

DETECTION DE CO₂, N₂ ET CH₄ DANS LES INCLUSIONS FLUIDES DE QUARTZ D'ARDENNE PAR MICROTHERMOMETRIE ET MICROSONDE A EFFET RAMAN¹

par

Anne DARIMONT² & Paul DHAMELINCOURT³

(3 figures et 1 tableau)

RESUME. - Dans le cadre d'une étude microthermométrique entreprise sur les inclusions fluides biphasées présentes dans les quartz filoniens d'Ardenne, et en raison des limites techniques de la platine réfrigérante (température minimale : - 100°C), il a été fait appel à la microsonde à effet Raman pour :

1. déterminer les constituants volatils susceptibles d'abaisser la température de fusion du CO₂ ;
2. vérifier la composition d'inclusions reconnues "aqueuses" par la microthermométrie.

Il s'est avéré que l'azote est responsable de l'abaissement du point de fusion du CO₂ et que le méthane n'apparaît que très rarement en quantité relativement négligeable.

De plus, la microsonde a permis de mettre en évidence des fractions molaires d'azote élevées (> 0.7) dans les inclusions "aqueuses".

Les 62 inclusions fluides analysées peuvent se classer en trois groupes :

- aqueuses (42)
- CO₂ > N₂ (11)
- N₂ > CO₂ (9).

ABSTRACT. - Optical and analytical studies were performed on liquid-gas bearing inclusions in veined quartz from Ardennes. Due to the technical limits of the freezing stage (minimal temperature : - 100°C), the Raman microprobe has been used to :

1. determine the volatile component responsible of the decreasing of the CO₂ melting temperature;
2. test the composition of fluid inclusions recognized as "aqueous" by microthermometry.

The decreasing of the CO₂ melting temperature is due to the presence of Nitrogen. CH₄ is rarely present in relatively negligible quantity.

More, the microprobe has permitted to detect Nitrogen with great mole ratio (> 0.7) into "aqueous" fluid inclusions.

The 62 analysed fluid inclusions are divided into three classes :

- aqueous (42)
- CO₂ > N₂ (11)
- N₂ > CO₂ (9).

1. - INTRODUCTION

Dans le cadre d'une recherche entreprise sur la définition des conditions thermobarométriques de dépôt des quartz d'Ardenne, des échantillons ont été prélevés dans la bordure Sud du Massif de Stavelot (Qzt I), dans l'Est du Synclinorium de Dinant (Qzt II), dans le massif du Serpont (Qzt III) et dans le massif de Rocroi (Qzt IV). (fig. 1).

Les inclusions fluides ont fait l'objet d'une étude microcryométrique de façon à définir la composition des fluides responsables du dépôt des quartz.

1. *Communication présentée le 6 novembre 1984, manuscrit reçu, après révision, le 9 janvier 1985.*
2. *Chercheur IRSIA - Laboratoire de Géologie Appliquée - 45, avenue des Tilleuls, B-4000 Liège, Belgique.*
3. *Laboratoire de Spectrochimie infra-rouge et Raman du CNRS - Université des Sciences et Techniques de Lille - F 59650 Villeneuve d'Ascq - Cedex, France.*

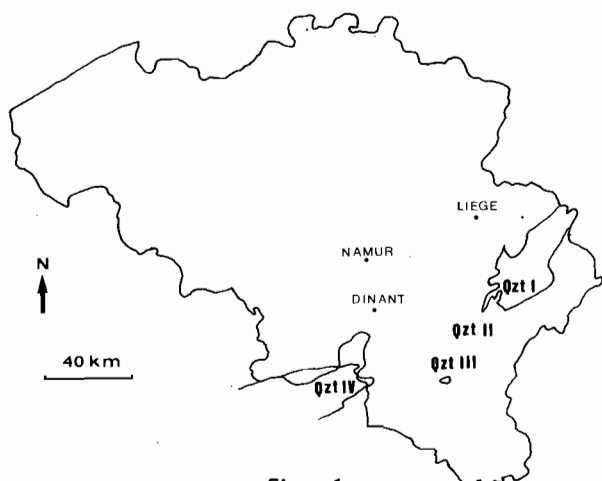


Figure 1
Localisation des Quartz I, II, III, IV analysés

62 inclusions fluides ont été choisies et soumises à la microsonde à effet Raman de façon :

1. à déterminer les constituants volatils accompagnant le CO_2 ;
2. à s'assurer de la pureté des inclusions reconnues comme aqueuses par la microcryométrie.

