

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2022.05.13

引用格式: 何佳乐,潘忠习,杜谷. 激光拉曼光谱技术在地矿领域的应用与研究进展[J]. 中国地质调查,2022,9(5): 111 – 119. (He J L, Pan Z X, Du G. Application and research progress of Laser Raman spectroscopy in geology and mineral resources[J]. Geological Survey of China, 2022, 9(5): 111 – 119.)

激光拉曼光谱技术在地矿领域的应用与研究进展

何佳乐, 潘忠习, 杜谷

(中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 激光拉曼光谱技术作为一种微区定性分析方法,在地质矿产领域中的应用主要体现在流体包裹体分析、沉积有机质研究以及矿物组分鉴定方面。在流体包裹体分析中,诸如高斯-洛仑兹去卷积分峰、频移参数法、CO₂拉曼光谱压力计等方法以传统的定性分析为基础,借助峰面积、峰半高宽等拉曼特征参数与浓度、压力、同位素的良好线性关系,可对其盐度、压力、同位素进行分析;在沉积有机质研究中,碳质物拉曼温度计可反映岩石变质级别、有机质成熟度和热演化程度;在矿物组分鉴定中,运用点到点、点到面方式可方便快捷地对相似矿物、微小矿物进行鉴别。结合相关文献,评述了激光拉曼光谱在以上方面的最新发展,总结了现有成果和应用中存在的问题,认为这些新方法能较好地弥补传统方法的不足,但也需注意诸如荧光干扰、不同实验条件等对实验过程的便捷性、重现性和实验结果准确性的影响;认为未来应当加强激光拉曼光谱与其他仪器之间的联用,以提高测试效率,进一步拓展拉曼光谱技术在矿产资源利用与综合研究中的应用范围,为地质工作提供更为高效的技术手段。

关键词: 激光拉曼光谱; 流体包裹体; 沉积有机质; 矿物组分鉴定; 研究进展

中图分类号: P575; TE135

文献标志码: A

文章编号: 2095-8706(2022)05-0111-09

0 引言

激光拉曼光谱以拉曼散射原理为基础,是兼具方便、快捷、高精度等特点为一体的微区分析方法^[1]。由于其最小光斑为1 μm,且样品仓为开放式,因此区别于其他诸如红外光谱^[2]、扫描电镜能谱^[3]、电子探针^[4]、X衍射^[5]等微区方法,在通常情况下无需进行样品制备,对样品的形态和大小限制较少,适用于具有拉曼效应并需要保持物质原貌进行分析的样品(如宝玉石),亦避免了因无透射光而导致的在高倍数下寻找目标的不便,可直接实现在25~1 000倍透射光和反射光下对样品的观察和无损分析,被广泛应用于材料^[6]、医药^[7]、刑侦^[8]、地质学^[9]等领域。在地矿领域,主要用于流体包裹体和矿物包裹体分析^[1,10]、矿物与宝玉石组分鉴定^[11-12]、沉积有机质研究等^[13]。

近年来,经过技术的发展和研究的深入,该方

法在分析特定样品如流体包裹体、石墨碳质物等方面,以物质成分的拉曼光谱特征参数为基础,从定性分析逐渐发展为半定量分析^[10]。Marie等^[14]用激光拉曼光谱定量分析方法评估了主体矿物双折射对含混合气体(CO₂、N₂、CH₄)流体包裹体盐度定量测定的影响,并提出通过将样品放置于消光位来解决问题;叶旭等^[1]使用激光拉曼 mapping 技术对彩虹方柱石中的包裹体进行了研究,根据661 cm⁻¹拉曼峰确认了产生虹彩效应的针状包裹体中有更微小的磁铁矿包裹体;高晓英等^[15]利用激光拉曼频移标定矿物包裹体在常压条件下储存的残余应力,认为拉曼弹性矿物温压计可广泛应用于恢复俯冲带受后期热事件强烈改造的高压-超高压变质信息。这些研究成果极大促进了激光拉曼光谱在相关领域的应用,但受仪器自身条件所限仍存在问题,如检测时受矿物埋深、主矿物双折射以及荧光干扰等。本文结合前人研究与实际使用情况,阐述了激光拉曼光谱技术在包裹体分析、矿物组分

收稿日期: 2021-07-29; 修订日期: 2022-03-04。

基金项目: 国家公益性行业科研专项“岩矿鉴定与环境分析设备使用与维护管理技术方法研究(编号: 201311081-2)”项目资助。

第一作者简介: 何佳乐(1986—),女,工程师,主要从事流体包裹体与激光拉曼研究工作。Email: qianlideguangzhu@163.com。

鉴定和沉积有机质研究等领域的主要应用现状,在总结研究成果的同时,对现存问题进行了探讨。

1 在包裹体分析中的应用

包裹体按物理状态可以分为流体包裹体、岩浆包裹体和固体包裹体,按成因类型又可以分为原生、假次生和次生 3 类^[16]。流体包裹体可以解释地壳乃至地幔中流体参与下的各种地质作用过程,通过对其温度、成分、压力和同位素的研究,可了解成矿物质来源、成矿演化过程,划分成矿成藏期次。Khosravi 等^[17]对泽弗雷斑岩远景区的流体包裹体研究证明其成矿流体来源于高温岩浆流体,是由聚集在浅部地壳的岩浆侵入体释放出来的高盐液体和蒸汽所形成;Gao 等^[18]通过对青藏高原东南部伊顿地体南部的红山—斯卡岩型铜铅矿床进行流体包裹体研究,揭示该区域存在 4 种类型的流体包裹体,对应 3 个成矿阶段;Redina 等^[19]通过流体包裹体解析木什盖—胡达格杂岩中萤石的成矿作用,发现该区域是由石英—萤石演化为萤石—磷灰石—天青石,再演化为萤石—方解石,关键组分随着温度的下降,由硫酸盐转变为了碳酸盐;刘成川等^[20]结合流体包裹体研究与埋藏史模拟,证明彭州气田雷口坡组雷四上亚段储层经历了 2 期成藏,其生烃高峰为晚三叠世中期,高成熟演化阶段为晚三叠世末

