

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2021.04.023

天然流体包裹体均一状态下拉曼光谱研究

董会^{1,2}, 曹佰迪^{1,2}, 董敏³, 王志海^{1,2}, 韩延兵^{1,2}

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心,陕西 西安 710054;2. 岩浆成矿作用与找矿国土资源部重点实验室,陕西 西安 710054;3. 中国地质科学院地质力学研究所,北京 100081)

摘要:以天然流体包裹体为研究对象,将激光拉曼光谱和冷热台这 2 种测试手段很好的结合起来,进行均一状态下流体包裹体的拉曼光谱研究,对了解捕获高温高压下古流体性质,认识地球内部物质的相平衡、矿物的溶解、沉淀和迁移以及深部岩石熔融作用等具有重要参考意义。采用激光拉曼光谱探针与显微热台相联用原位在线测试技术,对石英脉中不同期次和不同相态的流体包裹体成分定性定量测定,得到常温和均一状态下的拉曼图谱,结合特征峰面积、强度及半高宽计算并对比分析包裹体挥发组分的组成发生的变化,及 H_2O-CO_2 、 H_2O-CH_4 、 $H_2O-CO_2-CH_4$ 混合流体的特性,重点讨论了高温均一状态下 2 种流体相(气态、液态)中非极性分子(CO_2 、 CH_4)对水分子氢键的影响。

关键词:拉曼光谱;流体包裹体;均一状态;流体水分子氢键

中图分类号:P575.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-6248(2021)04-0274-06

Study on the Raman Spectra of Natural Fluid Inclusions Under Uniform State

DONG Hui^{1,2}, CAO Baidi^{1,2}, DONG Min³, WANG Zhihai^{1,2}, HAN Yanbing^{1,2}

(1. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Magmatic Mineralization and Prospecting, MNR, Xi'an 710054, Shaanxi China; 3. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: This paper studies the Raman spectra of the fluid inclusions under uniform state with natural fluid inclusions as the research object, combining the two testing methods of laser Raman spectra and the heating-and-freezing stage. It has important references for finding the ancient fluid properties under high temperature and pressure, knowing the phase equilibrium of the earth interior material, the mineral dissolution, precipitation, and migration, and the function of deep rock melting. The high temperature characteristics of H_2O-CO_2 , H_2O-CH_4 and $H_2O-CO_2-CH_4$ mixed fluids were analyzed in situ by using laser Raman spectroscopic probe combined with a micro-thermal platform. The influence of the non-polar molecules (CO_2 , CH_4) on the hydrogen bond water molecules at high temperature uniform state was mainly discussed.

Keywords: Raman spectra; fluid inclusions; uniform state; hydrogen bond of fluid water molecules

收稿日期:2021-06-03;修回日期:2021-07-10

基金项目:中国地质调查局国土资源大调查项目“引进现代分析测试设备配套方法研究(激光拉曼光谱现代微区分析技术及其在地质中的应用)”(1212010816024)。

作者简介:董会(1981-)女,硕士,工程师,从事流体包裹体测试分析研究工作。E-mail:donghuidy@163.com。

显微激光拉曼光谱是最近 40 年才发展起来的新型微区分析技术,其在微区分析上所显示的高精度、高灵敏度、原位、无损和快速特点,使之逐渐成为地球科学基础研究中的一项重要分析手段(卢焕章等,2005)。激光拉曼光谱可对成岩、成矿、成油、成气相关的单个古流体包裹体不同时期的原生、次生包体成分进行定性、定量测试,在地质流体研究中不仅为流体包裹体相变理论提供了实验资料,也为建立流体包裹体地质温压计提供了新的依据,特别为烃类有机包裹体的鉴定提供了简单可行的测试手段,对研究油层、油气储存、运移规律及矿床的流体演化具有重要意义(杨龙伟等,2018;王飞等,2019)。但流体包裹体的拉曼测试由于常温下的实验条件与流体包裹体捕获时的温压环境有较大差异,导致常温下包裹体不同相态中各种分子密度的拉曼测试结果还不能真实的反映流体捕获的物理化学状态,存在着一定的偏差。如何尽可能地恢复或接近流体包裹体捕获时的物理化学环境就显得尤为重要,半导体制冷的流体包裹体测温装置(冷热台)恰恰解决了这一问题。将激光拉曼光谱和冷热台这 2 种测试手段很好的结合起来,使得均一状态下的流体包裹体原位在线激光拉曼光谱测试成为现实。因此,建立均一状态下流体包裹体挥发组分拉曼光谱测试,寻找出高温均一状态下包裹体挥发组分的变化规律及机理,可有效避免由于环境差异所带来的误差,将大大提高激光拉曼光谱测试的准确性和应用范围。

