



中国石油大学(华东)“211工程”建设
重点资助系列学术专著

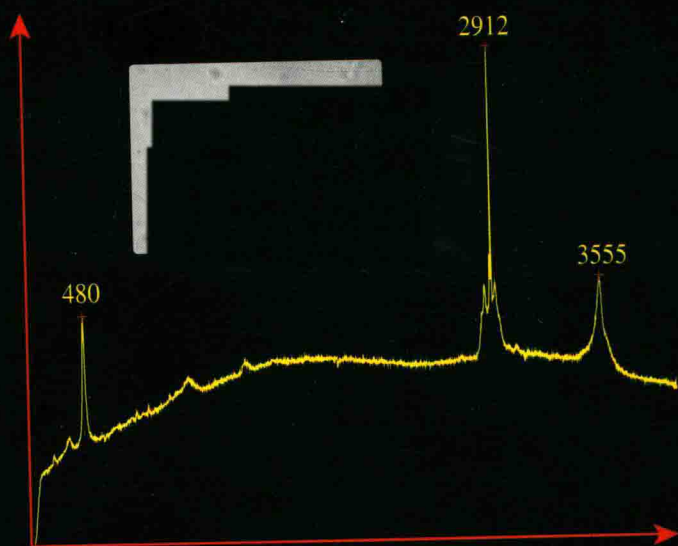
流体包裹体激光拉曼光谱 分析方法及应用

RAMAN SPECTROSCOPY FOR FLUID INCLUSION
ANALYSIS AND APPLICATIONS

陈勇 著

石油石化
学术文库

THE ACADEMIC LIBRARY
OF PETROLEUM AND
PETROCHEMICALS





中国石油大学(华东)“211工程”建设
重点资助系列学术专著

流体包裹体激光拉曼光谱 分析方法及应用

RAMAN SPECTROSCOPY FOR FLUID INCLUSION
ANALYSIS AND APPLICATIONS

陈勇 著

图书在版编目(CIP)数据

流体包裹体激光拉曼光谱分析方法及应用 / 陈勇著

. 1—东营: 中国石油大学出版社, 2015. 9

ISBN 978-7-5636-4929-7

I. ①流… II. ①陈… III. ①流体包裹体—激光—拉
曼光谱—光谱分析 IV. ①O433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 224605 号

书 名: 流体包裹体激光拉曼光谱分析方法及应用
作 者: 陈 勇

责任编辑: 王金丽(电话 0532—86983567)

封面设计: 悟本设计

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者: 山东临沂新华印刷物流集团有限责任公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86981531, 86983437)

开 本: 185 mm × 260 mm 印张: 12.25 字数: 274 千字

版 次: 2015 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 75.00 元

总序

Preface

“211工程”于1995年经国务院批准正式启动,是新中国成立以来由国家立项的高等教育领域规模最大、层次最高的工程,是国家面对世纪之交的国内国际形势而作出的高等教育发展的重大决策。“211工程”抓住学科建设、师资队伍建设等决定高校水平提升的核心内容,通过重点突破,带动高校整体发展,探索了一条高水平大学建设的成功之路。经过17年的实施建设,“211工程”取得了显著成效,带动了我国高等教育整体教育质量、科学研究、管理水平和办学效益的提高,初步奠定了我国建设若干所具有世界先进水平的一流大学的基础。

1997年,中国石油大学跻身“211工程”重点建设高校行列,学校建设高水平大学面临着重大历史机遇。在“九五”、“十五”、“十一五”“211工程”的三期建设过程中,学校始终围绕提升学校水平这个核心,以面向石油石化工业重大需求为使命,以实现国家油气资源创新平台重点突破为目标,以提升重点学科水平,打造学术领军人物和学术带头人,培养国际化、创新型人才为根本,坚持有所为、有所不为,以优势带整体,以特色促水平,学校核心竞争力显著增强,办学水平和综合实力明显提高,为建设石油学科国际一流的高水平研究型大学打下良好的基础。经过“211工程”建设,学校石油石化特色更加鲜明,学科优势更加突出,“优势学科创新平台”建设顺利,5个国家重点学科、2个国家重点(培育)学科处于国内领先、国际先进水平。根据ESI 2012年3月更新的数据,我校工程学和化学2个学科领域首次进入ESI世界排名,体现了学校石油石化主干学科实力和水平的明显提升。高水平师资队伍建设取得实质性进展,培养汇聚了两院院士、长江学者特聘教授、国家杰出青年基金获得者、国家“千人计划”、“百千万人才工程”入选者等一批高层次人才队伍,为学校未来发展提供了人才保证。科技创新能力大幅提升,高层次项目、高水平成果不断涌现,年到位科研经费突破4亿元,初步建立起石油特色鲜明的科技创新体系,成为国家科技创新体系的重要组成部分。创新人才培养能力不断提高,开展“卓越工程师教育培养计划”和拔尖创新人才培养特区,积极探索国际化人才的培养,深化研究生培养机制改革,初步构建