期—晚侏罗世中期,在晚侏罗世中后期进入过成熟演化阶段。

在流体包裹体的相关研究中,激光拉曼光谱是一种可以方便获取各类物质成分信息的技术手段。由于流体包裹体中各类物质基本上都有自己的拉曼特征峰($\Delta\nu$ 峰),因此通常情况下成分信息可直接通过拉曼扫描获得^[21-22](表 1,图 1),而对于某些在室温下和氯盐溶液中不具拉曼活性的阴、阳离子团 $\Delta\nu$ 峰位,则可通过低温原位拉曼光谱法获得。

表 1 定性分析下的流体包裹体各相态
常见成分的拉曼特征峰^[21-22]

Tab.1 Qualitative analysis of the Raman shift for common ingredients in each phase of fluid inclusions^[21-22]

包裹体相态	成分	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
气相	CO ₂	1 285、1 388
	N ₂	2 331
	H ₂ S	2 611
	C ₃ H ₈	2 890
	CH ₄	2 917
	C ₂ H ₆	2 954
	H ₂	4 156
液相	H ₂ O	2 750 ~ 3 900
子矿物	石英	464
	方解石	1 085
	黄铁矿	342
	黄铜矿	293
	赤铁矿	1 313
	磁铁矿	667
	无水石膏	1 018

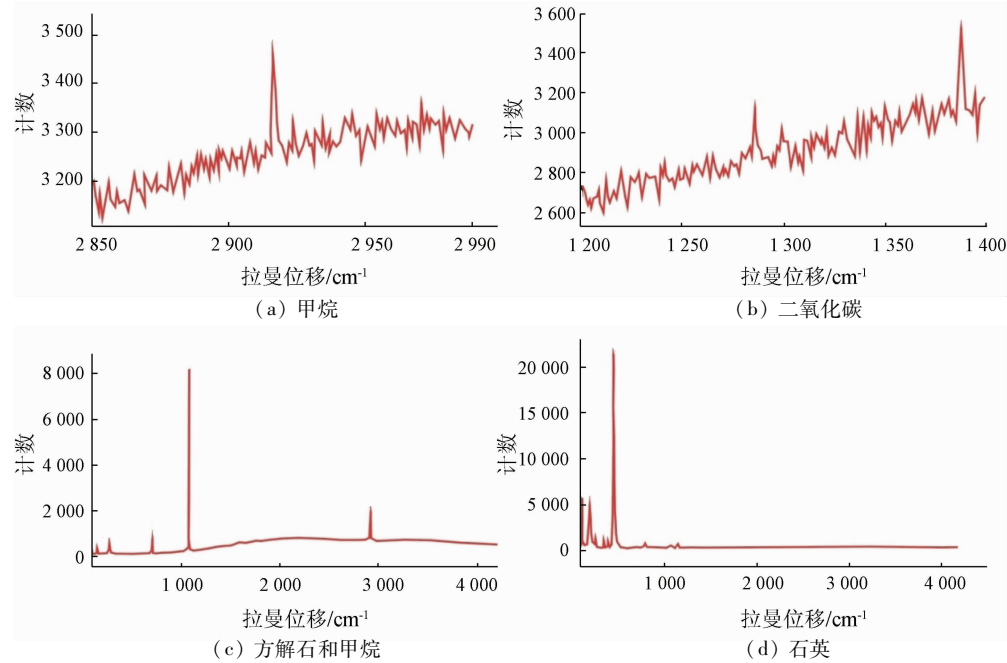


图 1 气相及固相物质的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectrograms of gas and solid phase materials

经过众多学者的研究,现已获得多种体系($\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ 等)的流体包裹体低温水合物拉曼光谱^[23-25]。在此基础上,通过各物质成分的拉曼特征参数与浓度、压力的良好线性关系,可进一步进行流体包裹体盐度、压力、同位素方面的计算^[26-27]。

由于流体包裹体盐度为氯化物单一溶质或多组分溶质的总浓度,针对不同体系、不同拉曼特征峰强度的流体包裹体,其盐度信息不仅可以采用低温原位法^[28-29]获得,还可通过频移参数法^[30]、拉曼峰强度面积积分法^[31]、 Cl^- 离子浓度校准曲线计算方法^[32]、高斯-洛仑兹去卷积峰^[33]、硫酸盐质量摩尔浓度内标法^[34]、 $\text{N}_2-\text{CH}_4(\text{CO}_2)$ 混合气体拉曼定量因子测定^[35]等定量分析方法获取。此外,研究表明压力对流体包裹体的拉曼光谱具有显著影响,其 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气相成分和石英、碳酸盐类矿物的 $\Delta\nu$ 峰位、峰形和拉曼特征参数(半高宽、面积等)会随压力增加而产生变化。近年来,相继有学者建立了针对不同类型和体系流体包裹体的拉曼光谱压力计算方法,如适用于流体包裹体子矿物的压力法^[36]、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 压力法^[37-38],适用于油气类和非油气类组分的压力法^[39-40]、 CO_2 压力法^[41]等;而流体包裹体的同位素信息亦可根据 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 的峰强(或峰面积)比值定量方法获得^[42-43]。

在针对其他类型包裹体(岩浆包裹体、固体包裹体)的研究中,拉曼光谱分析方法多以定性分析为主,集中于获取包裹体各相态成分信息。特别是在宝玉石鉴定中,区别于扫描电镜、电子探针等微区分析方法需要制样、且在大倍数下观察样品不方便等缺点,拉曼光谱分析法可以方便、快捷且直观地在偏反光显微镜下获取其内部各类包裹体的组分信息,原位、无损地对宝玉石进行品质鉴别。例如:鲁智云等^[12]通过拉曼光谱特征对北红和南红玛瑙作了鉴别;阮维迪等^[44]通过对巴基斯坦橄榄石中针状硼镁铁矿-硼铁矿、点状磁铁矿等特征矿物的包裹体组合进行研究,探讨了其产地鉴别的方法和依据;金晓婷等^[45]通过对含锰铁白云母中的组合拉曼峰进行研究,与相似的云母类矿物相区分;徐速等^[46]通过对四川凉山产出的南红玛瑙中红色和黑色球粒状矿物包裹体进行谱学特征研究,确定其分别为赤铁矿、黄铜矿和黄铁矿,并认为有

