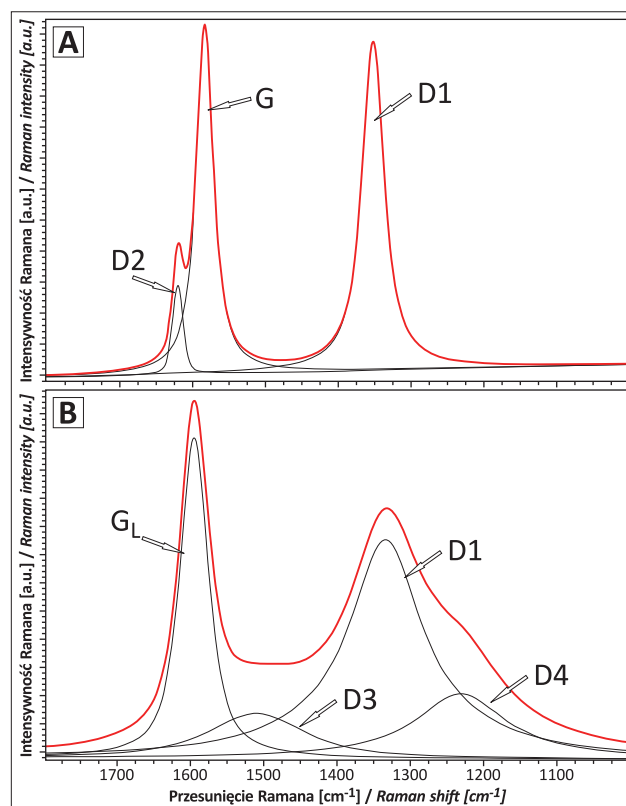
W ostatnich dwóch dekadach bardzo mocno rozwinęła się analiza ramanowska materii organicznej (MO). Znalazła ona zastosowanie w określaniu stopnia uwęglenia MO wynikającego z termicznych przeobrażeń podczas procesów diagenetycznych i metamorficznych (m.in. Tuinstra, Koenig, 1970; Pasteris, Wopenka, 1991; Beyssac i in., 2002, 2004; Rahl i in., 2005; Aoya i in., 2010; Kouketsu i in., 2014; Botor i in., 2017, 2020; Tobała, Botor, 2020). Metoda ta stała się alternatywą dla badań refleksyjności wityrnytu ze względu na łatwość i szybkość wykonania oznaczeń oraz możliwość wykonania analizy wewnątrz minerałów przezroczystych (inkluzji), a nie tylko na powierzchni przygotowanych preparatów. Generalnie widmo ramanowskie dobrze uwęglonej MO składa się z dwóch pasm, tj. pierwszego rzędu (1000–1800 cm⁻¹) i drugiego rzędu (2500–3100 cm⁻¹) (ryc. 1). Pasma pierwszego rzędu ma większą intensywność oraz charakteryzuje się większym zróżnicowaniem niż pasmo drugiego rzędu i z tego względu jest częściej analizowane.

Zastosowanie spektroskopii ramanowskiej MO jako geotermometru opiera się na rozkładzie widma ramanowskiego pierwszego rzędu. W jego obrębie wyróżnić można szereg pików, których pozycja, intensywność oraz szerokości połówkowe są uzależnione od stopnia uwęglenia MO. Dla MO uwęglonej w temperaturze powyżej 300°C widoczne są (ryc. 2A) trzy piki zwane G (~1585 cm⁻¹), D1 (~1350 cm⁻¹) i D2 (~1620 cm⁻¹) (m.in. Beyssac i in., 2002, 2004; Rahl i in., 2005; Aoya i in., 2010; Kouketsu i in., 2014). Pasma G jest na ogół wąskie i wysokie. Pochodzi ono od drgań E2g struktury grafitu (Tuinstra, Koenig,



Ryc. 1. Widmo ramanowskie MO o temperaturze uwęglenia 278°C (próbka Cz4, Botor i in., 2017)

Fig. 1. Raman spectrum of organic matter of coalification temperature of 278°C (sample Cz4, Botor et al., 2017)



Ryc. 2. Widma ramanowskie pierwszego rzędu dla MO: A – o wysokim stopniu uwęglenia (>350°C), B – o niskim stopniu uwęglenia (<350°C) (wg Tobały i in., 2016; Tobały, 2018)

Fig. 2. Raman spectra of organic matter: A – high maturity (>350°C), B – low maturity (<350°C) (after Tobała et al., 2016; Tobała, 2018)

1970). Pasma D1 i D2 są szersze, a ich pochodzenie wiąże się z defektami budowy wewnętrznej MO.

Materia organiczna uwęglona w temperaturze niższej niż 300°C ma bardziej zróżnicowany układ pików. Wraz ze zmniejszaniem się stopnia uwęglenia piki D2 i G stają się nierozróżnialne i przechodzą w jedno pasmo G_L (~1600 cm^{-1}). Pojawiają się natomiast nowe piki, takie jak D3 (~1510 cm^{-1}) i D4 (~1245 cm^{-1}), których brak w przypadku MO o wyższym stopniu uwęglenia (ryc. 2B) (Kouketsu i in., 2014).

Pierwsze wykorzystanie badań ramanowskich MO jako geotermometru przedstawili Beysac i in. (2002). Autorzy ci przeprowadzili korelację pomiędzy parametrami rozkładu widma ramanowskiego a temperaturami otrzymanymi z badań mineralogiczno-petrograficznych próbek pochodzących z rejonów o różnym stopniu zaangażowania metamorfizmu regionalnego (ale w temperaturach powyżej 330°C). W wyniku tej korelacji został określony współczynnik R2, na podstawie którego obliczane są temperatury przeobrażeń (Beysac i in., 2002).

INKLUZJE FLUIDALNE – PODSTAWY METODYCZNE

Inkluzje fluidalne są drobnymi porcjami cieczy lub/gazu (w tym pary wodnej), wypełniającymi mikroprześcierzenie w kryształach minerałów. Pierwsze obserwacje inkluzji fluidalnych przeprowadzono już w XVII w. dla kamieni szlachetnych, a w kolejnych wiekach stopniowo poszerzano je, uzupełniając o prymitywne pomiary termometryczne. Na ich podstawie próbowano wysnuć pierwsze wnioski interpretacyjne dla poszczególnych systemów geologicznych (Bakker, 1999). Największy rozkwit badań przypada na XX w., kiedy to w wyniku rozwoju technologicznego udoskonalono urządzenia do pomiarów temperatur pod mikroskopem, czyli analiz mikrotermometrycznych, oraz rozwinięto narzędzia interpretacyjne. Założenia metodyczne i podsumowanie wiedzy o znaczeniu inkluzji fluidalnych można znaleźć w wielu publikacjach (m.in. Roedder, 1984; Goldstein, Reynolds, 1994; Samson i in., 2003).