2. - DESCRIPTION DES INCLUSIONS

Le plus souvent d'une grande dimension inférieure à 10 micromètres, les inclusions fluides rencontrées dans les quartz d'Ardenne se composent à température ambiante de deux phases : l'une périphérique liquide, l'autre centrale gazeuse. La fraction volumique de la phase centrale estimée à partir des chartes visuelles (Roedder, 1972) varie de 0.1 à 0.9. Les inclusions peuvent présenter des contours géométriques ou irréguliers.

3. - METHODES

3.1. - MICROTHERMOMETRIE

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une platine réfrigérante et chauffante Leitz 350 montée sur un microscope Ortholux (-100°C à $+350^\circ\text{C}$), muni d'un objectif L32x, au Laboratoire de Géologie Appliquée de Liège.

L'étalonnage a été réalisé grâce à du CO_2 (inclusion fluide naturelle) et de l'eau distillée. La précision est de l'ordre du demi degré et voisine celle obtenue par lecture des températures au galvanomètre.

3.2. - ANALYSE A LA MICROSONDE A EFFET RAMAN

Il s'agit d'une analyse ponctuelle non-destructive (Delhaye & Dhamelincourt, 1975) qui permet de détecter entre autres les espèces moléculaires gazeuses simples du système C-O-H-N-S incluses dans une inclusion fluide (Dhamelincourt *et al.*, 1979). Les résultats ont

été obtenus au Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman de l'Université de Lille.

Une première série d'analyses a été réalisée à l'aide de la microsonde à effet Raman MOLE (Jobin-Yvon) munie d'un microscope Orthoplan Leitz et d'un détecteur monocanal (photomultiplicateur RCA 31034A refroidi à -20°C). La source est un laser à Argon ionisé (Lexel) émettant la raie 514.5 nm avec une puissance de 25 mW à l'échantillon lorsque l'objectif 160x est utilisé.

Pour la deuxième série de mesures on a utilisé un instrument beaucoup plus performant : le Microdil 28 (Dilor) à détection multicanale (barette de photodiodes Reticon, intensifiée et refroidie à -25°C) autorisant l'intégration des signaux faibles et leur accumulation. La source utilisée est un laser à Argon ionisé (Coherent Radiation) émettant la raie 514.5 nm avec une puissance de 50 mW à l'échantillon lorsque l'objectif 100x (microscope BHM Olympus) est en service.

4. - RESULTATS

4.1. - MICROTHERMOMETRIE

Au cours des essais microthermométriques, la plupart des inclusions fluides ont révélé leur affinité pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. D'autres sont caractérisées par la présence de CO_2 dont la température de fusion (-56.6°C pour le CO_2 pur) peut être abaissée jusqu'à -61°C . Cet abaissement conduit à suspecter la présence d'autres composés volatils tels que CH_4 et N_2 .

4.2. - MICROSONDE RAMAN

La première campagne entreprise sur des inclusions contenant du CO_2 a montré que l'azote était responsable de l'abaissement de la température de fusion du CO_2 solide et que le méthane était parfois présent en quantité relativement négligeable.

En raison des limites techniques de l'appareillage et de la présence d'azote dans les inclusions carboniques, la deuxième campagne a été consacrée à la vérification de la composition des inclusions définies comme aqueuses par microthermométrie; certaines d'entre elles contiennent de l'azote en grande proportion par rapport au CO_2 . Or, à partir d'une fraction molaire en azote $\text{N}_2/\text{N}_2 + \text{CO}_2 > 0.57$, les changements de phases révélateurs de la nature des constituants présents s'opèrent généralement à des températures largement inférieures à -100°C (Guilhaumou *et al.*, 1981).

Dans les inclusions contenant CO_2 , N_2 et parfois CH_4 , des spectres ont été enregistrés. Les nombres d'onde caractéristiques des constituants analysés sont les suivants : CO_2 1388 cm^{-1} ; N_2 2331 cm^{-1} ; CH_4 2184 cm^{-1} . La hauteur des pics relatifs aux différentes espèces détectées (H) et les sections efficaces (σ) permettent de calculer les rapports molaires :

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{N_2}} = \frac{H_{CO_2}}{1.21 H_{N_2}} \quad \text{et} \quad \frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}} = \frac{9 H_{CO_2}}{1.21 H_{CH_4}}$$

Les sections efficaces du CO₂, du N₂ et du CH₄ sont ici respectivement égales à 1.21, 1 et 9 (Schrotter & Klockner, 1979) pour une raie excitatrice de 514.5 nm.

Les fractions molaires en azote (N₂/N₂ + CO₂) et

en méthane (CH₄/CH₄ + CO₂) obtenues sont consignées au tableau 1.