一定产地指示意义;叶旭^[1]等尝试使用拉曼面扫技术判断矿物中微小包裹体的存在,而高晓英等^[15]将其作为一种潜在的地质温度计使用。

以上分析方法拓展了激光拉曼光谱在包裹体研究中的适用范围,在一定程度上弥补了传统显微测温法出现的某些亚稳定状态的流体包裹体冰点测试困难的问题,以及因此而造成的压力计算误差^[26-27]。需要注意的是,虽然激光拉曼光谱方法自身的特性使其可以获取物质在显微镜下能观察到的深层次信息,从而在一定程度上避免了主矿物的各向异性和包裹体自身形状对拉曼光谱测试结果的影响,但碳酸盐主矿物的双折射、有机质的荧光效应、包裹体的埋藏深度等问题,同样也会对拉曼光谱测试效果产生较大的干扰。作为一种定性分析方法,只能做到相对定量,用于分析的拉曼特征参数不仅会受不同实验仪器、实验条件的影响,也会受上述样品因素的影响,致使其整体测试过程较为复杂,准确性、重现性和便捷性仍有待进一步提高。

2 在沉积有机质研究中的应用

沉积有机质广泛赋存于各类沉积岩和变质岩中,为生物体及其分解或合成的各种产物。在埋藏受热过程中,有机质的成分和结构会发生碳化,并在成岩与变质过程中随着变质程度的增加,进一步转变为有序度更高的石墨。石墨化过程中碳质物的结晶度与变质温度之间具有正相关性,是岩石变质程度的可靠指标^[13,47]。通过分析拉曼光谱参数,建立拉曼光谱温度计,可用于有机质或页岩热演化程度/成熟度^[48-51]、岩石变质级别划分^[52]等研究。

研究证明,碳质物在拉曼光谱中普遍存在 $1\,580\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,350\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 两个谱段的一阶振动峰,即D1峰 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 、D2峰 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 和G峰 $1\,580\text{ cm}^{-1}$,其中G峰代表石墨峰,D峰代表缺陷峰,随着古地温的升高,两峰的拉曼光谱参数比值存在变化,具体表现为当温度增加时,峰强度减弱,半高宽减小,两特征峰的相对拉曼位移差(分离度)减少而面积之比增大^[13,48-49]。基于此,研究人员先后建立了适用于区域变质岩、接触变质岩等不同岩性、温度区间的石墨化碳质物拉曼温度计,将温度区间扩展到了 $100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[48-49,52-56](表2)。

表 2 几种主要的碳质物质拉曼温度计

Tab. 2 Several major carbonaceous materials Raman thermometers

温度计算公式 $T/^{\circ}\text{C}$	适用温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	温度误差/ $^{\circ}\text{C}$	适用岩性	参考文献
$T = 737.3 + 320.9R_1 - 1067R_2 - 80.638R_1^2$	100 ~ 700	± 40	区域变质岩	Rahl 等 ^[54]
$T = -2.15\text{FWHM}_{\text{D1}} + 478$	200 ~ 400	± 30	区域变质岩	Kouketsu 等 ^[55]
$T = -6.78\text{FWHM}_{\text{D2}} + 535$	150 ~ 200	± 50	区域变质岩	Kouketsu 等 ^[55]
$T = -445R_2 + 641$	300 ~ 650	± 50	区域变质岩	Beyssac 等 ^[52]
$T = 221R_2^2 - 637.1R_2 + 672.3$	340 ~ 655	± 15	接触变质岩	Aoya 等 ^[56]
$T = 91.4R_2^2 - 556.3R_2 + 676.3$	300 ~ 655	± 30	区域变质岩	Aoya 等 ^[56]

注： $R_1 = (\text{D1}/\text{D2})_{\text{强度}}$ ； $R_2 = [\text{D1}/(\text{D1} + \text{D2} + \text{G})]_{\text{面积}}$ ； FWHM_{D1} 和 FWHM_{D2} 分别为 D1 峰和 D2 峰的全峰半高宽。

在热成熟度方面,可利用干酪根、固体沥青、碳化动植物化石以及矿物包裹中固体有机质的峰间距和峰高比计算样品的拉曼反射率($R_{\text{mc}}R_o$)。刘德汉等^[53]通过固体有机质的 D 峰和 G 峰的峰间距 ($G - D$) 和峰高比 (Dh/Gh) 与样品镜质组反射率 (νR_o) 之间的对应关系,在成熟到高成熟阶段(气煤到无烟煤阶段)和过成熟到超无烟煤阶段,分别使用公式 $R_{\text{mc}}R_o = 0.0537(G - D) - 11.21$ 和 $R_{\text{mc}}R_o = 1.1659(Dh/Gh) + 2.7588$ 进行了拉曼反射率计算;王民等^[57]建立了激光拉曼光谱技术新模型 RaMM(P),该模型使用范围为 $0.4\% < R_i$ (镜质组随机反射率) $< 2.5\%$,可有效评价沉积有机质热成熟度,反映镜质体反射率异常的问题,适用于缺少镜质组、反射率受到抑制、显微组分难以区分的沉积地层。