Podstawową czynnością przed przystąpieniem do badań mikrometrycznych jest określenie typu zespołów inkluzji fluidalnych (FIA). Istnieje wiele podziałów bazujących na różnych kryteriach, ale najpospolitszym i najprostszym jest podział genetyczny na inkluzje: pierwotne, wtórne i pseudowtórne. Za pierwotne FIA uznaje się te, które powstały w trakcie wzrostu minerału gospodarza w wyniku zarastania nierówności powierzchni wzrostu kryształu. Najczęściej tworzą one pasma mniej lub bardziej gęsto upakowanych inkluzji, rozprzestrzeniające się równoległe do powierzchni wzrostu kryształu. Są one zatem syngenetyczne, wskazujące na warunki ciśnienia, temperatury i składu chemicznego (PTX) krystalizacji minerałów. Przeciwnie wtórne FIA – powstają po uformowaniu się minerałów w wyniku zarastania powierzchni spękań powstałych na skutek kompaktacji lub działalności tektonicznej. Tworzą one linijne ciągi zaznaczające przebieg powierzchni spękań. Pseudowtórne FIA pod względem genetycznym są związane z inkluzjami pierwotnymi, ale pod względem rozprzestrzenienia są podobne do wtórnych FIA. Powstają one w wyniku zarastania powierzchni spękań powstałych jeszcze w trakcie wzrostu kryształów.

Kolejny krok badań inkluzji to określenie ich fazowości. Wrostki w minerałach (obserwowane w warunkach poko-

jowych) mogą występować w postaci jednej, dwóch, a niekiedy trzech (lub więcej) faz. Fazowość stanowi kolejną cechę diagnostyki wrostków.

Na etapie wstępnych prac kwalifikujących lub dyskwalifikujących badany materiał do oznaczeń mikrotermometrycznych i/lub badań ramanowskich niezbędna jest również diagnoza wzbudzenia inkluzji w zakresie ultrafioletu (Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jarmołowicz-Szulc i in., 2022). O ile, jak to już wspomniano we wstępie, interpretację asocjacji (zespołów) inkluzji można przeprowadzić na podstawie kryteriów Roeddera (1984) oraz propozycji Goldsteina i Reynoldsa (1994), to diagnostykę fluorescencji można oprzeć na różnych pracach (np. Jarmołowicz-Szulc, 2001, 2017; Nandakumar, Jayanthi, 2016). Wzbudzenie (fluorescencja) wypełnienia inkluzji fluidalnej stanowi wskazówkę węglowodorowego charakteru fluidu – obecności węglowodorów aromatycznych (ryc. 3).

Badania inkluzji fluidalnych są prowadzone w Polsce od lat, jednak z różnym powodzeniem. Obejmują minerały pochodzące ze skał o różnym charakterze i genezie. Wspomnieć tu można wiele prac Kozłowskiego, Karwowskiego, Jarmołowicz-Szulc i współautorów (patrz: bibliografia w: Jarmołowicz-Szulc, 2021; Jarmołowicz-Szulc i in., 2022).

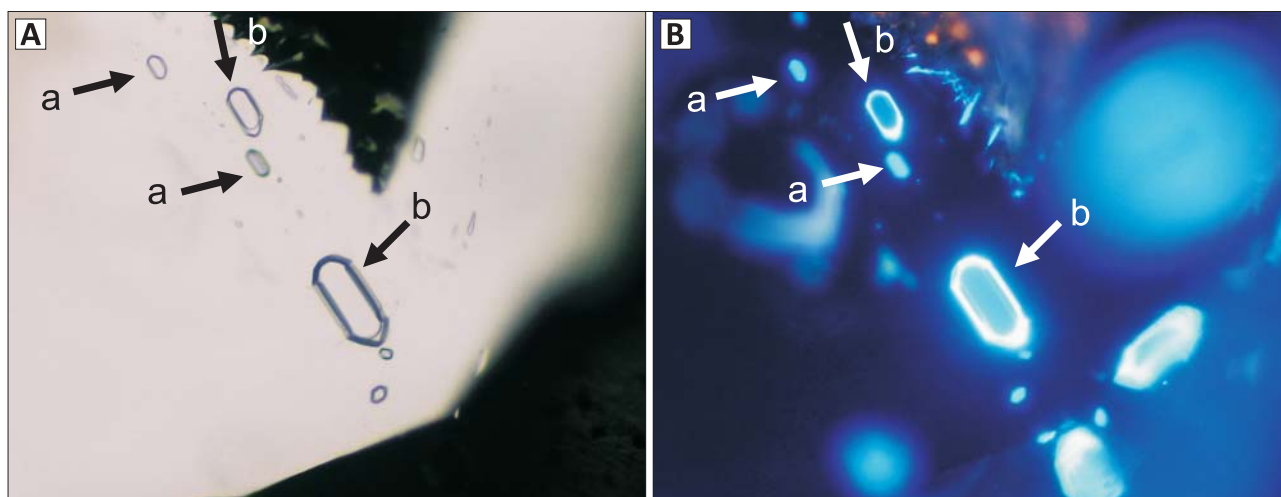
Metodyka przeprowadzonych prac

Analizę widma Ramana przeprowadzono na 7 próbkach skał z odsłoneń na powierzchni i z rdzenia otworu wiertniczego. Pomiary przeprowadzono z zastosowaniem aparatury Thermo Scientific TMDXR™ z laserem Nd-YAG (długość fali 532 nm). Szczegóły metodyczne pomiarów można znaleźć w pracy Toboły (2018). Moc lasera wynosiła 1–2 mW w przypadku materii organicznej, a 5 mW dla inkluzji stałych i fluidalnych (por. Jarmołowicz-Szulc, Toboła, 2021).

Badania przeprowadzono mikroskopowo zarówno w preparatach odkrytych, jak i w płytkach dwustronnie polerowanych. Do badań inkluzji (w tym mikrotermometrycznych) posłużono się mikroskopem polaryzacyjnym Nikon Eclipse, z zamontowanym na nim zestawem fluorescencyjnym Nikon (nadfiolet i światło niebieskie) oraz aparaturą zamrażająco-grzewczą firmy Linkam (prod. 2007).

Prace badawcze inkluzji fluidalnych zamkniętych w minerałach prowadzono wg przyjętego wcześniej, zmodyfikowanego schematu (Jarmołowicz-Szulc, 2001), obejmującego swym zakresem badania wstępne (mikroskopowa ocena materiału, selekcja próbek badawczych), charakterystykę petrograficzną inkluzji oraz badania temperaturowe (podgrzewanie do uzyskania homogenizacji, zamrażanie w zakresie do –196°C).

Obserwacje przeprowadzono mikroskopowo z użyciem przekazników elektronicznych, np. kamery Opta View wraz oprogramowaniem do rejestracji obrazu. Obraz mikroskopowy był przesyłany na monitor i zapisywany cyfrowo. Do przygotowania preparatów stosowano zweryfikowaną procedurę przygotowawczą na zimno (Goldstein, Reynolds, 1994). Interpretację asocjacji inkluzji oparto na kryteriach Roeddera (1984) i propozycji Goldsteina i Reynoldsa (1994). Obliczenia izochor prowadzono za pomocą programów komputerowych (Brown, 1989; Bakker, 2003; Bakker, Brown, 2003).