流体作为地球演化和成岩成矿过程的主要动力,广泛存在于地球的内部(闫馨云等,2019)。地球内部流体的主要成分是水,通常还含有电解质和非极性分子,如 NaCl 和 CO₂、CH₄ 等(Samson, 2003),它们的性质主要与水分子簇的结构有关,也即水分子的氢键结构密切相关(杨玉萍等,2009)。因此,对流体中水分子氢键的研究是探讨高温流体作用的基础(陈晋阳等,2003)。

1 实验部分

1.1 实验样品的选取

选择透光性较好的石英脉中不同期次和不同相态的天然流体包裹体,作为本次研究对象。

1.2 常温实验条件

本研究的全部测试工作是在中国地质调查局西安地质调查中心激光拉曼光谱实验室进行。测试仪器为英国雷尼绍(Renishaw)公司 inVia 激光拉曼光谱仪,激光波长有 514.5 nm 和 785 nm 两种可供选择,光谱分辨率为 1.0 cm⁻¹。冷热台为英国 Linkam 公司 TMS 94 型,联机显微镜为 LEICA 研究级地质显微镜。

选用 514.5 nm 氩离子激光器,输出功率 30 mW,50 倍长焦物镜,共焦模式。数据采集范围为 500~4 500 cm⁻¹,曝光时间 10 s,叠加 10 次,每个样品重复测试 3 次。数据采 a. 08d3-1(10x50); b. 08d55-5(10x50); c. 08d59-2(10x50); d. z-11(10x50); e. 08d55-5-3(10x50); f. z-11-2(10x50)集和处理软件为 Renishaw WiRE 2.0。

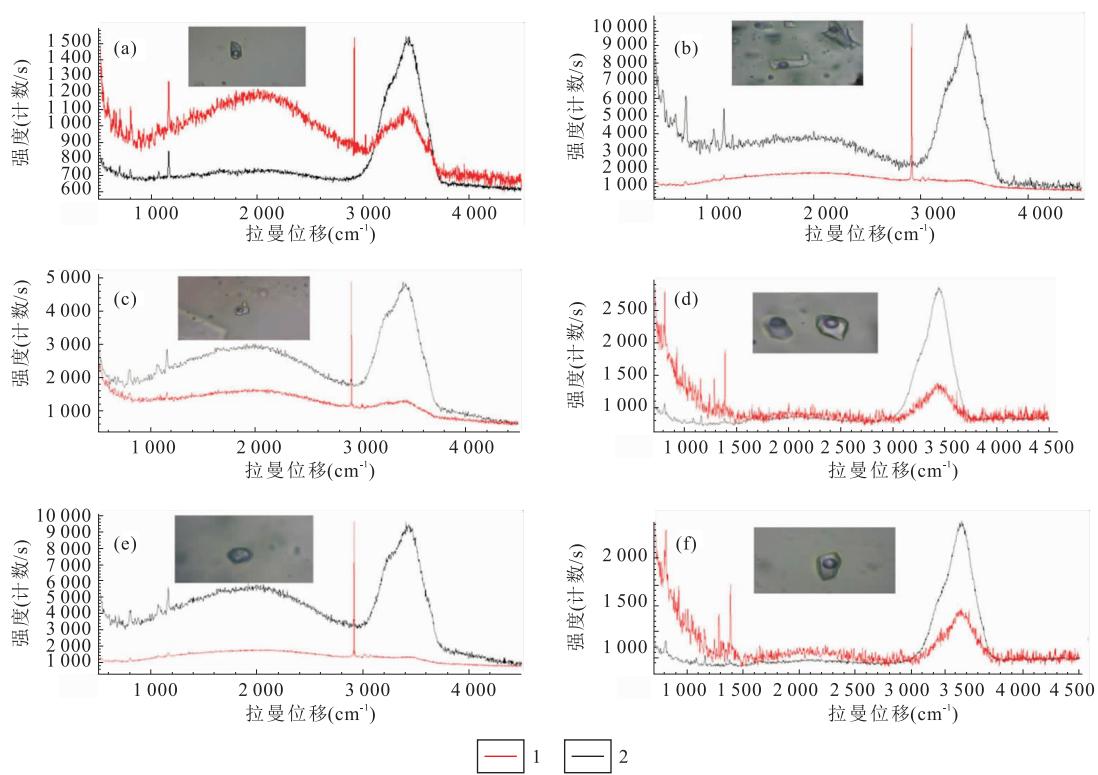
常温下流体包裹体的拉曼光谱测试结果如图 1 所示,在研究分析前人研究成果的基础上,依据包裹体分子组分拉曼光谱定量分析理论,即只要获得拉曼散射特征峰强度 I_i 值和各类分子的拉曼量化 F_i 因子,便可求得包裹体中各类分子组分的相对摩尔浓度(mol%) (徐培苍等,1996)。计算气、液相组分摩尔数百分含量如表 1 所示。