了与创新人才培养相适应的创新人才培养模式和研究生培养机制。公共服务支撑体系建设不断完善,建成了先进、高效、快捷的公共服务体系,学校办学的软硬件条件显著改善,有力保障了教学、科研以及管理水平的提升。

17年来的“211工程”建设轨迹成为学校发展的重要线索和标志。“211工程”建设所取得的经验成为学校办学的宝贵财富。一是必须要坚持有所为、有所不为,通过强化特色、突出优势,率先从某几个学科领域突破,努力实现石油学科国际一流的发展目标。二是必须坚持滚动发展、整体提高,通过以重点带动整体,进一步扩大优势,协同发展,不断提高整体竞争力。三是必须坚持健全机制、搭建平台,通过完善“联合、开放、共享、竞争、流动”的学科运行机制和以项目为平台的各项建设机制,加强统筹规划、集中资源力量、整合人才队伍,优化各项建设环节和工作制度,保证各项工作的高效有序开展。四是必须坚持凝聚人才、形成合力,通过推进“211工程”建设任务和学校各项事业发展,培养和凝聚大批优秀人才,锻炼形成一支甘于奉献、勇于创新队伍,各学院、学科和各有关部门协调一致、团结合作,在全校形成强大合力,切实保证各项建设任务的顺利实施。这些经验是在学校“211工程”建设的长期实践中形成的,今后必须要更好地继承和发扬,进一步推动高水平研究型大学的建设和发展。

为更好地总结“211工程”建设的成功经验,充分展示“211工程”建设的丰富成果,学校自2008年开始设立专项资金,资助出版与“211工程”建设有关的系列学术专著,专款资助石大优秀学者以科研成果为基础的优秀学术专著的出版,分门别类地介绍和展示学科建设、科技创新和人才培养等方面的成果和经验。相信这套丛书能够从不同的侧面、从多个角度和方向,进一步传承先进的科学研究成果和学术思想,展示我校“211工程”建设的巨大成绩和发展思路,从而对扩大我校在社会上的影响,提高学校学术声誉,推进我校今后的“211工程”建设有着重要而独特的贡献和作用。

最后,感谢广大学者为学校“211工程”建设付出的辛勤劳动和巨大努力,感谢专著作者孜孜不倦地整理总结各项研究成果,为学术事业、为学校 and 师生留下宝贵的创新成果和学术精神。

中国石油大学(华东)校长



2012年9月

推荐者序

Recommendation Preface

我很高兴有机会,向地球科学界推荐这本极具实用价值的著作,尤其是对有兴趣研究矿物及其在生长过程中捕获的流体包裹体的学者及学子们。中国石油大学(华东)的陈勇博士,以深入浅出的方式,也就是既准确而又能让一般读者了解的方式,在这本书中将拉曼光谱技术的历史、基本理论及其在地学中的主要应用作了介绍。同时,他也提供了许多相关的参考文献及网站,极具实用性,不但能让初学者轻易入门,也能让专家学者很容易找到所需的资讯,包括主要矿物以及地质流体组分(气体、液体、水溶液中的离子)的主要拉曼光谱峰位。我相信这本书的出版,将大大提升流体包裹体及拉曼光谱技术这两种手段在地学研究中的重要性,并广泛地把它们应用在与地质作用及与其相关的地质过程方面的研究中。我强力推荐这本好书。

对初学者及尚未入门的学子们,我将简单地描述一下我个人在流体包裹体及拉曼光谱技术这两方面的经历,或许能起到鼓励的作用,并略为补充一些本书未及描述的最新动态和前景。我于1968年毕业于台湾大学地质学系,次年到美国,在约翰霍普金斯大学(Johns Hopkins Univ.)直攻博士学位。我师从实验地球化学方面的国际大师 Hans P. Eugster 教授,在约翰霍普金斯大学总共待了六年(包括两年博士后),主要是在热液实验室通过冷封式高压釜(cold-sealed pressure vessel)研究一些矿物在高温高压环境下的稳定性,包括这些矿物在不同地质流体里的溶解度。所用的实验技术是当时最先进的,包括用氧逸度缓冲剂(oxygen buffer)来控制样品的氧化还原度(redox state),并用它延伸的酸碱缓冲剂技术(acid-base buffer)来控制样品的酸碱度。我和指导教师共同发表的关于磁铁矿在不同流体中的溶解度及其成矿机理的两篇文章是这项工作的代表作,但与流体包裹体及拉曼光谱技术一点都扯不上关系。事实上,我当时对这两种技术也没有任何概念。