Ryc. 3. Fluorescencja i dywersyfikacja faz asocjacji inkluzji fluidalnych (FIA) w nadfiolecie. **A** – obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym, **B** – obraz w świetle odbitym, nadfiolet. Biało-niebieskie świecenie dwufazowych inkluzji zawierających ropę naftową i niebieskie – inkluzji jednofazowych. Oznaczenia a, b i strzałki wskazują odpowiednio inkluzje jednofazowe i dwufazowe. Długość największej inkluzji – 4 μm

Fig. 3. Fluorescence and phase differentiation of fluid inclusion associations (FIA) in ultraviolet. **A** – image in transmitted light, **B** – image in ultraviolet. White-bluish fluorescence of two-phase inclusions filled with oil, and blue fluorescence of one-phase inclusions. Letters a, b and arrows point to – mono- and two-phase inclusions, respectively. Length of the greatest inclusion – 4 μm

Tab. 2. Parametry widma Ramana dla nagromadzeń materii organicznej (wg Jarmołowicz-Szulc, Toboła, 2021)

Table 2. Raman spectrum parameters for organic matter accumulation (after Jarmołowicz-Szulc, Toboła, 2021)

Próbka Ra – parametry statystyczne Sample RA1 – statistic parameters	FWHM D4 [cm^{-1}]	FWHM D1 [cm^{-1}]	FWHM D3 [cm^{-1}]	FWHM G [cm^{-1}]	Temp. 1 [$^{\circ}\text{C}$]	Temp. 2 [$^{\circ}\text{C}$]
Ra1_01 \times 50	143,67	143,05	143,05	56,96	170,44	148,81
Ra1_02 \times 50	139,42	151,82	151,82	56,36	151,58	152,87
Ra1_03 \times 50	139,06	152,93	152,93	55,92	149,19	155,83
Ra1_04 \times 50	148,42	140,94	140,94	57,10	174,98	147,86
Ra1_05 \times 50	158,51	13,90	137,90	53,08	181,52	175,11
Średnia Average	146,35	145,90	145,90	55,62	164,32	157,92
Mediana Mediana	143,92	146,38	146,38	56,14	163,28	154,35
SD	9,19	7,60	7,60	1,76	16,34	11,93
CV [%]	6,28	5,21	5,21	3,16	9,94	7,55

WYNIKI PRZEPROWADZONYCH PRAC

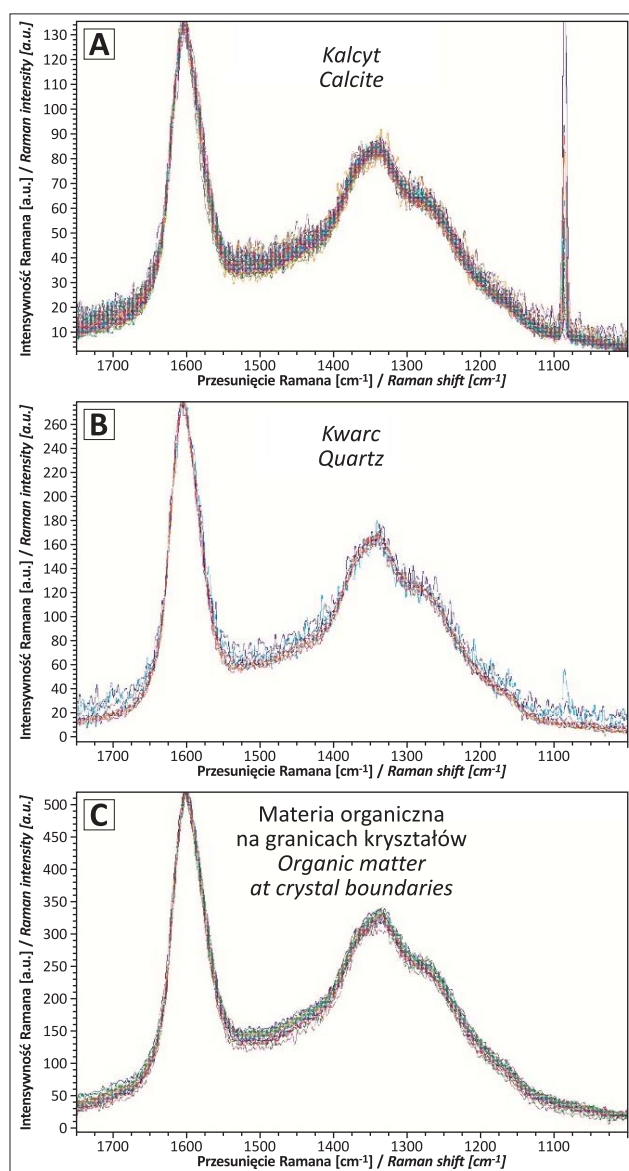
Ze względu na łatwość i szybkość wykonania oznaczeń ramanowskich oraz możliwość wykonania analizy wewnątrz minerałów przezroczystych (inkluzji), a nie tylko na powierzchni przygotowanych preparatów, podjęto prace badawcze dla próbek zawierających minerały z inkluzjami fluidalnymi w kwarcu i węglanach i/lub materią organiczną. Dotyczy to zarówno próbek z odsłonięć, jak i pochodzących z rdzenia. Badania ramanowskie i inkluzji fluidalnych objęły m.in. kilka próbek karpackich – z łuski Bystrego i strefy melanżu w okolicy Jabłonek. Poniżej prezentowane są wyniki zastosowania obu metod uzyskane dla przykładowych próbek z tego rejonu, nie zawsze zakończone pozytywnie. Szczegóły oznaczeń, podłoża geologiczne i dalsza analiza uzyskanych wyników zamieszczona są w innych pracach i opracowaniach archiwalnych (np. Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2011, 2021; Jarmołowicz-

-Szulc, Toboła, 2021; Jarmołowicz-Szulc i in., 2022). Przytoczono także materiał archiwalny z wierceń (Jarmołowicz-Szulc i in., 2022) oraz bardzo szeroki wachlarz interpretacyjny z rejonu sudeckiego (Botor i in., 2017).

Analiza widma Ramana

Próbki Ra1–Ra3. Przykładowe wartości parametrów widma Ramana nagromadzenia materii organicznej przedstawiono w tabeli 2. Wartości temperatur dojrzałości materii organicznej obliczone dla próbki mieszczą się granicach pomiędzy 154 $^{\circ}\text{C}$ a 163 $^{\circ}\text{C}$.

Próbka Ra4. Zawiera ona, poza minerałami przezroczystymi, bogatymi w drobne inkluzje fluidalne, skupienia ciemnej materii organicznej. Materia organiczna tworzy zwarte skupienia o grubości ok. 50 μm , występujące na granicach kryształów kalcytu (ryc. 4A) oraz drobne (rzędu kilkunastu μm) nagromadzenia w obrębie kryształów kwarcu i kalcytu. Widma ramanowskie zarówno dla mate-



Ryc. 4. Analiza widma Ramana. **A, B** – bituminy na granicy z kalcylem i kwarcem, **C** – materia organiczna na granicach kryształów kwarcu i kalcytu. Próbkę Ra4

Fig. 4. Raman spectrum analysis. **A, B** – bitumen at the boundary between calcite and quartz, **C** – organic matter at crystal boundary. Sample Ra4

rii organicznej występującej w kalcycie, kwarcu, jak i na granicach kryształów są bardzo jednorodne i podobne do siebie (ryc. 4B, C). Obliczone dla nich temperatury wynoszą ok. 175°C.