由此可以看出,拉曼光谱用作温度计时,中高温范围内较为准确,记录的是最高温变质温度,不受后期退变质的影响,而在进行成熟度计算时,亦无需区分镜质体和惰质体,能较好地解决传统镜质体反射法受样品数量、大小、形态和光学非均质性等因素的影响而出现的镜质体反射率异常。但在运用该方法时也需注意实验条件(激光波长、实验室温度、样品氧化等)和影响碳质物结晶度的因素,如压力、变质作用持续时间等,尚需建立针对低级变质岩的温度计和标准的样品制备与测试方法对比体系^[13,47]。

3 在矿物组分鉴定中的应用

传统的岩矿鉴定方法通常利用偏光或反光显微镜识别矿物,依靠鉴定者的经验和专业水平,具有较强的主观性。拉曼光谱利用矿物分子振动频率特征和振动模式区分矿物,被广泛应用于矿物

识别以及矿物结构变化,可以直接对矿物的相变、玻化和脱玻化、位错及重结晶等微区结构中发生的过程进行研究,并追溯其在地质作用过程中的热力学条件和演化历史^[58-59]。谢超等^[60]通过汶川地震断裂带断层泥矿物的拉曼光谱特征,证明断层泥中石英和方解石等矿物的拉曼位移因受到断层滑动、断裂带构造挤压应力作用,呈向高波数偏移的现象,为推测断层活动时断层面所受到的力学机制提供了依据;刘景波等^[61]利用阴极发光分类的基础上,用拉曼扫描方法分析了皖西南大别山地区榴辉岩带片麻岩中的锆石,并根据其峰位值和半高宽特征证明其经历了超高压的变质作用。

在矿物组分鉴定中,由于拉曼光斑最小可达 $1\text{ }\mu\text{m}$,因此可准确检测可能被鉴定人员忽略的微小矿物、因岩石薄片厚薄不均匀而导致矿物光性发生变化的矿物,以及光性相似的矿物(如碳酸盐族)^[62-63](图 1)。近年来随着技术的发展,拉曼光谱可实现由点到面的大面积扫谱,经过数据分析处理得到二维或三维图像,从而更直观地了解选定区域内的矿物组成信息,并估算出薄片中的同类矿物含量。如: Fernando 等^[9]利用面扫技术解决了富含 P - Li - Nb - Ta 的岩浆岩中 2 个磷酸盐组合的共生序列关系;何佳乐等^[64]利用面扫技术对岩浆岩和变质岩薄片进行了鉴定,相对于传统薄片鉴定,在细微矿物识别和矿物含量估算方面提升了准确率。

该技术在一定程度上能替代传统的岩矿鉴定,使其准确性、客观性得到进一步提高。但同时也需注意,一些本身就不具备拉曼效应的矿物,如自然金、自然银等纯金属,不适用于拉曼光谱分析,富含油气的沉积岩中的矿物由于荧光背景干扰过强,也会对拉曼光谱效果产生影响。

4 存在问题与研究趋势

激光拉曼光谱作为一种微区分析方法,具有的方便、快捷、原位、易于观察的特性使其区别于扫描电镜、电子探针、红外光谱等微区分析技术。与其他方法一样,激光拉曼光谱法依托于激光拉曼光谱仪,也存在一定的局限性,其中最主要的是荧光干扰问题。多数烃类物质都会引发拉曼光谱的强荧光效应,从而在测试时形成较高的荧光背景,掩盖物质本身的拉曼特征峰,因此在对油气包裹体的研究中,由于烃类物质众多,极易出现拉曼光谱法应用困难、测试结果不理想等情况。另外,物质的拉曼光谱特征参数也受激光功率强弱、峰位拟合位置等众多外在因素影响,波动较大,导致其定量分析的实际应用率始终不如定性分析;其次,激光拉曼光谱在矿物和油气包裹体方面的标准谱图库收录目前尚不完全,也易对测试后数据的整理和匹配造成不便;最后,激光拉曼光谱仪作为一台既可独立操作又可与其他仪器(扫描电镜、原子力显微镜等)联合使用的大型仪器设备,在部分地矿实验室中,受各类因素限制,其联用性并未能得到较好的应用,造成了一定的测试局限性。

目前荧光干扰的解决方法只能从激发光源上考虑,选择配备 1 064 nm 激光器或蓝光到紫外光(435.8 nm)的激光器来消除影响,但大部分地矿实验室配备的都是 514 nm、532 nm 或 785 nm 的激光器,其中 785 nm 虽然能够在一定程度上消除荧光干扰,但在烃类物质检测中的作用也有限,而 1 064 nm 的激光器则多用于材料研究方面。建议未来继续针对该方面进行研究,探索不依靠激光器就能消除荧光干扰问题的方法。另外,建立健全与地矿行业相关的各类物质的拉曼光谱标准谱图库,并加强显微激光拉曼光谱仪与其他仪器间的联用,可以有效提高测试效率,拓展显微激光拉曼光谱技术的应用范围。例如,将其与扫描电镜或原子力显微镜等方法联用,可针对纳米级样品的形貌、组构和成分进行观测。

目前地矿行业正处于转型升级期,随着“山水林田湖草沙”“健康地质”等概念的相继提出,地质研究的方向、对象正在逐渐改变。为了适应新方向带来的新需求,众多学者都在不断研究、探索新的

激光拉曼光谱方法,如孟庆国等^[65]通过 X 射线粉末衍射和拉曼光谱法联用来研究天然气水合物的晶体结构;定翔等^[66]针对激光共焦拉曼光谱仪三维移动平台定位不准确会导致图像畸变与样品不能匹配的问题,提出了一种简便的拉曼成像定位精度检测方法。这些新方法的应用使激光拉曼光谱以其独有的特性在地学各领域均可以发挥重要作用,具有较大的应用前景和潜力。

5 结论

激光拉曼光谱技术发展至今,已成为一种比较成熟的分析测试方法,在流体包裹体、沉积有机质、岩矿鉴定领域都可以发挥重要作用,具有样品制备简单、测试方便快捷、周期短等优点,但相关实验尚需注意样品荧光背景干扰、实验条件、仪器自身特点等因素的影响。建议针对相关方面的问题继续展开深入研究,并加强与不同仪器之间的联用,进一步完善和拓展该技术方法的应用范围,为矿产资源的综合利用提供先进的手段。