1979年,我在美国太空总署休士顿太空中心做了几年的博士后研究员后,在可获聘任的三个工作职位中,毅然决定选择薪资最低的美国地质调查局。工作的地方是地调局的总部,位于美国首都华盛顿的郊外,离约翰霍普金斯大学只有70多分钟的车程,是我和家人

熟悉的地方,我们在这儿一待就是 30 多年。即使是现在看来,我仍认为当初选择的确实是最好的工作职位。我在地调局工作的最初 10 多年,是在“实验地球化学与矿物学”的精英小组中当研究员。在数十位同事中,前后就有四位选上美国国家科学院的院士,包括做流体包裹体研究的大师 Edwin Roedder。在这种环境里,我就很自然地做了一些与流体包裹体相关的研究工作,其中关于地质流体中最常见的 NaCl-KCl-H₂O 三元体系,在高温高压条件下相关的一系列文章(共六篇)就是代表作。后来也与 Paul B. Barton 院士合作发表了两篇关于 NaCl-CO₂-H₂O 三元体系的文章。有了这些经验和成果,就很自然地经常受邀评审与流体包裹体有关的文章和研究计划,同时也经常参加相关的学术会议。

我在 1987 年参加在美国新墨西哥州举行的第一届泛美流体包裹体会议(PACROFI: Pan-American Current Research on Fluid Inclusions),在会后的归途中,与圣路易斯市华盛顿大学的 Jill D. Pasteris 教授在阿巴卡奇机场的候机室里讨论可能的合作计划,即用熔融硅管来制作流体标样,用来校准拉曼光谱仪,以便用拉曼技术来定量分析矿物流体包裹体中所含的气体。对我来说,这是一个十分难得的机会,因为 Pasteris 教授是在美国利用拉曼光谱技术来做地学研究的第一人,在与她合作的几年里,我学会了这方面的基本技术,也广泛地把此技术应用到我的研究领域里,尤其是与两种不同的透视高压腔的结合。热液钻石高压腔(hydrothermal diamond-anvil cell, HDAC)可应用到极大的实验压力及温度范围,为流体在下地壳与上地幔环境里的物理化学性质提供了原位拉曼分析的条件,而高压可视反应腔(high-pressure optical cell, HPOC)及熔融石英毛细管囊(fused silica capillary capsule, FSCC)则为流体在沉积盆地及海底温压环境下的研究提供了原位拉曼分析的条件。在我近年来的研究工作里,拉曼光谱技术已成为不可或缺的工具。譬如对石榴子石包裹体内的方英石的鉴定(Darling et al., 1997, Science, v. 276, p. 91),以及对新型号的冰的发现和鉴定(Chou et al., 1998, Science v. 281, p. 809)。多年前,因为我评审了 van den Kerkhof 的一篇文章而和他相识。他后来给我寄来他的博士论文,描述他利用拉曼光谱技术来分析矿物的流体包裹体的经验以及在地质方面的应用。那真是一篇好论文,我不知仔细地读了多少次,至今我仍经常把它从书架上拿下来,寻找我需要的资料。我相信目前陈勇博士编写的这本书,可以取代它,并给我们更多的新资讯。

在此我必须感谢我的一位地调局的同事——Robert C. Burruss 博士。他是研究有机质流体包裹体以及拉曼光谱学的专家。他早年在地调局丹佛(Denver)中心工作,帮助在科罗拉多州矿冶大学的美国气体水合物研究中心主任 Dendy Sloan 教授指导学生,用拉曼光谱技术做气体水合物方面的研究,取得重大成果。大约 10 年前,他转调到我所在的地调局总部,把他原有的拉曼光谱仪送给别人而另购置了一台新的。他的到来,至少给我解决了两个切身问题:其一就是我可随时使用他的拉曼光谱仪,而无须到大约 1 小时车程外的卡耐基学院地球物理研究所去预约,大大地提高了我的工作效率。其二就是缓解我对拉曼光谱学及其仪器操作的“无知”。他不但让我的研究团队“占用”了他的拉曼光谱仪,还把他的拉曼实验室一半的空间让我们使用。这些年来我的研究团队几乎用了该仪器使用时数的 95% 以上,我说“占用”实不为过。而我的研究团队的成员,都是从中国来的访问学者,从 2006 年起,前后共有 12 位,是很有干劲的生力军,对我近年来的研究发展贡