Próbka Ra 5 (PK4) (Iuska Bystrego). W jednej części próbki występuje brunatnawa masa, którą stanowi mieszanina cynobru, hematytu, lepidokrokitu z niewielkim udziałem pirytu (ryc. 5A). Miejscami pojawiają się większe (do ~20 µm) kryształy cynobru (ryc. 5A, pkt 2). Drugą część stanowi piaskowiec o spoiwie dolomitycznym (ryc. 5B), w obrębie którego występują liczne skupienia i smugi substancji organicznej. Widma ramanowskie materii organicznej są bardzo zróżnicowane (ryc. 5C). Część z nich ma bardzo „rozmyte” piki GL i D3, bez widocznego siodła pomiędzy nimi (pik D1), co oznacza bardzo słabe uwęglenie (prawdopodobnie bituminy powstałe w wyniku odparowania lekkich węglowodorów). Większość ma słabo

zaznaczające się siodło i wyraźniejsze piki GL i D3, jednak ze względu na ich kształt dokonanie rozkładów było niemożliwe. Widma dla najlepiej uwęglonej OM zostały przedstawione na rycinie 5C. Wykonane dla nich rozkłady wykazały średnią temperaturę uwęglenia 148,8°C (PK4.1). Rozkład widm ramanowskich wskazuje, że migracji podlegały różne węglowodory, o różnym stopniu przeobrażeń termicznych, pochodzące prawdopodobnie z różnych źródeł ich generacji.

Próbka Ra6 (QV) (Iuska Bystrego). Próbkę reprezentuje kwarc z inkluzjami fluidalnymi o rozmiarach od kilku µm do ok. 30 µm. Inkluzje wykazują zmienne proporcje fazowe. Nie powiodła się próba zdiagnozowania obecności piku metanu w tej próbce, chociaż niekiedy inkluzje mają duży rozmiar. Jak przedstawiono na rycinie 6 – widoczne są tylko piki kwarcu.

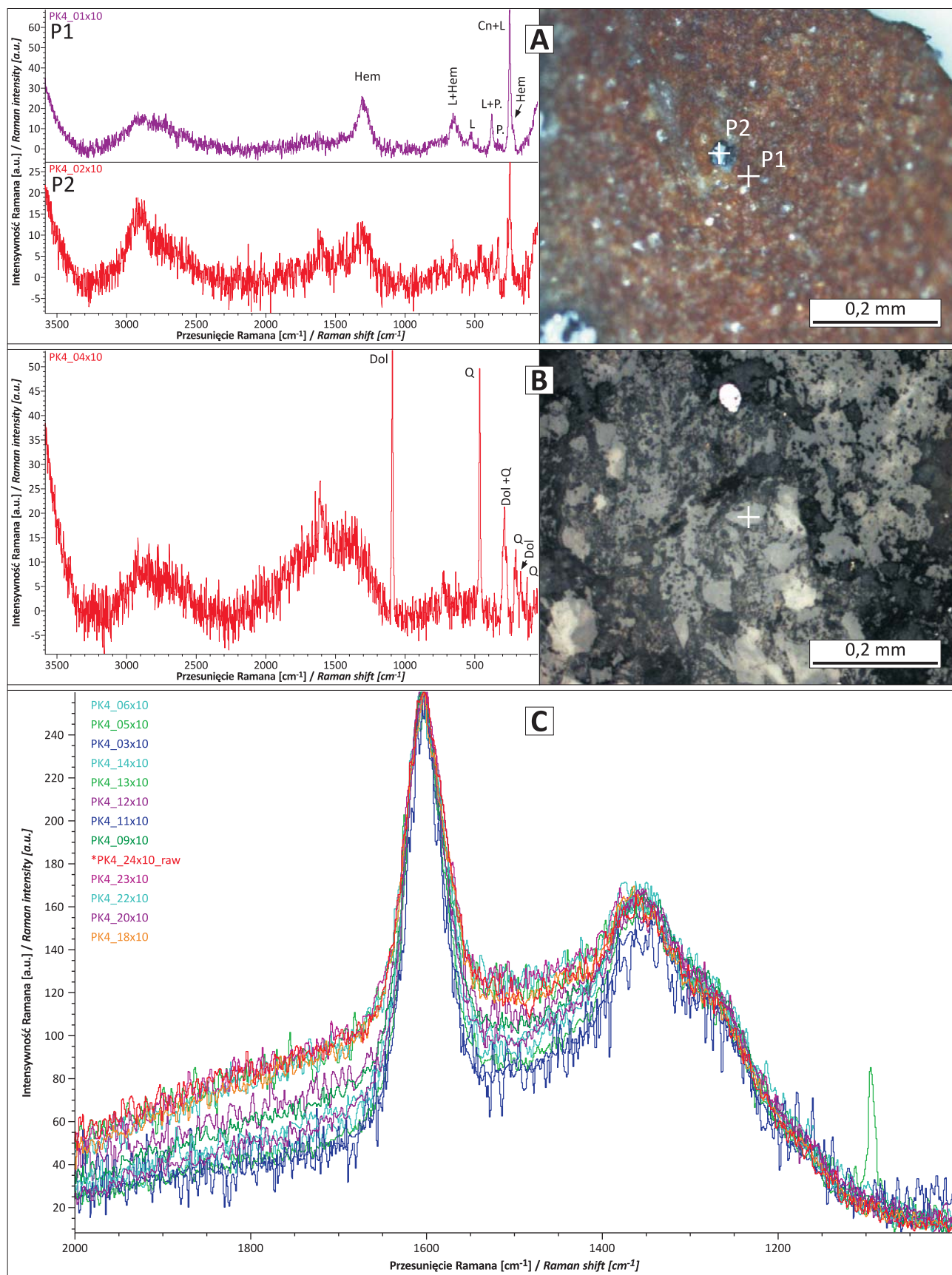
Próbka Ra7. W próbce MO występuje w formie skupień o rozmiarach rzędu kilkunastu µm rozmieszczonych głównie na granicach ziarn (ryc. 7). Jej widma ramanowskie wykazują zróżnicowanie, co odzwierciedla się w obliczeniach temperatur przeobrażeń. Otrzymane temperatury wahają się w granicach 149,4–196,6°C. Materii organicznej bardzo często towarzyszy piryt.

Analiza inkluzji fluidalnych

Analiza inkluzji fluidalnych w próbkach objętych badaniami metodycznymi była trudna, uciążliwa i skomplikowana. Przeprowadzono ją dla minerałów typu kwarc (w tym „diamenty marmaroskie”) i węglanów (kalcyt, dolomit). Trudności wiążą się przede wszystkim z wielkością inkluzji, co w wielu wypadkach nie pozwala na prawidłową diagnozę już na etapie fazowości (jednofazowe czy dwufazowe?). Z kolei niewielka częstość liczebności inkluzji w minerałach utrudnia diagnozę skupień/asocjacji tych wrostków (FIA) i może wpływać na miarodajność wyników. Poniżej podana jest w skrócie charakterystyka wybranych próbek badanych pod kątem analizy widma Ramana.