参考文献(References):

- [1] 叶旭,丘志力,陈超洋,等.拉曼面扫描无损鉴定矿物包裹体:以彩虹方柱石中的磁铁矿包裹体为例[J].光谱学与光谱分析,2021,41(7):2105-2109.
Ye X, Qiu Z L, Chen C Y, et al. Nondestructive identification of mineral inclusions by Raman mapping: Micro-magnetite inclusions in iridescent scapolite as example [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(7): 2105-2109.
- [2] Coblinski J A, Inda A V, Demattê J A M, et al. Identification of minerals in subtropical soils with different textural classes by VIS-NIR-SWIR reflectance spectroscopy [J]. CATENA, 2021, 203: 105334.
- [3] 万建军,潘春蓉,严杰,等.应用电子探针-扫描电镜研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征[J].岩矿测试,2021,40(1):145-155.
Wan J J, Pan C R, Yan J, et al. EMPA-SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan Uranium rare polymetallic deposit, Shaanxi Province [J]. Rock and Mineral Miner Analysis, 2021, 40(1): 145-155.
- [4] Deon F. Electron microprobe monazite ages from a tin placer deposit on Bangka Island, Indonesia [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2021, 217: 104844.
- [5] 冉敬,郭剑桥,杜谷,等. X 射线衍射全谱拟合法分析蓝晶石的矿物含量[J].岩矿测试,2019,38(6):660-667.
Ran J, Guo C F, Du G, et al. Quantitative analysis of mineral com-

- position of Kyanite by X-ray diffraction with rietveld refinement method[J]. *Rock and Mineral Miner Analysis*, 2019, 38(6): 660 – 667.
- [6] 程晓琴, 李慧君, 赵振新, 等. 原位拉曼光谱在碱金属离子电池炭负极材料研究中的应用[J]. *新型炭材料*, 2021, 36(1): 93 – 105.
- Cheng X Q, Li H J, Zhao Z X, et al. The use of in-situ Raman spectroscopy in investigating carbon materials as anodes of alkali metal-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(1): 93 – 105.
- [7] Zhang S Y, Chen H, Li R Y, et al. Raman spectroscopy and mapping technique for the identification of expired drugs[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 224: 1386 – 1425.
- [8] 万敬伟, 崔胜峰, 陈蕾, 等. 基于拉曼光谱鉴定黑色签字笔笔迹的种类与书写时间[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(4): 1156 – 1161.
- Wan J W, Cui S F, Chen L, et al. Identification of the types and writing time of black signature pen handwriting based on Raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(4): 1156 – 1161.
- [9] Fernando P A, Niels H, Philippe M. High spatial resolution Raman mapping of complex mineral assemblages: Application on phosphate mineral sequences in pegmatites [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 52(3): 690 – 708.
- [10] 何佳乐, 潘忠习, 冉敬. 激光拉曼光谱法在单个流体包裹体研究中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 383 – 391.
- He J L, Pan Z X, Ran J. Research progress on the application of laser Raman spectroscopy in single fluid inclusions[J]. *Rock and Mineral Miner Analysis*, 2015, 34(4): 383 – 391.
- [11] 姚畅, 宋昊, 李圻, 等. 胶东焦家金矿床中黄铁矿拉曼光谱特征及其成因指示意义[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(8): 2479 – 2483.
- Yao C, Song H, Li Q, et al. Micro Raman spectral characteristics and implication of Pyrite in the Jiaojia gold deposit, Jiaodong area, Shandong Province, China [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8): 2479 – 2483.
- [12] 鲁智云, 何雪梅, 林晨露, 等. 基于色度学-拉曼光谱特征鉴定北红和南红玛瑙[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2153 – 2159.
- Lu Z Y, He X M, Lin C L, et al. Identification of Beihong Agate and Nanhong Agate from China based on chromaticity and Raman spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2153 – 2159.
- [13] 田野, 田云海. 石墨化碳质物质拉曼光谱温度计原理与应用[J]. *地球科学进展*, 2020, 35(3): 259 – 274.
- Tian Y, Tian Y T. Fundamentals and applications of Raman spectroscopy of carbonaceous material (RSCM) thermometry [J]. *Advances in Earth Science*, 2020, 35(3): 259 – 274.
- [14] Marie C C, Alexandre T, Wen J W. Raman spectra of gas mixtures in fluid inclusions: effect of quartz birefringence on composition measurement[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 51(9): 1868 – 1873.
- [15] 高晓英, 夏梅, 周善勇, 等. 矿物包裹体弹性拉曼频移温压计原理及其地质应用[J]. *岩石学报*, 2021, 37(4): 974 – 984.
- Gao X Y, Xia M, Zhou S Y, et al. Principle and geological applicability of the Raman elastic geothermobarometry for mineral inclusion systems [J]. *Acta Petrologica Petrol Sinica*, 2021, 37(4): 974 – 984.
- [16] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- Lu H Z, Fan H R, Ni P, et al. *Fluid Inclusions* [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [17] Khosravi M, Rajabzadeh M A, Mernagh T P, et al. Origin of the ore-forming fluids of the Zefreh porphyry Cu – Mo prospect, central Iran: Constraints from fluid inclusions and sulfur isotopes[J]. *Ore Geology Geol Reviews*, 2020, 127: 103876.
- [18] Gao X, Yang L Q, Yan H, et al. Ore-forming processes and mechanisms of the Hongshan skarn Cu – Mo deposit, Southwest China: Insights from mineral chemistry, fluid inclusions, and stable isotopes[J]. *Ore and Energy Resource Resour Geology*, 2020(4): 4 – 5.
- [19] Redina A A, Nikolenko A M, Doroshkevich A G, et al. Conditions for the crystallization of fluorite in the Mushgai – Khudag complex (Southern Mongolia): Evidence from trace element geochemistry and fluid inclusions[J]. *Geochemistry*, 2020, 80(4): 125666.
- [20] 刘成川, 王园园, 赵爽, 等. 彭州气田雷口坡组流体包裹体特征及成藏期次[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2020, 35(6): 17 – 21.
- Liu C C, Wang Y Y, Zhao S, et al. Study on fluid inclusion characteristics and Hydrocarbon accumulation periods of Leikoupo formation in Pengzhou Gasfield[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University Univ: Natural Nat Science Sci Edition*, 2020, 35(6): 17 – 21.
- [21] Burke E A J. Raman micro-spectrometry of fluid inclusions[J]. *Lithos*, 2001, 55 (1/2/3/4): 139 – 158.
- [22] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A, et al. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 112: 1 – 20.
- [23] 陈勇, 林承焰, 于雯泉, 等. 原位低温拉曼光谱技术在储层流体包裹体分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(1): 95 – 97.
- Chen Y, Lin C Y, Yu W Q, et al. Application of in situ cryogenic Raman spectroscopy to analysis of fluid inclusions in reservoirs[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(1): 95 – 97.
- [24] 毛毳, 陈勇, 周瑶琪, 等. NaCl – CaCl₂ 盐水低温拉曼光谱特征及在包裹体分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(12): 3258 – 3263.
- Mao C, Chen Y, Zhou Y Q, et al. Cryogenic Raman spectroscopic characteristics of NaCl – H₂O, CaCl₂ – H₂O and NaCl – CaCl₂ – H₂O: Application to analysis of fluid inclusions[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(12): 3258 – 3263.
- [25] 杨丹, 徐文艺. NaCl – NaCl₂ – H₂O 体系低温拉曼光谱研