A côté des inclusions aqueuses (42) deux types d'inclusions ont été rencontrés : CO₂ > N₂ (11) et N₂ > CO₂ (9). Les inclusions à phase vapeur plus riche en azote qu'en dioxyde de carbone sont généralement caractérisées par un faible remplissage gazeux.

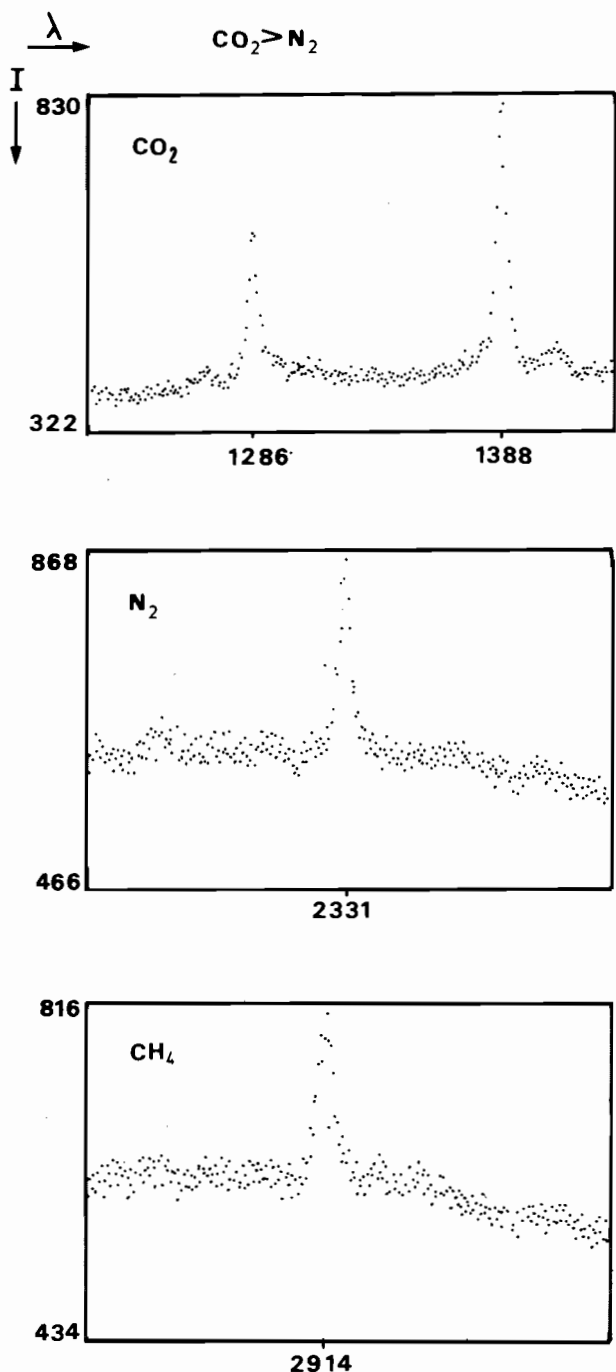


Figure 2

Spectre enregistrés dans la phase gazeuse d'une inclusion fluide avec CO₂ > N₂. En abscisse, nombres d'ondes en cm⁻¹; en ordonnée, l'intensité.