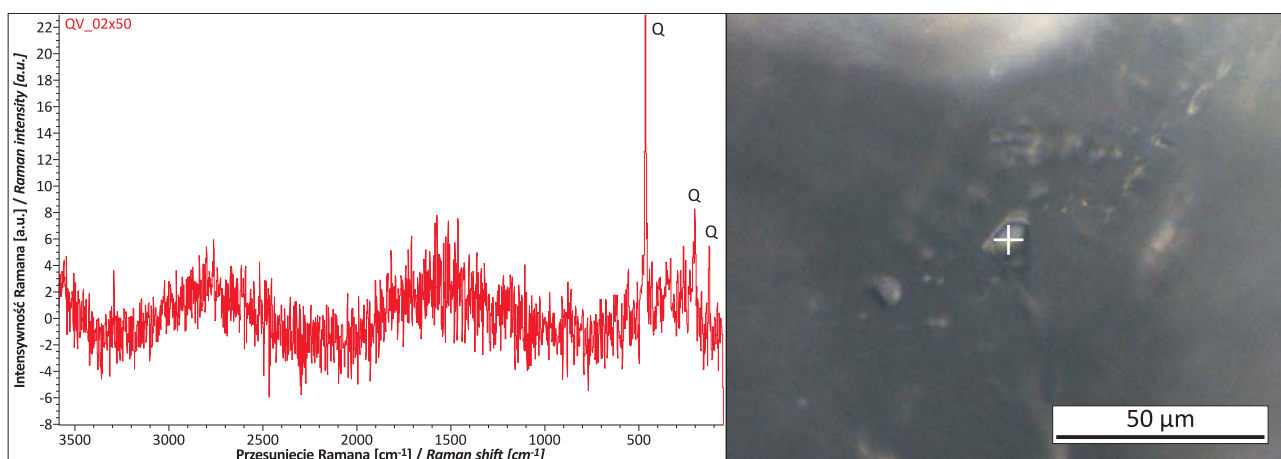
W próbkach (**Ra1–Ra3**) w otworze Katarzynin 2 stwierdzono występowanie inkluzji jednofazowych. Duża ilość inkluzji jednofazowych w zróżnicowanym położeniu wewnątrz kryształów występuje w Fe-dolomicie/ankerycie w próbce z głębokości 2638,6 m (patrz tab. 1). Tworzą one linie, występują w ukierunkowanych grupach o dużej liczebności lub bezładnie. W niektórych przypadkach zaobserwowano pozorną dwufazowość związaną ze współistnieniem dwóch faz typu L1+L2. Inkluzje tworzą wyraźne asocjacje (FIA), które zauważalnie wyodrębniają się od tła. Często ich forma jest bliska owalnej lub owalna. Nie wykazują fluorescencji lub mają kolor *dull blue*. Inkluzje jednofazowe homogenizują w temperaturach ujemnych, jak np. dla Ra1 $T_h = -96^\circ\text{C}$, podczas gdy dla FIA inkluzji dwufazowych solankowych, zawierających domieszkę gazu, zmierzono: $T_h = 156,6^\circ\text{C}$, $T_e = -33^\circ\text{C}$ i $T_m = -2,6^\circ\text{C}$ (tab. 1).

Próbka **Ra4** pochodzi ze strefy melanzu tektonicznego w okolicy Jabłonek w Bieszczadach (Jankowski, Jarmolowicz-Szulc, 2009). Występuje w niej kwarc, kalcyt i materia organiczna. Badania niewielkich niefluorujących dwufazowych inkluzji fluidalnych w kwarcu wykazały wartości temperatur homogenizacji w zakresie 158–184°C.

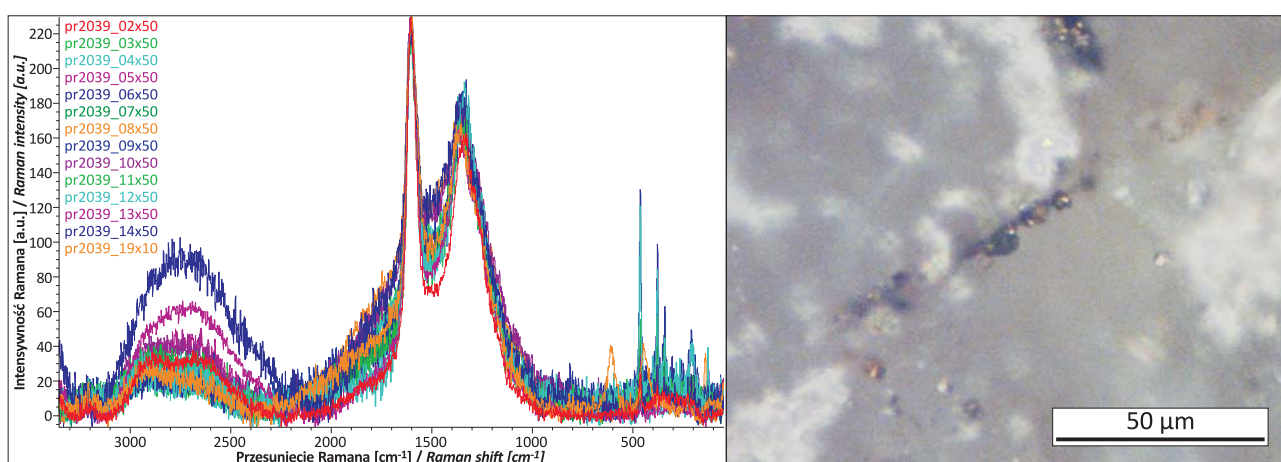


Ryc. 5. A – zdjęcie w świetle odbitym (DF) i widmo ramanowskie brunatnej części próbki PK4 (Hem – hematyt, L – lepidokrokit, Cn – cynober, P – piryt); **B** – widmo ramanowskie i zdjęcie w świetle odbitym (BF) drugiej części (piaszczystej); **C** – zestawienie widm ramanowskich w zakresie 1000–2000 cm⁻¹ materii organicznej, dla której wykonano rozkłady wg procedury Kouketsu i in. (2014)

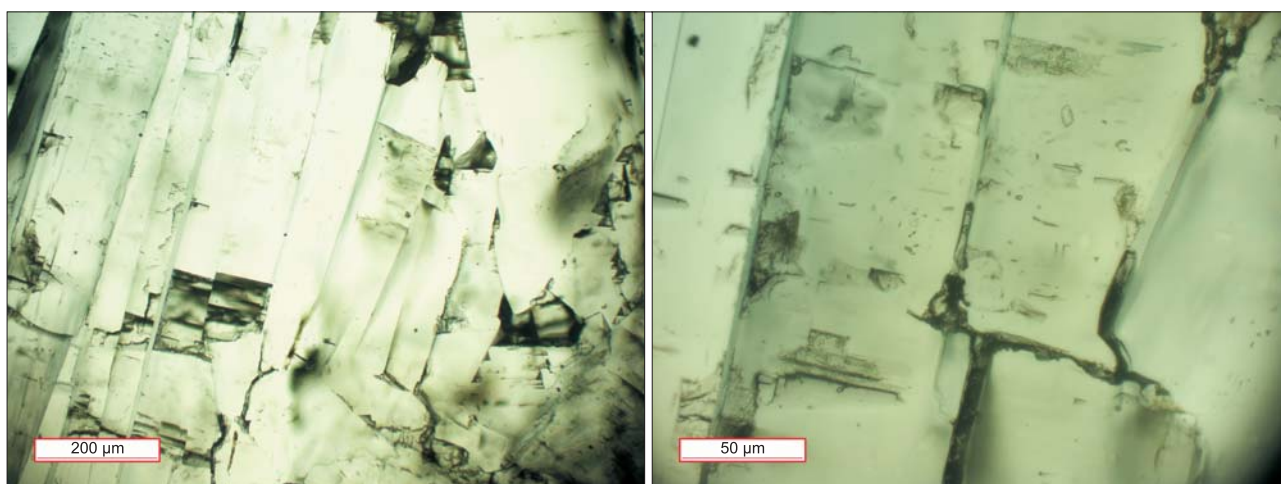
Fig. 5. A – image in reflected light (DF) and the Raman spectrum of brown part of sample PK4 (Hem – hematite, L – lepidocrocite, Cn – cinnabar, P – pyrite); **B** – Raman spectrum and the image in reflected light (BF) of the second (sandy) part; **C** – Raman spectra of organic matter in the range of 1000–2000 cm⁻¹ recalculated acc. to Kouketsu et al. (2014)