1.3 高温实验条件

选用 514.5 nm 氩离子激光器,共聚焦模式分析,输出功率为 30 mW,光栅为 1 800 刻/mm,狭缝为 20 μm,物镜为 50 倍长焦。数据采集范围为 500~4 500 cm⁻¹,曝光时间 10 s,叠加 10 次。包裹体的升温控制装置为 LinKam TMS94 型冷热台,每个样品重复测试 3 次,看其重复性。进行高温拉曼光谱实验仪器照片如图 2 所示。

将选用的自然界石英中气液两相流体包裹体测试样品,载入冷热台样品室,控制冷热台以 5 °C/min 的速率逐步升温,同时观察气液相相态和拉曼光谱的变化,当达到均一状态时,恒温控制在均一温度不变,即刻进行原位在线拉曼光谱测试(陈晋阳等,2002)。

利用显微热台的控温技术观察流体包裹体高温状态下的相态变化,在均一状态下对包裹体挥发组分进行显微拉曼测试,实验结果表明均一状态下的包裹体挥发组分的组成发生了很大的变化,出现了 2 种状态。



1. 气相拉曼图谱;2. 盐水溶液相拉曼图谱

a. 08d3 - 1(10x50); b. 08d55 - 5(10x50); c. 08d59 - 2(10x50); d. z - 11(10x50); e. 08d55 - 5 - 3(10x50); f. z - 11 - 2(10x50)

图 1 常温状态下包裹体的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of inclusions at the normal temperature condition

表 1 常温下流体包裹体气、液相拉曼光谱分析

Tab. 1 Analysis of gas and liquid Raman spectra of fluid inclusions at the normal temperature condition

样品原编号	主矿物及包体类别	包裹体气相挥发组分(摩尔%)				包裹体液相组分(摩尔%)		
		CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄
08d3 - 1	石英岩中晚期次生包体	96.3		3.7		99.5		0.5
08d55 - 5	石英岩晚期次生包体	5.8	92.6	1.6		98.6		1.4
08d59 - 2	石英岩中晚期次生包体		98.0	2.0		98.4		1.6
z - 11	石英岩早期次生包体	95.7	2.2	2.1		93.2	6.8	
08d55 - 5 - 3	石英岩中晚期次生包体		98.1	1.9		98.2		1.8
z - 11 - 2	石英岩原生包体	99.2		0.8		90.6	9.4	