- 究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(3): 697–701.
- Yang D, Xu W Y. Cryogenic Raman spectroscopic studies in the system of $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(3): 697–701.
- [26] 丁俊英, 倪培, 饶冰, 等. 显微激光拉曼光谱测定单个包裹体盐度的实验研究[J]. 地质论评, 2004, 50(2): 203–209.
- Ding J Y, Ni P, Rao B, et al. Evaluation of the laser Raman microprobe method for the determination of salinity in a single fluid inclusion by using synthetic fluid inclusions [J]. Geological Geol Review, 2004, 50(2): 203–209.
- [27] Lu W J, Chou I M, Burruss R C, et al. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system with measured Raman shifts [J]. Geochimica et Cosmochimica Cosmochim Acta, 2007, 71(16): 3969–3978.
- [28] 陈小兰, 周振柱, 韩作振, 等. 低温拉曼光谱分析流体包裹体盐度的条件约束[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2446–2451.
- Chen X L, Zhou Z Z, Han Z Z, et al. The constraints on the method of using cryogenic Raman spectroscopy to determine the salinities of fluid inclusions [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(8): 2446–2451.
- [29] 王志海, 叶美芳, 董会, 等. 流体包裹体盐度低温拉曼光谱测定方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 813–821.
- Wang Z H, Ye M F, Dong H, et al. Study on salinity determination of fluid inclusions by cryogenic Raman spectroscopy [J]. Rock and Mineral Miner Analysis, 2014, 33(6): 813–821.
- [30] Mernagh T P, Wilde A R. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions [J]. Geochimica et Cosmochimica Cosmochim Acta, 1989, 53(4): 765–771.
- [31] 潘君屹, 丁俊英, 倪培. $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系人工流体包裹体中 CO_3^{2-} 离子的显微拉曼光谱研究[J]. 南京大学学报: 自然科学, 2012, 48(3): 328–335.
- Pan J Y, Ding J Y, Ni P. Raman micro-spectroscopy study of carbonate ion in synthetic fluid inclusions in system $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Nanjing University Univ: Natural Nat Sciences, 2012, 48(3): 328–335.
- [32] Wang X L, Hu W X, Chou I M. Raman spectroscopic characterization on the O–H stretching bands in $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ systems: Implications for the measurement of chloride concentrations in fluid inclusions [J]. Journal of Geochemical Geochem Exploration, 2013, 132: 111–119.
- [33] 杨丹, 徐文艺. 常见氯盐溶液水的拉曼包络线高斯-洛伦兹去卷积分峰定量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 376–382.
- Yang D, Xu W Y. Gauss-Lorentz quantitative research on O–H stretching Raman spectra of water in common chlorine salt solution [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(2): 376–382.
- [34] 杨源显, 王小林, 席斌斌, 等. 应用拉曼光谱定量分析流体中硫酸盐质量摩尔浓度: 内标选择和流体组分对分析结果的影响[J]. 地球化学, 2019, 48(4): 403–419.
- Yang Y X, Wang X L, Xi B B, et al. Influences of internal standards and fluid composition on Raman spectroscopic determination of the molality of dissolved sulfate [J]. Geochimica, 2019, 48(4): 403–419.
- [35] 席斌斌, 施伟军, 蒋宏, 等. $\text{N}_2 - \text{CH}_4 (\text{CO}_2)$ 混合气体在线标样制备及其拉曼定量因子测定[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 655–660.
- Xi B B, Shi W J, Jiang H, et al. Synthesis of $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ and $\text{N}_2 - \text{CO}_2$ gas mixtures as an online standard and determination of their Raman quantification factors of CH_4 and CO_2 [J]. Rock and Mineral Miner Analysis, 2014, 33(5): 655–660.
- [36] 郑海飞, 段体玉, 孙楠, 等. 一种潜在的地质压力计: 流体包裹体子矿物的激光拉曼光谱测压法[J]. 地球科学进展, 2005, 20(7): 804–808.
- Zheng H F, Duan T Y, Sun Q, et al. A Potential geological barometer: new method to determine the pressure with daughter minerals in fluid inclusion by Raman spectroscopy [J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(7): 804–808.
- [37] Zheng H F, Qiao E W, Yang Y P, et al. Determination of inner pressure for fluid inclusions by Raman spectroscopy and its application [J]. Geoscience Frontiers, 2011, 2(3): 403–407.
- [38] 乔二伟, 段体玉, 郑海飞. 流体包裹体压力计研究之一: 高温高压下 Na_2SO_4 溶液的拉曼光谱[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 89–92.
- Qiao E W, Duan T Y, Zheng H F. Study of pressure gauge for fluid inclusions: Raman spectroscopy of Na_2SO_4 solution at high temperature and high pressure [J]. Acta Mineralogica Mineral Sinica, 2006, 26(1): 89–92.
- [39] 乔二伟, 郑海飞, 徐备. 流体包裹体压力计研究之二: 高温高压下碳氢化合物的拉曼光谱[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 1981–1986.
- Qiao E W, Zheng H F, Xu B. No. 2 Study of pressure barometer for fluid inclusion: Raman spectroscopy of hydrocarbon at high temperature and high pressure [J]. Acta Petrologica Petrol Sinica, 2008, 24(9): 1981–1986.
- [40] 李晶, 毛世德, 郑海飞. 高温高压下 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 Raman 光谱的定量研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1747–1753.
- Li J, Mao S D, Zheng H F. Raman spectroscopic quantitative study of $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at high temperatures and pressures [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(7): 1747–1753.
- [41] 李佳佳, 李荣西, 刘海青. 激光拉曼光谱法测定流体包裹体压力的研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(7): 859–864.
- Li J J, Li R X, Liu H Q. Research progress on determination of pressure of fluid inclusion by laser Raman spectroscopy [J]. PT-CA: Chem. Anal, 2016, 52(7): 859–864.
- [42] 药瑛, 孙楠. 应用于流体包裹体 CO_2 碳同位素组成的拉曼光谱定量研究探讨[J]. 地球科学进展, 2016, 31(10): 1032–1040.