Ryc. 6. Widmo ramanowskie i zdjęcie w świetle odbitym (DF) próbki QV. Q – piki pochodzące od kwarcu
Fig. 6. The Raman spectrum and the image in reflected light (DF) of sample QV. Q – quartz peaks



Ryc. 7. Zdjęcie w świetle odbitym (DF) skupienia materii organicznej oraz zestawienia widm ramanowskich dla materii organicznej w próbce Ra7
Fig. 7. Image of organic matter in reflected light (DF) and the Raman spectra in sample Ra7



Ryc. 8. Inkluzje fluidalne w węglanie żyłowym w próbce Ra7
Fig. 8. Fluid inclusions in vein carbonate in sample Ra7

Próbka **Ra5** jest bardzo zróżnicowana pod względem składu petrograficznego. Jej fragment stanowi czerwono-brunatna nierozróżnialna mikroskopowo masa mineralna (ryc. 5A). W drugiej części występują ciemne skupienia i zrosty kwarcu z czerwonym minerałem – realgarem. Jasne kryształy kwarcu zawierają dwufazowe inkluzje fluidalne,

zbyt małe jednakże, by móc przeprowadzić oznaczenia mikrotermometryczne (Jarmołowicz-Szulc i in., 2022).

Próbka **Ra7** to fragment żyłki węglanowej tnącej ciemną skałę osadową występującą na głębokości powyżej 2000 m. W węglanach zaobserwowano inkluzje fluidalne występujące wewnątrz kryształów lub w zablźnieniach

Tab. 3. Wyniki badań mikrotermometrycznych inkluzji fluidalnych w węglanie i ich interpretacja w oparciu o program FLINCOR (Brown, 1989)**Table 3.** Results of microthermometric measurements of FI in the carbonate and their interpretation based on the FLINCOR program (Brown, 1989)

Próbka Sample	T_e [°C]	T_m [°C]	T_h [°C]	Zasolenie fluidu [% wag. ekw. NaCl] Salinity [NaCl weight % eq.]	Punkt krytyczny, objętość molowa Critical point, mole volume	Gęstość fluidu Fluid density [g/cm ³]
Ra1.1.	-33,0	-6,5	120,1	9,844	464,60 19,32	1,001
Ra1.1.	-35,0	-3,0	126,1	4,857	419,00 19,25	0,969

Objaśnienia: T_e – temperatura eutektyku; T_m – temperatura topnienia ostatniego kryształka lodu; T_h – temperatura homogenizacji.
 Explanations: T_e – eutectic temperature; T_m – ice melting temperature; T_h – homogenization temperature.

spekań w asocjacji z innymi nierozpoznawalnymi wzrostkami i pustkami. Inkluzje fluidalne są nieliczne, często małe i słabo widoczne (ryc. 8).

Oznaczenia temperatur dla dwóch inkluzji i ich przeliczenia dla analogicznej próbki (Ra1.1) przedstawia tabela 3. Zmierzone wartości temperaturowe dla nielicznych inkluzji w tym węglanie wskazują ogółem, że temperatury homogenizacji kształtują się w zakresie od ok. 110 do 128°C, a nawet 134°C. Małe wzrostki mają kształt geometryczny, duże są porożrywane. Tym samym wartości temperatur homogenizacji charakteryzujące inkluzje wtórne mogą być niemiernodajne.

MOŻLIWOŚCI INTERPRETACYJNE

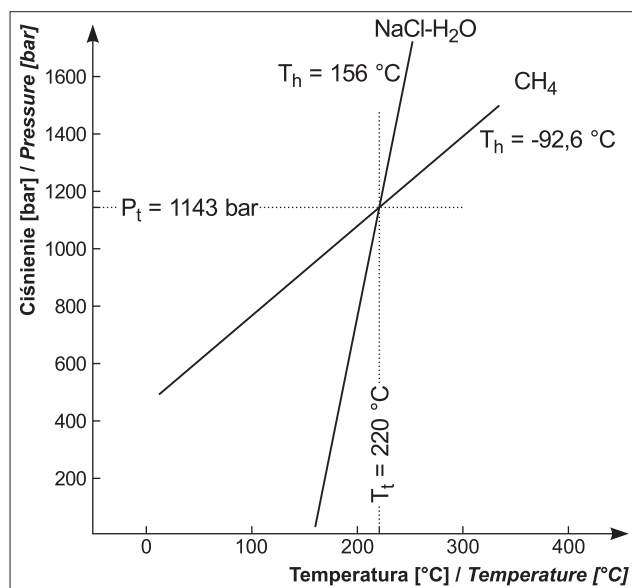
Zastosowanie obu metod o tak różnych podstawach fizycznych dostarcza znacznie więcej informacji niż zastosowanie każdej z nich oddzielnie. Stwarza to zdecydowanie większe możliwości interpretacji warunków środowiska geologicznego aniżeli na podstawie danych uzyskanych tylko jedną metodą.

Przy obecności dwóch rodzajów fluidów zamkniętych w mineralu (jak to ma miejsce w próbkach Ra1–Ra3) –

metanu i solanki, zakładając ich wspólne uwięzienie w kryształach, można stosując metodę przecinających się izochor (Kaliuzhnyi, 1982; Kaliuzhnyi, Sachno, 1998), szacować warunki P-T tego uwięzienia, podobnie, jak to ma miejsce w pracy Kozłowskiej i in. (2021) – ryc. 9. Prowadzi ona do uzyskania pojedynczych wartości wspólnego zamknięcia obu fluidów w kryształach (w tym wypadku ciśnienia $P_t = 1143$ bar i $T_t = 220$ °C – próbka Ra1). Natomiast zakres temperatur homogenizacji wynosi 156–163°C. Temperatury uwęglania uzyskane dla współwystępującej materii organicznej są porównywalnej wartości w stosunku do oznaczenia T_h dla inkluzji solankowej (154–163°C). Pozwala to domniemywać, że uzyskane wyniki są jak najbardziej miarodajne.