图 2 Renishaw 激光拉曼光谱仪与 LinKam 冷热台联用

Fig. 2 Renishaw laser Raman spectrometer used in conjunction with LinKam

2 结果与讨论

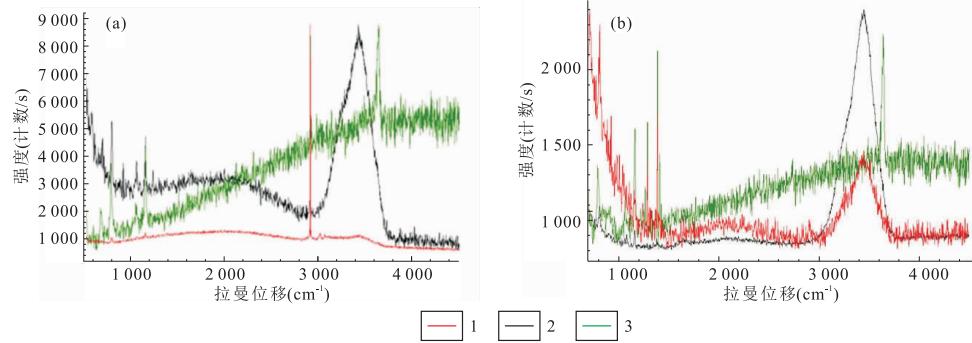
2.1 高温均一状态(气相)下挥发组分的拉曼光谱特征

均一为气相流体高温状态下的拉曼光谱如图 3 所示,从谱图 3 中可以看出,均一状态下挥发组分 CO₂(1 387 cm⁻¹)和 CH₄(2 917 cm⁻¹)的拉曼光谱特征峰峰形和半高宽均变化不大,位置略有下

降,这主要是由于随温度升高后,包裹体的内压增高,分子化合键力常数变化所致(Chen J Y, 2004)。另外均一前常温状态下气相主要挥发组分为CO₂和CH₄,随着温度升高,水分子不断进入气相组分中,直到最后形成均一的气态混合流体相,这时的气相挥发组分组成发生了巨大的变化,均一后的气相混合流体中水分子的摩尔比值占据了很大的成分(刘超英等,2004),同时均一状态下,水分子的拉曼特征峰(3 200 cm⁻¹、3 420 cm⁻¹)发生变化向高频方

向移动,峰形越来越尖锐,半高宽在不断减小,表明随着温度的升高,水分子的氢键作用(3 200 cm⁻¹)在快速降低,直至均一状态时完全消失。表明气态混合流体相中非极性分子CO₂、CH₄对水分子氢键作用有一定干扰,最终在均一状态下水分子拉曼特征峰仅表现为分子内的OH键伸缩振动特征。

根据包裹体成分拉曼光谱摩尔数百分含量计算方法,对均一状态下挥发组分含量进行计算,结果见表2。



1. 常温下气相拉曼图谱;2. 常温下盐水溶液相拉曼图谱;3. 均一状态下拉曼图谱

a. 08d55-5-3; b. z-11-2

图3 均一为气相流体包裹体高温高压状态下的拉曼光谱图

Fig. 3 Uniform for gas phase fluid inclusions under the condition of high temperature and high pressure Raman spectra

表2 均一状态(气态)下流体包裹体分子组分拉曼光谱分析

Tab. 2 Raman spectroscopic analysis of molecular components of fluid inclusions in a homogeneous state (gaseous state)

样品原编号	主矿物及包体类别	包裹体均一状态(气态)下挥发组分(摩尔%)			
		CO ₂	CH ₄	H ₂ O	均一温度(℃)
08d55-5-3	石英岩中晚期次生包体		9.3	90.7	365.2
z-11-2	石英岩原生包体	43.2		56.8	400.5