- Yao Y, Sun Q. Raman quantitative measurements for carbon isotopic composition in CO₂ - rich fluid inclusion: A preliminary study[J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31 (10): 1032 - 1040.
- [43] 李佳佳, 李荣西, 董会, 等. 应用显微激光拉曼光谱测定 CO₂ 气体碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}$ 的定量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(4): 1139 - 1144.
- Li J J, Li R X, Dong H, et al. Quantitative approach to determination of $\delta^{13}\text{C}$ value of CO₂ with micro - laser Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37 (4): 1139 - 1144.
- [44] 阮维迪, 周征宇, Dietmar S, 等. 巴基斯坦橄榄石宝石学及矿物谱学特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2021, 40(3): 593 - 604.
- Ruan W D, Zhou Z Y, Dietmar S, et al. A study of gemology and mineral spectroscopy characteristics of peridot from Pakistan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2021, 40(3): 593 - 604.
- [45] 金晓婷, 李国贵, 廖冰冰, 等. 一种云母石英质玉“草莓晶”的宝石学及振动光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2021, 23(3): 19 - 28.
- Jin X T, Li G G, Liao B B, et al. Gemmological and vibrational spectrum characteristics of micaceous quartzose jade “Strawberry Crystal”[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2021, 23(3): 19 - 28.
- [46] 徐速, 石小平. 含黑色草花状包裹体的南红玛瑙的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2021, 23(3): 29 - 36.
- Xu S, Shi X P. Mineralogical characteristic of Nanhong agate with black seaweed pattern mineral inclusion[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2021, 23(3): 29 - 36.
- [47] 黄保有, 张波, 张进江, 等. 碳质物拉曼光谱变质温度计及其在造山带热结构重建与演化中的应用[J]. *岩石学报*, 2020, 36(2): 526 - 540.
- Huang B Y, Zhang B, Zhang J J, et al. Carbon material Raman spectroscopy metamorphic thermometer and its application in reconstruction and evolution of orogenic belt thermal structure[J]. *Acta Petrologica Petrol Sinica*, 2020, 36(2): 526 - 540.
- [48] 汪洋, 胡凯. 应用激光喇曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度[J]. *矿物岩石*, 2002, 22(3): 57 - 60.
- Wang Y, Hu K. Using laser Raman spectrum parameters as indicators of maturation for organic carbon[J]. *J Mineral Petrol*, 2002, 22(3): 57 - 60.
- [49] 何谋春, 吕新彪, 姚书振, 等. 沉积岩中残留有机质的拉曼光谱特征[J]. *地质科技情报*, 2005, 24(3): 67 - 69, 79.
- He M C, Lyu X B, Yao S Z, et al. Raman spectrum of residual organic matter from sedimentary rocks[J]. *Geological Geol Science and Technology Technol Information*, 2005, 24(3): 67 - 69, 79.
- [50] 肖贤明, 周秦, 程鹏, 等. 高 - 过成熟海相页岩中矿物 - 有机质复合体(MOA)的显微激光拉曼光谱特征作为成熟度指标的意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2020, 50(9): 1228 - 1241.
- Xiao X M, Zhou Q, Cheng P, et al. Thermal maturation as revealed by micro - Raman spectroscopy of mineral - organic aggregation (MOA) in marine shales with high and over maturities[J]. *Science Sci China Earth Sciences*, 2020, 50(9): 1228 - 1241.
- [51] Du J Y, Geng A S, Liao Z W, et al. Potential Raman parameters to assess the thermal evolution of kerogens from different pyrolysis experiments[J]. *Journal of Analytical and Applied Appl Pyrolysis*, 2014, 107: 242 - 249.
- [52] Beyssac O, Goffé B, Chopin C, et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer[J]. *Journal of Metamorphic Metamorph Geology*, 2002, 20(9): 859 - 871.
- [53] 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 等. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1228 - 1241.
- Liu D H, Xiao X M, Tian H, et al. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications [J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(13): 1228 - 1241.
- [54] Rahl J, Anderson K, Brandon M, et al. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low - grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece[J]. *Earth and Planetary Planet Science Letters*, 2005, 240(2): 339 - 354.
- [55] Kouketsu Y, Mizukami T, Mori H, et al. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low - grade metamorphism using peak width[J]. *Island Arc*, 2014, 23(1): 33 - 50.
- [56] Aoya M, Kouketsu Y, Endo S, et al. Extending the applicability of the Raman carbonaceous - material geothermometer using data from contact metamorphic rocks [J]. *Journal of Metamorphic Metamorph Geology*, 2010, 28(9): 895 - 914.
- [57] 王民, Li Z S. 激光拉曼技术评价沉积有机质热成熟度[J]. *石油学报*, 2016, 37(9): 1129 - 1136.
- Wang M, Li Z S. Thermal maturity evaluation of sedimentary organic matter using laser Raman spectroscopy[J]. *Acta Petrolei Pet Sinica*, 2016, 37(9): 1129 - 1136.
- [58] 何佳乐, 潘忠习, 冉敬. 激光拉曼光谱在岩矿鉴定中的应用[J]. *四川地质学报*, 2016, 36(2): 346 - 349.
- He J L, Pan Z X, Ran J. The application of laser Raman spectroscopy to rock and mineral identification [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2016, 36(2): 346 - 349.
- [59] 吴辰泓, 姜呈馥, 王伟. 拉曼光谱地学应用及在页岩孔隙研究中的新进展[J]. *科技视界*, 2015(31): 30 - 31.
- Wu C H, Jiang C F, Wang W. The use of Raman spectroscopy in geosciences and its advance in nano - scale porosity of shale gas reservoirs[J]. *Science & Technology Technol Vision*, 2015(31): 30 - 31.
- [60] 谢超, 周本刚, 杜建国, 等. 汶川地震断裂带断层泥矿物拉曼光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6): 1562 - 1565.
- Xie C, Zhou B G, Du J G, et al. Characteristics of Raman spectra of minerals in gouge of the Wenchuan earthquake fault zone[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1562 - 1565.
- [61] 刘景波, 叶凯. 大别山榴辉岩带片麻岩的锆石拉曼光谱研究[J]. *岩石学报*, 2005, 21(4): 1094 - 1100.
- Li J B, Ye K. Laser - Raman spectroscopic studies on zircons of