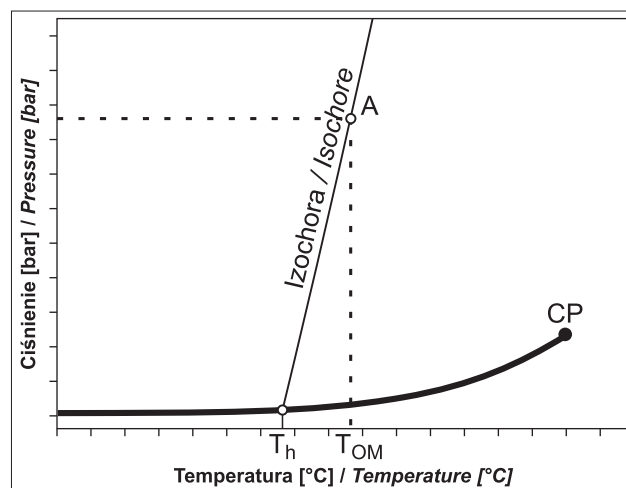
Wartości temperaturowe uzyskane obiema metodami w przypadku próbki Ra4 są również zbliżone. Zakres temperatur homogenizacji mieści się w zakresie od 158°C do 180°C, stopień uwęglania jest szacowany na 175°C. Mając te informacje, można dalej prowadzić interpretację, tak jak to zaprezentowano na rycinie 10.

Dość szczególnym przypadkiem sensowności potencjalnego zastosowania obu omawianych rodzajów badań jest próbka Ra7. Jej kontekst geologiczny predystynował



Ryc. 9. Przykład estymacji ciśnienia i temperatury uwięzienia solanki i metanu przy założeniu ich wspólnego uwięzienia. Próbka Ra1 (wg Kozłowskiej i in., 2021)

Fig. 9. An example of P-T trapping conditions provided co-trapping of methane and brine. Sample Ra1 (after Kozłowska et al., 2021)



Ryc. 10. Schematyczny diagram określania ciśnienia z pomiarów temperatury uwęglania MO i mikrotermometrycznych (T_h – temperatura homogenizacji, T_{OM} – temperatura uwęglania MO, CP – punkt krytyczny roztworu)

Fig. 10. Schematic diagram of pressure determination based on temperatures of organic matter coalification and microthermometric measurements (T_h – homogenization temperature, T_{OM} – temperatures of organic matter coalification, CP – critical point for fluid)

ten fragment żyłki węglanowej do badań inkluzji fluidalnych, które niestety się nie powiodły z uwagi na małą wielkość inkluzji i ich niewielką liczebność. Natomiast analiza widm Ramana (choć bardzo zróżnicowanych) i adekwatne przeliczenia MO dają wynik przeobrażeń w zakresie 149,9–194,0°C, co wobec braku danych z inkluzji fluidalnych może stanowić w tym wypadku punkt wyjścia do dalszych porównań w obrębie skał dostępnych tylko wierceniem i interpretacji geologicznej.

Uzyskanie temperatur homogenizacji inkluzji metanowych jest bardzo pracochłonne. Pomiarów trzeba wykonywać pod mikroskopem w głębokim zamrożeniu do temperatury ciekłego azotu, podczas gdy inkluzje są często niewielkie i trudno jest w ich wnętrzu obserwować zmiany zachodzące w trakcie analizy. Pomocną tutaj staje się analiza widma Ramana. Na podstawie badań ramanowskich MO w powiązaniu z badaniami mikrotermometrycznymi można bowiem ustalić temperatury i wyznaczyć ciśnienie. Idąc dalej w interpretacji, można tym samym określić głębokości pograżenia osadów (jak np. Botor i in., 2017). Idea ta polega na wyznaczeniu temperatury uwęglania MO, którą uznaje się za maksymalną temperaturę podgrzania środowiska skalnego, i porównanie jej z temperaturami homogenizacji inkluzji otrzymanymi z pomiarów mikrotermometrycznych (ryc. 10). Temperatura homogenizacji inkluzji określa całkowitą objętość molową (gęstość) cieczy w inkluzji, dla której można wyznaczyć przebieg izochory (Roedder, 1984; Brown, 1989; Goldstein, Reynolds, 1994; Bakker, 1999, 2003; Bakker, Brown 2003; Diamond, 2003). Jej nachylenie jest także uzależnione od zawartości elektrolitów, co wpływa na dalsze obliczenia (Bodnar, Vityk, 1994; Bodnar, 2003). Na rycinie 10 została schematycznie przedstawiona procedura wyznaczania przybliżonego ciśnienia powstawania skał. Temperatura homogenizacji określa położenie izochory, a zasolenie jej nachylenie. Temperatura uwęglania MO, stanowiąca temperaturę zamknięcia inkluzji, odcina na izochorze punkt „A”, odpowiadający ciśnieniu zamknięcia inkluzji (ryc. 10). Znając wartość ciśnienia, można obliczyć głębokość pograżenia osadów, przyjmując średnie ciśnienie litostratigraficzne osadów nadkładu.

Należy jednak pamiętać, że metoda ta, podobnie jak metoda dwóch różnych fluidów, posiada pewne niedogodności/niejasności. Wynikają one z założenia, że w przypadku dwóch fluidów oba są syngenetyczne i reprezentują to samo środowisko, a w przypadku wykorzystania MO, jako wskaźnika maksymalnej temperatury, inkluzje uległy zamknięciu dokładnie w momencie maksymalnego podgrzania skał. Do pewnego stopnia założenia te są prawdziwe, gdyż okres maksymalnego podgrzania skał w czasie geologicznym jest okresem długotrwałym, w trakcie którego na ogół dochodzi do pełnej aktywności fluidów. Dotyczy to zarówno aktywności regionalnej (głębokość pograżenia osadów), jak i działalności magmowej i hydrotermalnej.

Przykład cytowany powyżej i ilustracja wyników zaprezentowana na rycinie 10 stanowią najszerszą prezentację spectrum możliwości interpretacyjnych wspólnie dla obu metod.

Dodatkowo można jeszcze nadmienić, że analiza widma Ramana w innych badanych do tej pory próbkach pozwoliła na zdiagnozowanie minerałów nie stwierdzonych wcześniej w trakcie badań petrograficznych (jak np.

cynober w próbce PK-4 z łuski Bystrego - Ra5), co stanowi kolejną przesłankę równoległego prowadzenia badań obema metodami.

PODSUMOWANIE

Omówione w pracy metody analityczne – badań ramanowskich i inkluzji fluidalnych zawartych w minerałach – mają duże możliwości i zastosowanie w naukach geologicznych. W zakresie swej stosowności każda z nich wnosi wiele informacji dotyczących relacji temperaturowych w minerałach, dojrzałości materii organicznej w skałach, możliwych przeobrażeń itp. Wzajemnie metody te się uzupełniają, są komplementarne, a planowe zastosowanie ich w tych samym materiale (próbkach geologicznych) stwarza szerokie możliwości interpretacyjne od uściślenia i rozważań temperaturowych poprzez ocenę charakteru fluidów po szacowanie głębokości pograżenia skał.

Autorzy składają serdeczne podziękowania recenzentom: dr. hab. P. Suchowi i dr. hab. A. Kozłowskiej, za wnikliwe uwagi i dotyczące sugestie poprawy manuskryptu.