献很大。

我与维吉尼亚理工大学的 Robert J. Bodnar 教授合作多年,共同指导多位博士生及博士后,协助他们利用人工合成包裹体的方法,研究地质流体的 PVTX 性质,大大地提升了我们利用对流体包裹体的分析结果来解释地质过程的能力和可信度。然而,这种利用石英裂缝在高温高压下愈合来制备流体包裹体的方法,不能用来制作有机质流体包裹体,因为石英裂缝需要在高温下才能有效地缝合,而一般有机质流体在此高温下已遭到破坏。虽然在低温下也可以用此法合成包裹体,但需要很长的反应时间(Teinturier and Pironon, 2004, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 2495)。而近年来,我开发的利用毛细硅管来制作人工合成包裹体的方法,就能很有效率地用来制作有机质流体包裹体。再则利用 HPOC,我们能够精准地校准拉曼光谱仪,然后用拉曼光谱来做定量分析,从而可应用到动力学方面的研究,譬如吕万军等对 CO₂ 在不同温压下在水中扩散速率的测定(Lu W. J. et al., 2013, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 115, p.183)。

我于 2006 年参加在南京大学举办的第一届亚洲包裹体会议(ACROFI),并把这个毛细硅管技术介绍给大家。会议中,在法国 Nancy 的 Lorraine 大学任教的 Jean Dubessy 教授对我的这项技术特别感兴趣,于是要求会后到我所在的美国地调局的实验室访问。果然,大约在四个月他带了一位实验室助理来访。他是个绝顶聪明的学者,不出三天,他就学会了基本技术,并在几个月里就把这套设备在他的实验室里设立起来。自那以后,他和他的研究团队运用此技术与拉曼光谱技术结合,发表了不少文章,尤其是有关地质热液中的络合物的鉴定和稳定性研究。也许是作为回报,他在两年前邀请我参加他在他的学校里主办的第十届国际地质拉曼会议(10th GeoRaman),并要我在会后的讲习班里讲一节课。这是我第一次参加这种会议,确实是让我大开眼界。而今年,我有幸参加了在美国圣路易斯市华盛顿大学举办的第十一届国际地质拉曼会议。这算是旧地重游,因为我 20 多年前就在这个地方协助 Pasteris 教授校准她的拉曼光谱仪,并在 5 年前应王阿莲教授的邀请来此访问,讨论我们有关研究火星上含水硫酸盐矿物的合作计划。这次的地质拉曼会议由王阿莲教授主持,并由 Pasteris 教授带队参观附近著名的铅锌矿。大家都知道王阿莲教授是著名的华人火星学家,而我预测她所研发出来的小型拉曼光谱仪(mars microbeam raman spectrometer, MMRS)总有一天会在火星或其他星体上大显身手,正如 Pasteris 教授在几年前研发成功的海底拉曼光谱仪已在海底做了许多原位测试的工作一样。

正如本书作者在其前言中所说的,“由于相关研究内容范围过于宽阔和进展十分迅速……使得本书实在难以面面俱到”,对本书中未及详细描述的地方,尤其是较新发展出来的技术,我谨在此加以补充,以供读者参考。

周义明 (Chou I-Ming)

2014 年 12 月

前 言

Preface

流体包裹体是记录地质过程原始流体的最直接样品,可以提供地质过程有关的温度、压力、流体成分和性质等重要参数,在各个地质领域的研究中得到广泛应用。激光拉曼光谱技术作为获取单个流体包裹体成分的最重要方法之一,自20世纪70年代提出以来,已经成为一种常见的流体包裹体分析方法,并在流体包裹体研究中发挥了重大的作用,受到流体包裹体研究者们的青睐。1996年出版的由徐培苍等主编的《地学中的拉曼光谱》一书曾有章节专门介绍流体包裹体拉曼光谱技术,但自此以后,国内未见专门介绍流体包裹体拉曼光谱分析的书籍出版。近20年来,流体包裹体拉曼光谱技术取得了长足的发展,笔者基于对流体包裹体拉曼光谱分析的理解和认识,结合承担过的部分研究课题的研究成果及国内外的相关研究成果,编写了本书,以期较全面地展示流体包裹体拉曼光谱技术的优势和进展。

