

文章编号:1007-967X(2005)01-0051-03

显微激光拉曼光谱在流体包裹体研究中的应用^{*}

张 泉,赵爱林,郝原芳

(沈阳地质矿产研究所,辽宁 沈阳 110032)

摘 要:简要总结了显微激光拉曼光谱在流体包裹体研究中的应用,介绍了显微激光拉曼光谱在流体包裹体研究中的基本原理和测试条件,利用显微激光拉曼光谱可以测定单个流体包裹体不同相的成分,为详细准确地研究成矿流体作用提供重要依据。

关键词:显微激光拉曼光谱;流体包裹体

中图分类号:P575.4 **文献标识码:**A

1 概 述

流体包裹体成分测定是研究成矿作用的重要手段之一。长期以来,对流体包裹体成分的测定主要依赖于通过爆裂法获取流体包裹体所圈闭的物质,这样所给出的测定结果通常是一组流体包裹体的成分,难以获得某一流体包裹体的成分,制约着对成矿流体作用深入细致的研究。近年来,随着显微激光拉曼光谱测试技术的发展,使得获取单一流体包裹体的成分成为可能。本文概略介绍显微激光拉曼光谱技术在流体包裹体成分测定中的应用。

2 基本原理

包裹体中的流体在激光束的作用下,其中的原子、分子和分子团无弹性碰撞使之发生能量交换,即为拉曼散射,通过研究级显微镜与拉曼光谱仪获得微粒大小的透明样品中拉曼散射产生的拉曼光谱,不同物质组分表现为对应的对称模式拉曼峰。

对流体包裹体组分的定性分析,只需要特征拉曼峰的 $\Delta\nu$ 值。如果知道了不同成份对应显微激光光谱仪的光谱效应和拉曼散射效应的准确度量,就能对流体包裹体组分进行定量分析。

3 包裹体成份的测定

流体包裹体中通常含有固体、液体、气体多种形式的组份,由于目前尚未建立起所有已知物质的标准拉曼光谱,所以流体包裹体中只有有限数量的成份能够通过拉曼光谱仪进行定量分析,更多的成份

是通过光谱特征峰确定它们的存在,目前可以用显微激光拉曼光谱定性或定量分析测试的流体包裹体成分如下:

液体成份(室温)

定性: H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 HCO_3^- 、 HS^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-}

半定性: Na、K、Ca、Mg、Cl、 CO_2 、Li、Al、Fe、B、Br、Mn、 NH_3 、P、F、Si、有机成份(有机高碳氢化合物,醋酸盐)

气相或临界成份(室温)

定性: H_2O 、 $^{13}\text{CO}_2$ 、高碳氢化合物、He、Ar、 SO_2 、CO

定量: CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2S 、 C_2H_2 、 C_3H_8 、 H_2 、 O_2 、 NH_3

固体成份(室温)定性

所有类型子矿物

固体成份(低温)定性

H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、氢氧化物(Na、Ca、Mg、Li等),气体氢氧化物 CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2S 等)

对多相的液相包裹体一般只能获得定性数据,且测定难度较大;由于水蒸汽的峰是一个很宽的带,很难通过显微激光拉曼光谱定量测量,假设不计算次要的水蒸气压力(Chou等1990),对气相成分就可以获得定量结果。

3.1 包裹体定性、定量分析

对流体包裹体成分作定性分析,只需要特征峰的 $\Delta\nu$ 值即可,只有知道不同成份对应显微激光光谱仪

* 收稿日期:2004-08-03

作者简介:张 泉(1966—),男,高级工程师,从事分析测试工作。

的光谱效应和拉曼散射效应的准确度量,才能对超临界包裹体或气体包裹体进行定量分析。表 1 列出了流体包裹体不同成份的拉曼峰位置(Δu)、 Σ 值及 σ 值, Δu 峰的位置、峰宽取决于拉曼散射效应。

不同的激光源产生不同的 Δu 值和位置。通常将 CH₄ 数据作为一个标样储存。它的 u_1 振动峰的位置大多数在 2 917 cm⁻¹处给出(Schrettor 等)。精确的峰的位置对定性分析不会有影响,但对定量分析,特别是用于包裹体成份或特定压力时则非常重要的。