LITERATURA

- AOYA M., KOUKETSU Y., ENDO S., SHIMIZU H., MIZUKAMI T., NAKAMURA D., WALLIS S. 2010 – Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *J. Metamorph. Geol.*, 28: 895–914.
- BAKKER R.J. 1999 – Optimal Interpretation of Microthermometrical Data from Fluid Inclusions: Thermodynamic Modelling and Computer Programming. Habilitation thesis, Heidelberg University, Geological-Palaeontological Institute: 1–54.
- BAKKER R.J. 2003 – Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chemical Geol.*, 194: 3–23.
- BAKKER R.J., BROWN P.E. 2003 – Computer modeling in fluid inclusion research. [W:] Samson I., Anderson A. & Marshall D. (red.), *Fluid inclusions: analysis and interpretation. Short Course. Mineralog. Assoc. Can.*, 32: 185–203.
- BROWN P.E. 1989 – Flincor: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Amer. Mineralog.*, 74: 1390–1393.
- BEYSSAC O., GOFFÉ B., CHOPIN C., ROUZAUD J.N. 2002 – Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.*, 20: 859–871.
- BEYSSAC O., BOLLINGER L., AVOUAC J.P., GOFFÉ B. 2004 – Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225: 233–241.
- BODNAR R.J. 2003 – Interpretation of data from aqueous-electrolyte fluid inclusions. [W:] Samson I., Anderson A., Marshall D. (red.), *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser.*, 32: 81–100.
- BODNAR R.J., VITYK M.O. 1994 – Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. [W:] De Vivo B., Frezzotti M.L. (red.), *Fluid Inclusions in Minerals, Methods and Applications. Pub. by Virginia Tech., Blacksburg, VA*, 117–130.
- BOTOR D., TOBOŁA T., JELONEK I. 2017 – Thermal History of the Lower Carboniferous Culm Basin In The Nizký Jeseník Mts. (NE Bohemian Massif, Czech Republic and Poland). *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 87 (1): 13–40.
- BOTOR D., TOBOŁA T., WALICZEK M. 2020 – Thermal history of the Carboniferous strata in the northern part of the Intra-Sudetic Basin (SW Poland): A combined Raman spectroscopy and organic petrography study. *Acta Geol. Pol.*, 70 (3): 363–396.
- BURKE E.A.J. 2001 – Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55: 139–158.
- DIAMOND L.W. 2003 – Systematic of H₂O inclusions. [W:] Samson I., Anderson A., Marshall D. (red.), *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser.*, 32: 55–79.
- DUBESSY J., BOIRON M.CH., MOISSETTE A., MONNIN CH., SRETENSKAYA N. 1992 – Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. *Euro. J. Mineralog.*, 4 (5): 885–894.

- DUDOK I.V., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 – Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the Marmarosh diamonds) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. *Geol. Quart.*, 44 (5): 415–423.
- GOLDSTEIN R.H., REYNOLDS T.J. 1994 – Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course* 31, Tulsa.
- GRISHINA S., DUBESSY J., KONTOROVICH A., PIRONON J. 1992 – Inclusions in salt beds resulting from thermal metamorphism by dolerite sills (eastern Siberia, Russia). *Euro. J. Mineralog.*, 4: 1187–1202.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2009 – Particular tectonic zones 9th melange zones as potential and significant paths for fluid migration and mineral formation. *Mineralog. Rev.*, 59: 42–55.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2001 – Badania inkluzji fluidalnych w spoiwie kwarcowym piaskowców kambru środkowego na obszarze Bloku Łeby w Morzu Bałtyckim: implikacje diagenetyczne, izotopowe i geochemiczne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 399.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2017 – Wybrane elementy badań petrologicznych w dolomicie głównym złoża BMB. *Prz. Geol.*, 67 (6): 361–364.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2021 – Application of fluid inclusions to petroleum basin – a case study from Poland. *Minerals*, 11, 500; <https://doi.org/10.3390/min1105500>
- 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., JANKOWSKI L. 2021 – Interpretation of mineralization in the Western Carpathians (Polish Segment) – a tectonic melange approach. *Minerals*, 11, 1171; <https://doi.org/10.3390/min11111171>
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., TOBOŁA T. 2021 – Badania mikrotermometryczne i ramanowskie inkluzji w minerałach w rejonie Rabego (Karpaty) – praktyka eksperymentalna. *Prz. Geol.*, 69 (3): 161–163.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KLECZYŃSKI P., KOZŁOWSKI A., GAŚIENICA A. 2022 – Badania mineralizacji w strefach tektonicznych w Karpatach pod kątem genezy minerałów i krążenia fluidów. Opracowanie archiwalne. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- KALIUZHNYJ V.A. 1982 – The principles of studies of the mineral-forming fluids. *Kiev, Nauk. Dumka*.
- KALIUZHNYJ V.A., SACHNO B.E. 1998 – Prospects for prognostics of the useful materials on the base of typomorphic features of the hydrocarbon and carbon dioxide fluid inclusions. *Geochimia i Geologia Goriuchykh Kopalyn*, 3: 133–147.
- KEŃCKI Z. 1992 – Podstawy spektroskopii molekularnej. Wyd. trzecie zmienione i poszerzone. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.
- KOUKETSU Y., MIZUKAMI T., MORI H., ENDO S., AOYA M., HARA H., NAKAMURA D., WALLIS S. 2014 – A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc.*, 23: 33–50.
- KOZŁOWSKA A., JARMOŁOWICZ-SZULC K., KUBERSKA M., WOŁKOWICZ K. 2021 – Formation of Diagenetic Minerals in the Carboniferous Rock Complex from the Fore-Sudetic Monocline (SW Poland): Fluid Inclusion, Isotopic and Raman Constraints. *Minerals*, 11, 976; <https://doi.org/10.3390/Min11090976>
- NANDAKUMAR V., JAYANTHI J.L. 2016 – Hydrocarbon fluid inclusions, API gravity of oil, signature fluorescence emissions and emission ratios – an example from Mumbai offshore, India. *Energy Fuels*, 30: 3776–3782.
- PASTERIS J.D., WOPENKA B. 1991 – Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canad. Mineralog.*, 29: 1–9.
- RAHL J.M., ANDERSON K.M., BRANDON M.T., FASSOULAS C. 2005 – Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 339–354.
- ROEDDER E. 1984 – Fluid inclusions. [W:] Ribbe P.H. (red.), *Reviews in Mineralogy. Short Course Notes. Mineralog. Soc. Amer.*, 12.
- SAMSON I., ANDERSON A., MARSHALL D. (red.) 2003 – Fluid Inclusions: Analysis and interpretation. *Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser.*, 32.
- TOBOŁA T. 2018 – Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 189: 381–392.
- TOBOŁA T., BOTOR D. 2020 – Raman Spectroscopy of Organic Matter and Rare Minerals in the Kłodawa Salt Dome (Central Poland) Cap-Rock and Triassic Cover – Indicators of Hydrothermal Solution Migration. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 231, 118121.
- TOBOŁA T., CYRAN K., KAMIŃSKI P. 2016 – Wstępna analiza ramanowska substancji organicznej w solach najstarszych Na1 z szybu SW-4 (LGOM). Preliminary Raman analysis of organic matter in the oldest salt Na1 from SW-4 shaft area (LGOM). *Prz. Solny*, 12: 83–91.
- TUINSTRAL F., KOENIG J.L. 1970 – Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 53: 1126–1130.
- WINTER C.J., ROBERTS S. 1993 – Laser Raman studies of low temperature hydrates produced in highly saline fluids. *Arch. Mineral.*, 49 (1): 246.

Praca wpłynęła do redakcji 5.04.2023 r.
Akceptowano do druku 24.04.2023 r.