本书共9章,第1章介绍流体包裹体拉曼光谱分析的发展简史;第2章介绍流体包裹体拉曼光谱分析的基本原理和方法;第3章介绍拉曼光谱确定流体包裹体内压的方法;第4章介绍流体包裹体中盐类的拉曼光谱识别和盐度定量分析方法;第5章介绍熔融包裹体中的水拉曼光谱定量分析方法;第6章介绍流体包裹体中的气体水合物拉曼光谱分析及应用;第7章介绍 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 体系流体包裹体拉曼光谱定量分析方法;第8章介绍流体包裹体中固相物质的拉曼光谱识别;第9章介绍常见烃类物质的拉曼光谱特征、烃类包裹体类型及其拉曼光谱特征。本书力求囊括流体包裹体拉曼光谱分析的各个方面,然而由于相关研究内容范围过于宽阔和进展十分迅速,加之作者精力有限,使得本书实在难以面面俱到。书中对参考内容或引用的国内外文献都进行了标注。限于作者水平和时间,书中内容和表述不当之处恳请各位同行批评指正。

本书得以问世,得到了多位专家和前辈的鼓励与支持,包括作者的导师周瑶琪教授,国内地学拉曼光谱的前辈徐培苍教授,国际著名流体包裹体拉曼光谱分析专家周义明(Chou I-Ming)教授,国际矿物学会矿物包裹体专业委员会主席、南京大学的倪培教授,中国石油

勘探开发研究院的张翥高工等。周义明(Chou I-Ming)教授仔细评阅了全书,并提出了许多建设性的修改意见。在编写过程中,研究生王鑫涛、高婷、姚侃、王森、韩云、卢树参、高镜涵、王成军、孙祥飞和曹梦春参与了部分资料的收集和整理,以及部分图件的绘制工作;王鑫涛参与了第8章的编写,高婷参与了第9章的编写。本书部分研究成果得到国家863计划课题、国家自然科学基金和中石油科技创新基金的资助,同时本书的出版还得到了中国石油大学(华东)“211工程”建设学术著作出版基金的资助,在此一并表示感谢!

作者

2015年7月

目 录

Contents

第 1 章 绪 论	1
第 2 章 流体包裹体拉曼光谱分析基本原理和方法	5
2.1 激光拉曼分析基本原理	5
2.2 流体包裹体拉曼光谱分析技术	7
2.3 拉曼光谱仪的结构	15
第 3 章 流体包裹体内压拉曼光谱测定及应用	20
3.1 气体组分的拉曼特征与压力的关系	20
3.2 水溶液的拉曼光谱特征与压力的关系	28
3.3 红宝石的拉曼光谱特征与压力的关系	31
3.4 石英的拉曼光谱特征与压力的关系	32
3.5 方解石的拉曼光谱特征与压力的关系	35
3.6 应用实例	36
第 4 章 H ₂ O-盐体系包裹体的盐度拉曼光谱定量分析	49
4.1 分析原理与方法	50
4.2 实验结果及讨论	51
4.3 不同离子对水拉曼峰的影响	57
4.4 低温下 NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ 溶液拉曼图谱特征	59
4.5 -180 °C 下三元体系盐水溶液激光拉曼图谱比较	65
4.6 低温下 KCl-H ₂ O 和 FeCl ₃ -H ₂ O 体系拉曼图谱特征	69

4.7	低温下拉曼光谱特征与盐浓度的相关性	69
4.8	储层盐水包裹体低温原位拉曼光谱实例分析	72
第5章	拉曼光谱分析熔融包裹体中的水	76
5.1	熔融包裹体中的水	76
5.2	熔融包裹体中水含量与拉曼光谱特征的关系	78
5.3	拉曼光谱技术在熔融包裹体研究中的应用	82
5.4	结果的可靠性与局限性	85
第6章	流体包裹体中气体水合物拉曼光谱分析与应用	91
6.1	流体包裹体中甲烷水合物生成条件原位拉曼光谱研究	91
6.2	显微测温联合拉曼光谱技术确定 H_2O-CO_2-NaCl 流体包裹体的盐度	97
第7章	$CH_4-H_2O-NaCl$ 体系拉曼光谱定量分析	111
7.1	CH_4-H_2O 体系拉曼光谱特征	112
7.2	包裹体中液相甲烷浓度计算方法	115
7.3	甲烷浓度校正曲线	117
7.4	均一温度下压力的校正	118
7.5	$H_2O-NaCl-CH_4$ 体系流体包裹体拉曼光谱分析	118
7.6	CH_4-H_2O 体系流体包裹体计算机程序开发	122
第8章	包裹体中固相矿物拉曼光谱识别	131
8.1	流体包裹体中的常见矿物	131
8.2	常见矿物的拉曼特征	132
8.3	矿物拉曼鉴别及查询方法	136
第9章	烃类包裹体拉曼光谱分析	162
9.1	石油体系中的烃分类及其拉曼光谱特征	162
9.2	烃类包裹体拉曼分析及应用	171