表 1 流体包裹体不同成份的拉曼峰位置(Δu)、 Σ 值及 σ 值

成份	$\Delta u(\text{cm}^{-1})$	Σ	$\sigma(488\text{ nm})$	$\sigma(514\text{nm})$	$\sigma(633\text{nm})$
COS	857				
SO ₄ ²⁻	983				
HSO ₄ ⁻	10 150				
SO ₂	1 151	4. 03	5. 2	5. 3	5. 6
¹² CO ₂	1 285	0. 80	1. 0	1. 0	1. 1
	1 388	1. 23	1. 5	1. 5	1. 6
¹³ CO ₂	1 370		1. 5	1. 5	1. 6
HCO ₃ ⁻	1 360				
O ₂	1 555	1. 03	1. 2	1. 2	1. 3
CO	2 143	0. 90	0. 9	0. 9	0. 9
N ₂	2 331	1	1	1	1
HS ⁻	2 574				
H ₂ S(液体)	2 580				
H ₂ S(水中)	2 590				
H ₂ S	2 611	6. 8	6. 4	6. 4	6. 2
C ₃ H ₈	2 890		18		
CH ₄	2 917	8. 63	7. 6	7. 5	7. 2
C ₂ H ₆	2 954		13		
H ₂ O(液体)	3 219				
NH ₃	3 336	6. 32	5. 0	5. 0	4. 6
H ₂ O(蒸汽)	3 657	3. 29			
H ₂	4 156	3. 54	2. 3	2. 3	2. 0

必须注意的是, Σ 值与各种不同的拉曼散射横切面相关,Schuotter 和 Klockner(1979)发表了获得 σ 值的公式:

$$\Sigma_i = \sigma_i [(u_0 - u_i)^{-4} / (u_0 - 2331)^{-4}] \times [1 - \exp (- h u_i / K T)]$$

其中 Σ_i 和 σ_i 是拉曼的不同的散射值用变换 u_i (cm⁻¹) 表示, u_0 是激光波长用 (cm⁻¹) (20 487, 19

435 和 15 802 用 488, 514 和 633 nm 表示), h 是 Planck 常数($6. 626 \times 10^{-27}$ 尔格), c 是光速($2. 998 \times 10^{10}$ cms⁻¹), K 是 boltzmann 常数($1. 381 \times 10^{-16}$ 尔格 K⁻¹), T 是绝对温度。因为波长和拉曼变换的单位为 cm⁻¹,所有值都是 cgs 单位。

3.2 包裹体子矿物的测定

利用拉曼光谱确定包裹体中子矿物是非常有效的,目前已测定出了几百个矿物的拉曼光谱。表 2 中给出了常见矿物的拉曼光谱的峰的位置。

表 2 部分子矿物拉曼光谱峰的位置 $\Delta u(\text{cm}^{-1})$

碳酸盐	文石	152	209	710	1 089			
	方解石	156	283	711	1 085			
	镁方解石	157	284	714	1 087			
	菱镁矿		329	768	1 094			
	白云石	176	299	725	1 097			
硫酸盐	苏达石					684	1 046	1266
	硬石膏	515	628	674	1 015			
	石膏	492	623	671	1 006	3 250	3 500	
	重晶石	460						988
	磷灰石							966

3.3 碳氢化合物包裹体

拉曼光谱仪很少用于研究有机物包裹体,目前对富碳氢化合物的包裹体,因为一般认为这样的研究是非常困难和不可能的。

4 影响包裹体测定的因素

4.1 数据校正

没有测定标准时,只能经验性估计拉曼光谱结果,通常用天然和人工合成的流体包裹体中获得的数据进行对比。Wopenka 和 Pasteris 等(1987)用在封闭的石英管中的已知成份的混合气体进行经验性校正。

4.2 样品因素

因为包裹体的特殊性,对测试对象有校苛刻的要求。分析流体包裹体的样品必须是双面抛光岩石薄片,厚度在 50~200 μm 之间。

4.3 荧光对拉曼光谱测定的影响

拉曼峰能够被强度超出几个数量级的荧光所掩盖,双面抛光的岩薄片表面、寄主矿物或和流体包裹体能够导致荧光的发生。使用共焦拉曼设备时,将光束在想要分析的位置停留几分钟使之加热可使表

面萤光大大减少。

4.4 外部成份拉曼线的干扰

因为大多数包裹体的个体小于(通常 $< 20 \mu\text{m}$, 经常 $< 10 \mu\text{m}$) 激光束的聚集直径(通常 $> 20 \mu\text{m}$), 所在不共焦仪器经常在流体光谱中有周围矿物的拉曼谱线。用多道或 CCD 探测器从石英中的小的包裹体内获得 CO_2 光谱总是会有 $\Delta\nu = 1\ 160 \text{ cm}^{-1}$ 的石英峰。这个谱线不妨碍 CO_2 所有线的使用。相反, 当 CO_2 峰因为某些原因(CO_2 密度太低, 在包裹体没有 CO_2 或错误激光束补定位在包裹体的外面) 缺失时, 石英峰可以作为仪器准备的测试类型。