gneisses from the eclogitic zone of the Dabie mountains[J]. Acta Petrologica Petrol Sinica,2005,21(4):1094-1100.

[62] 韩景仪,郭立鹤,陈伟十. 矿物拉曼光谱图集[M]. 北京:地质出版社,2016:147-151.

Han J Y, Guo L H, Chen W S. Kuangwu Raman Guangpu Tuji[M]. Beijing:Geological Publishing House,2016:147-151.

[63] 徐培苍,李如壁,王永强,等. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1996.

Xu P C, Li R B, Wang Y Q. Study of the Raman Spectroscopy in Geosciences[M]. Xi'an:Shaanxi Science and Technology Press, 1996.

[64] 何佳乐,龚婷婷,潘忠习,等. 细微矿物拉曼成像分析技术与方法研究[J]. 岩矿测试,2021,40(4):491-503.

He J L, Gong T T, Pan Z X, et al. Raman imaging analysis method of fine minerals in rock ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(4):491-503.

[65] 孟庆国,刘昌岭,李承峰,等. X射线粉晶衍射-拉曼光谱法研究含甲烷双组分水合物结构及谱学特征[J]. 岩矿测试, 2021,40(1):85-94.

Meng Q G, Liu C L, Li C F, et al. Characterization of binary hydrates containing methane by X-ray diffraction and microscopic laser Raman spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1):85-94.

[66] 定翔,付彦哲,李飞,等. 拉曼光谱仪成像定位精度检测方法[J]. 计量学报,2021,42(10):1271-1274.

Ding X, Fu Y Z, Li F, et al. The method for measuring the positioning accuracy of confocal Raman microscope[J]. Acta Metrologica Sinica, 2021,42(10):1271-1274.

Application and research progress of Laser Raman spectroscopy in geology and mineral resources

HE Jiale, PAN Zhongxi, DU Gu

(Chengdu Center of China Geological Survey, Sichuan Chengdu 610081, China)

Abstract: Laser Raman spectroscopy is a qualitative analysis method, with the characteristics of high precision, convenience and non-destructive. And it has made progress in the field of geology and mineral resources with the continuous improvement of technology in recent years, which was mainly reflected in fluid inclusion analysis, sedimentary organic matter research and mineral component identification. In fluid inclusion analysis, the traditional qualitative analysis, such as gaussian-lorentz to volume integral peak, the parameters of the frequency shift method and CO₂ Raman spectra method were set as basis, and the good linear relationships between Raman characteristic parameters of peak area and half peak and concentration, pressure, isotope were used together to analyze the pressure, salinity and isotopic. The metamorphic grade, maturity and thermal evolution degree of rock organic matter can be directly analyzed by the carbonaceous Raman thermometers in the study of sedimentary organic matter. The point-to-point and point-to-surface methods can be used conveniently and quickly to identify similar minerals and micro-minerals during identification of similar and microscopical mineral components. The latest development of laser Raman spectrum in the above aspects are reviewed and the existing achievements and the problems in the application are summarized in combination with related literature in this paper. The authors conclude that the lack of the traditional methods were offset by these new methods, and the influence of fluorescence interference and different experimental conditions on experimental convenience, reproducibility and accuracy should also be paid attention. Besides, the future development is put forward, and it is suggested that the combination of Laser Raman spectroscopy and other instruments should be used in conjunction to improve the testing efficiency, which could further expand the application scope of Raman spectroscopy in the utilization and comprehensive research of mineral resources, and provide a more efficient technical means for geological work.

Keywords: Laser Raman spectroscopy; fluid inclusion; sedimentary organic matter; mineral component identification; research progress

(责任编辑: 沈效群)