第 1 章

绪 论

地质过程中的流体作用已成为地球科学研究领域的前沿和热点之一。流体包裹体作为地质流体作用的原始记录样品,对其研究有着极其重要的价值。对流体包裹体的研究已经有 100 多年的历史,最初主要应用于矿床学的研究,近 30 年来,随着基础理论及分析测试技术的发展,流体包裹体的研究和应用日益引起人们的重视,其研究内容与各个地学研究领域产生了交集。

流体包裹体的成分在许多情况下代表了包裹体形成时流体的原始组成,可以反映当时地质过程流体的物理化学条件,然而流体包裹体成分分析一直是流体包裹体研究的核心和难点。随着分析测试技术和方法的发展,对流体包裹体成分测试的方法及内容也在不断进步。群体分析方法常见的有气相色谱法、质谱法、中子活化法、离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等。实现对单个包裹体进行成分分析,获得完整的成分数据,是人们试图达到的理想目标。由于流体包裹体成分群体分析容易出现不同期次流体包裹体的相互干扰,而且打开的流体包裹体与外界物质可能发生交换和化学反应,提取过程中也可能被污染,因此,人们不断尝试用各种新的分析技术测定单个流体包裹体成分。目前单个流体包裹体分析方法主要有红外显微光谱、激光拉曼光谱、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)、电子探针扫描电镜、离子探针、同步加速辐射、核磁共振等技术。随着各种新技术的应用,流体包裹体成分分析技术走向单个化和定量化。

目前,激光显微拉曼光谱技术已经成为广为熟知的一种流体包裹体分析技术,与众多的分析方法相比,有其突出的优点。显微拉曼光谱技术可以获得单个流体包裹体的常见组分含量,且不破坏流体包裹体,测试后可以再进行其他实验,因此,为更多地获取流体包裹体信息提供一种新的手段。利用拉曼光谱技术无损测定流体包裹体的成分可以追溯到 20 世纪 70 年代中期,随后许多研究者对定量分析的基本理论和应用进行了广泛的研究。最早是 Rosasco 等(1975)提出了流体包裹体拉曼光谱分析方法;接着 Dhamelincout 和 Schubnel (1977)发表了天然流体包裹体的拉曼分析结果;紧接着是 Rosasco 和 Roedder (1979)以及 Dhamelincout 等(1979)相继发表了拉曼光谱在流体包裹体分析中应用的文章。但是当时这些先驱们只指出了拉曼光谱作为一种新方法在流体包裹体分析中应用

的巨大潜力,并认为用散射面积可以对流体包裹体中混合物进行定量分析。Schrotter 和 Klockner (1979)曾对数十种流体包裹体成分的散射面积进行了讨论,但是 10 年之后地学界的拉曼分析工作者才真正领悟到(Burke, 2001)。

关于激光显微拉曼光谱技术在流体包裹体分析中的应用更多的综合性研究主要是在 20 世纪 80 年代开展,如 Beny 等(1982)、Pasteris 等(1986)、Burke 和 Lustenhouwer (1987)发表了这方面的相关文章。由于在应用过程中遇到了很多的问题,Wopenka 和 Pasteris (1986, 1987)、Seitz 等(1987),特别是 Pasteris 等(1988)对仪器的局限性和分析的最佳条件进行了广泛讨论。尽管有许多的研究者力图实现流体包裹体显微定量分析这一目标,但当时的情况是以 Kerkhof (1988)关于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ 体系的研究论文和 Dubessy 等(1989)的评论告终,其中也包括对 C-O-H-N-S 流体分析的讨论和必要校正。