如果包裹体位于样品表面很近, 就无法避免大气中 N_2 的干扰。这个问题可以通过光谱仪到显微物镜下吹一些其它气体(氩气等) 或油浸物镜(水或无萤光油) 解决。两种方法与好处相比有更多的坏处: 非常小的薄片(在测温打碎) 必须扣牢在载玻璃片上以防止流走或粘在物镜的前透镜上。在包裹体外进行空白测试, 在同一聚焦深度, 能够用于校正最后大气的贡献。大气 N_2 和来自包裹体的深部 N_2 能够通过包裹体 N_2 的第二峰进行辨别。

需要注意的是在分析 N_2 和 CO_2 (或) 包裹体时, 仪器通道中充满了 N_2 和 CO_2 (Winslow 等, 1992), 包裹体中的固体和结合于矿物中的流体能够通过大气的 N_2 和 CO_2 二级峰进行辨别, 但是在这种混合状态下对于包裹体的定量分析是不可能的。

总之, 显微激光拉曼光谱在流体包裹体研究中的应用日益广泛, 随着测试仪器的不断改进和标准物质谱的逐步确认, 为详细准确地研究流体包裹体建立了重要方法, 必将使成矿流体作用研究进入一个新的阶段。

参考文献:

- [1] Chou, I. - M., Pasteris, J. D., Seitz, J. C. High - density volatiles in the system C - O - H - N for calibration of a laser Raman microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 535~543.
- [2] Schuotter, H. W., Klockner, H. W. Raman scattering cross - sections in gases and liquids. In: Weber, A. (ED.), *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Springer - Verlag, Berlin, 1979: 123~126.
- [3] Wopenka, B., Pasteris, J. D. Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Anal. Chem.* 1987, 59: 2165~2170.
- [4] Andersen, T., Burke, E. A., J. Methane inclusions in shocked quartz from the Gardnos impact breccia, south Norway. *Eur. J. Mineral.* 1996, 8: 927~936.
- [5] Beny, C., Feofanov, A. New data on fluid inclusions obtained with the help of a niw micro - Raman confocal image spectrometer. *Arch. Mineral.* 1993, 49(1): 27~28.
- [6] Bergman, S. S., Dubess, J. CO - CO fluid inclusions in a composite peridotite Xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984, 85: 1~3.
- [7] Bodnar, R. J., Szabo, Cs., Shilobreeva, S. N., Newman, S. Quantitative analysis of HO - CO fluid inclusions by Raman spectroscopy. *PACROFI VI* (Madison, Wisconsin). 1996, Abstracts.
- [8] Boiron, M. C., Dubessy, J. m. Determination of fluid inclusion compositions: microanalytical techniques. in: De Vivo, B. m, FreZZotti, M. L. (Eds.), *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications*. Pontignano, Siena, 1994: 45~71, Short 'Course of the IMA Working Group 'Inclusions in Minerals'.
- [9] Buhn, B., Rankin, A. H., Radtke, M., mHaller, M. mKnochel, A. m. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca) carbonate in fluid inclusions from carbamate - derived fluids: identification and characterization using Laser Raman spectroscopy, SEM - EDX, and synchrotron micro - XRF analysis. *Am. Mineral.* 1999, 84: 1117~1125.
- [10] Burke, EA. J. Quantitative laser Raman microspectrometry on fluid inclusions: an appraisal of five years of experience in Amsterdam. *GeoRaman - 89. Applications of Raman spectrometry to the earth sciences* (Toulouse). 1989: 5, Abstracts.

[1] Chou, I. - M., Pasteris, J. D., Seitz, J. C. High - density

The Application of Laser Raman Microspectrometry Study in Fluid Inclusions

ZHANG Quan; ZHAO Ai-lin; HAO Yuan-fang

(Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, CGS, Shenyang, 110032. China)

Abstract: This paper summarizes the application of laser Raman microspectrometry study in fluid inclusions. Authors discuss principles and analytical conditions of laser Raman microspectrometry study in fluid inclusions. Application of laser Raman microspectrometry can determine compositions of gaseous, aqueous and hydrocarbon in single fluid inclusions. The method can provide important evidence for studying mineralizing fluid.

Key words: Laser Raman microspectrometry; fluid inclusion