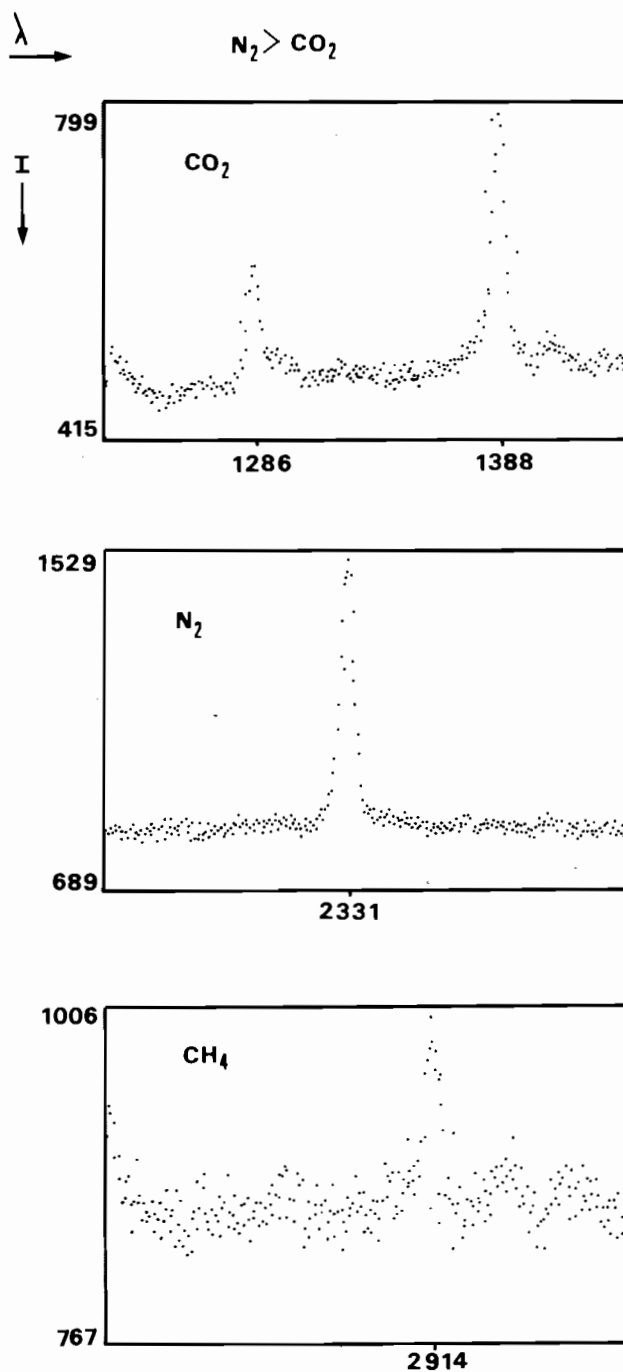


Figure 3

Spectres enregistrés dans la phase gazeuse d'une inclusion fluide avec N₂ > CO₂. Mêmes coordonnées que la figure 2.

Tableau 1. - Types d'inclusions et résultats

LOCALISATION DES QUARTZ	INCLUSION MORPHOLOGIE TAILLE G/L + G	$\frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{CO_2}}$	$\frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{CO_2}}$	NOMBRE DE MESURES
Qzt I	irrégulière 10 μ > 0.7	0.07 à 0.4	0 à 0.007	9
	géométrique 7 μ < 0.3	0.62 à 0.75	0	4
Qzt II	géométrique 40 μ < 0.2	0.73 à 0.83	0.05 à 0.13	4
Qzt III	géométrique 10 μ > 0.7	0.26 à 0.4	0.03 à 0.06	2
Qzt IV	géométrique 10 μ < 0.3	0.54	0	1

Les figures 2 et 3 illustrent les spectres obtenus après un temps d'intégration de 8 secondes et 20 accumulations sur l'instrument Microdil 28 pour des inclusions carbonno-azotiques des deux types.

5. - CONCLUSIONS

L'enquête entreprise à la microsonde à effet Raman a permis :

- de déceler les composants volatils responsables de l'abaissement de la température de fusion du CO₂ détecté par la microthermométrie, et d'en apprécier les rapports molaires (CO₂/N₂ et CO₂/CH₄);
- de confirmer la pureté d'inclusions aqueuses très petites (< 5 μ) et à faible remplissage gazeux (< 0.1);
- de détecter l'azote dans des inclusions supposées aqueuses après l'investigation microthermométrique, à l'aide du microspectromètre multicanal;

et permettra d'exploiter les données recueillies par la microthermométrie sachant dans quel système il convient de les interpréter (H₂O-NaCl et H₂O-NaCl-CO₂-N₂), et après élaboration des diagrammes de phases basés sur les données P-V-T-X du système CO₂-N₂.

REMERCIEMENTS

Anne Darimont apprécie la gentillesse et la patience de P. Dhameincourt. Elle tient à remercier également Messieurs G. Michel, M. Delhaye et F. Dimanche pour l'avoir introduite dans le domaine de la microsonde à effet Raman; ainsi que Monsieur J. Dubessy pour la correction du manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- DELHAYE, M. & DHAMELINCOURT, P., 1975. Raman Microprobe and microscope with laser excitation. *J. Raman Spectrosc.* 3, 33.
- DHAMELINCOURT, P., BENY, J.M., DUBESSY, J. & POTY, B. 1979. Analyses d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman. *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 102 : 600-610.
- GUILHAUMOU, N., DHAMELINCOURT, P., TOURAY, J.C. & TOURET, J., 1981. Etude des inclusions fluides du système N₂-CO₂ de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microscopie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 : 657-673.
- ROEDDER, E., 1972. The composition of fluid inclusions. *US Geological Survey. Prof. paper* 440 JJ, 164 p.
- SCHROTTER, H.W. & KLOCKNER, H.W., 1979. Raman scattering cross sections in gases and liquids. In "Raman Spectroscopy of gases and liquids"; Ed. A. Weber, Springer-Verlag : 123-166.