Murphy 等(1993)和 Pasteris 等(1988)讨论了拉曼光谱技术定量分析流体包裹体成分的准确度、精确度、检测下限、样品制备方法和荧光干扰。仪器性能、包裹体深度、荧光、石英吸收和主矿物的透明程度等因素对定量测定也有一定的影响。Pasteris 等(1988)、Fabre 等(1992)和 Chou 等(1990)说明利用人工合成流体包裹体标准样品可以提高拉曼光谱定量分析的精度问题,同时他们还讨论了 CO_2 , CH_4 , N_2 及其混合物的拉曼光谱参数与化学成分和压力的关系。利用这些参数,Chou 等(1990)、Seitz 等(1993)分析了 Minnesota 地区 Duluth 火成岩中 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 包裹体的 CH_4 含量、 CH_4 和 N_2 的压力及总压力,利用相对峰宽测定了包裹体的内压,计算了流体的密度,而这些数据是无法用显微测温法得到的。

更进一步的研究是结合拉曼光谱和显微测温技术研究在测温过程中气体在笼合物(水合物)和水溶相中的差异分配。Seitz 等(1987)发现 CH_4 优先分配到笼合物相中,得到了高浓度 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 流体的拉曼定量因子经验比例,确定出了测温数据处于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 流体临界区附近的流体包裹体中 CO_2 和 CH_4 的比值,这有利于更好地理解复杂体系的地球化学行为;Murphy 等(1995)研究了 CO_2 水合物反应动力学,讨论了平衡时间和温度循环对定量分析的影响。这种联用技术还对卤水结晶体进行了卓有成效的研究(Dubessy 等, 1982; Bakker, 2004),利用低温原位拉曼光谱技术可以准确判别流体包裹体中盐的类型。

流体包裹体显微拉曼分析技术的两面性也或多或少地得到证实。一些人强调方法的局限性和较大的分析误差,试图通过合成已知组成的人工合成流体包裹体来解决可能存在的误差。而更多的研究者却是不时地报道天然流体包裹体的拉曼光谱分析结果,尽管这些数据的精度和误差带有明显的局限性,但是仍然可以用以获得许多地质过程的重要信息。

正如我们知道世界上没有任何一种方法或事物是绝对完美的,流体包裹体激光显微拉曼光谱分析方法仍存在一些问题,例如,非拉曼效应物质、复杂体系定量问题,以及拉曼定量因子可变性、烃类物质荧光干扰等问题。但是通过流体包裹体拉曼光谱分析易于获得更接近真实流体的成分、压力、 pH 、 f_{O_2} 、 E_h 等物理化学参数,而这些参数提供了流体活动过程中地球化学作用的重要信息,这一优势使拉曼光谱分析成为研究地质流体的有力工具。

参考文献

- [1] Bakker R J. Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the systems H_2O , H_2O - NaCl and H_2O - MgCl_2 at low temperatures: applications to fluid-inclusion research. *The Canadian Mineralogist*, 2004, 42(5): 1 283-1 314.
- [2] Beny C, Guilhaumou N, Tuoray J C. Native-sulphurbearing fluid inclusions in the CO_2 - H_2S - H_2O - S system microthermometry and Raman microprobe (MOLE) analysis-thermochemical interpretations. *Chemical Geology*, 1982, 37: 113-127.
- [3] Burke E A J, Lustenhouwer W J. The application of a multichannel laser Raman microprobe (Microdil-28) to the analysis of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 1987, 61: 11-17.
- [4] Chou I M, Pasteris J D, Seitz J C. High density volatiles in the system C-O-H-N for the calibration of a laser Raman microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 535-543.
- [5] Dhamelincout P, Beny J M, Dubessy J, et al. Analysed inclusions fluids a la microsonde MOLE a effet Raman. *Bull. Mineral.*, 1979, 102: 600-610.
- [6] Dubessy J, Audeoud D, Wilkins R. The use of Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 1982, 37: 137-150.
- [7] Dubessy J, Poty B, Ramboz C. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.*, 1989, 1: 517-534.
- [8] Fabre D, Oksengorn B. Pressure and density dependence of the CH_4 and N_2 lines in an equimolar CH_4/N_2 gas mixture. *Appl. Spectrosc.*, 1992, 46: 468-471.
- [9] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112:1-20.
- [10] Kerkhof A M, van den. The system CO_2 - CH_4 - N_2 in fluid inclusions: theoretical modeling and geological applications (Ph D Thesis). Vrije Universiteit Amsterdam, the Netherlands, 1988, 206.
- [11] Murphy P J, Roberts S. Laser Raman spectroscopy of differential partitioning in mixed-gas clathrates in H_2O - CO_2 - N_2 - CH_4 fluid inclusions—implications for their micro-thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 4 809-4 824.
- [12] Murphy P J, Roberts S. Micro-Raman spectroscopy of gas portioning during clathrate formation: implications for micro-thermaometric analysis. *Arch. Mineral.*, 1993, 49(1): 152.
- [13] Pasteris J D, Kuehn C A, Bodnar R J. Applications of the laser Raman microprobe RAMANOR U-1000 to hydrothermal ore deposits: Carlin as an example. *Econ.*

- Geol., 1986, 81: 915-930.
- [14] Pasteris J D, Wopenka B, Seitz J C. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 979-988.
- [15] Rosasco G J, Roedder E, Simmons J H. Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science*, 1975, 190: 557-560.
- [16] Rosasco G J, Roedder E. Applications of a new Raman microprobe spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phase in fluid inclusions in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, 43: 1 907-1 915.
- [17] Schrotter H W, Klockner H W. Raman scattering cross-section in gases and liquids //Weber A. *Raman spectroscopy of Gases and liquids*. Berlin: Springer-Verlag, 1979: 123-166.
- [18] Seitz J C, Pasteris J D, Chou I M. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. I. Quantitative composition and pressure determination of CH₄, N₂ and their mixtures. *American Journal of Science*, 1993, 293: 297-321.
- [19] Seitz J C, Pasteris J D, Wopenka B. Characterization of CO₂-CH₄-H₂O fluid inclusions by microthermometry and laser Raman microprobe spectroscopy: inferences for clathrate and fluid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 1 651-1 664.
- [20] Wopenka B, Pasteris J D. Limitations to quantitative analysis in of fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy. *Appl. Spectrosc*, 1986, 40: 144-151.
- [21] Wopenka B, Pasteris J D. Raman intensities and detections limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Anl. Chem.*, 1987, 59: 2 165-2 170.

流体包裹体拉曼光谱分析基本原理和方法

2.1 激光拉曼分析基本原理

2.1.1 拉曼光谱产生的原理

光与物质相互作用的现象早已为人们所熟知,如空气中的尘埃散射太阳光使天空呈蓝色。早在 1923 年, A. Semkal 等在理论上预言:光通过介质时,由于它们之间的相互作用,可以观测到光频率发生变化,相位也发生无规律的变化。1928 年,印度物理学家 C. V. Raman 和 K. S. Krishnan 首先在 CCl_4 液体的散射光中发现了频率的变化,这就是最早发现的拉曼现象。为纪念印度物理学家 Raman,这种现象就称为 Raman 散射。

当一束频率为 ν_0 的单色光照射到物质(固体、气体、液体)上时,一部分透射,一部分被反射,还有一部分向四周散射。在散射光中,除了与入射光频率 ν_0 相同的光外,还包含有一系列频率为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$ 的光,这部分频率有变化的光就是我们所说的拉曼散射光(其中 $\Delta\nu$ 即为拉曼位移)。在拉曼散射中,拉曼位移 $\Delta\nu$ 的数值与入射光的频率无关,仅取决于分子本身固有的振动和转动能级的结构(图 2-1)。

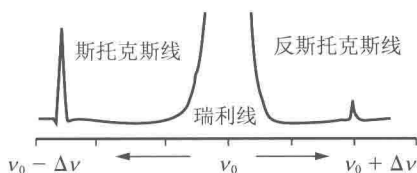


图 2-1 光散射现象

根据量子理论,频率为 ν_0 的入射单色光可看作是具有能量 $h\nu_0$ 的光子。当光子与分析物质碰撞时有两种情况:一种是弹性碰撞;一种是非弹性碰撞。在弹性碰撞中,只改变了光的方向,而光子的能量没有发生改变,光的频率也不会改变,这就是瑞利(Rayleigh)散射。在非弹性碰撞中,光子运动的方向和能量都发生了改变,因此光的频率也发生变化,这就是拉曼散射,频率之差 $\Delta\nu$ 叫拉曼位移。拉曼散射光对称地分布在瑞利散射光两侧,其强度要比瑞利光弱很多,通常为瑞利光的 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 倍。其中波长比瑞利光长的拉曼光叫斯托克斯线(Stokes 线),波长比瑞利光短的拉曼光叫反斯托克斯线(anti-Stokes 线)。

拉曼散射产生的根本原因是当光照射物质时,如果物质分子的某个振动可以引起分子