2.2 高温均一状态(液相)下挥发组分的拉曼光谱特征

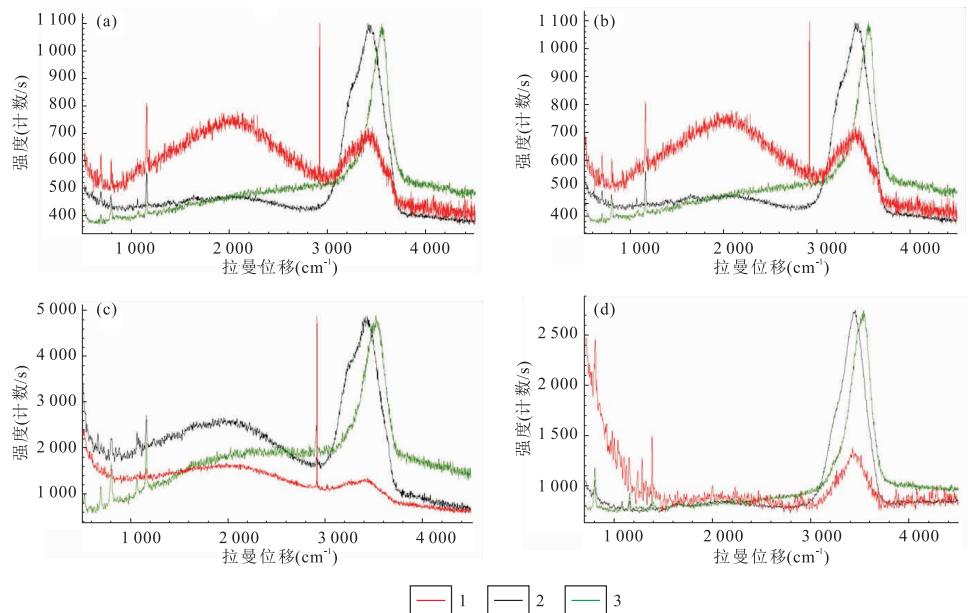
均一为液相流体包裹体高温高压状态下的拉曼光谱如图4所示,可见均一后包裹体中原有的挥发组分(CO₂、CH₄),在高温高压条件下完全溶解于水溶液中而形成了CO₂和CH₄溶液,这时的包裹体流体相是以液态水分子为主的液相混合流体,根据包裹体成分拉曼光谱摩尔数百分含量计算方法,对均一状态下挥发组分含量进行计算(徐培苍等,1996),其计算结果见表3。

对比常温和高温状态下水分子的拉曼光谱可以发现,在3 100~3 700 cm⁻¹由水分子OH伸缩振动引起的拉曼特征峰变化存在着氢键作用,水分子的OH伸缩振动存在着2种振动模式,即分子间和分

子内2种振动模式(表示为O-H···O,实线为分子内OH的作用,点线为不同水分子间的O···H作用,即氢键作用),氢键是分子间的作用,它的键强度比分子内的OH键弱,其振动频率也低于分子内OH振动频率(陈晋阳等,2002)。常温状态下水分子的伸缩振动拉曼光谱图,拉曼特征峰的半高宽比较大,特征峰的频率也比较低,但随着温度的升高,水分子的拉曼特征峰逐渐向高频方向移动,峰形越来越尖锐,半高宽在不断减小(Baumgartner M, 2008)。高温均一状态时水分子的拉曼光谱特征峰形态和位置都有较大的变化,其中3 410 cm⁻¹的特征峰峰值升高至3 580 cm⁻¹,并且特征峰的半高宽明显减小,于此同时3 200 cm⁻¹特征峰越来越弱,但与均一为气相

的流体包裹体相比,水分子的拉曼光谱峰形和半高宽都有很大的差别,说明即使在高温均一状态下液相流

体中依然存在着一定程度的水分子氢键作用,并且远大于气态混合流体相中的氢键作用。



1. 代表常温下气相拉曼图谱;2. 常温下盐水溶液相拉曼图谱;3. 均一状态下拉曼图谱

a. 08d3 - 1; b. 08d55 - 5; c. 08d59 - 2; d. z - 11

图4 均一为液相流体包裹体高温高压状态下的拉曼光谱图

Fig. 4 For uniform liquid fluid inclusions under the condition of high temperature and high pressure Raman spectra

表3 均一状态(液态)下流体包裹体分子组分拉曼光谱分析

Tab. 3 Fluid inclusions under uniform state (liquid) molecular components of Raman spectra analysis

样品原编号	主矿物及包体类别	包裹体均一状态(液态)下流体组分(摩尔%)			
		CO ₂	CH ₄	H ₂ O	均一温度(℃)
08d3 - 1	石英岩中晚期次生包体		1. 2	98. 8	375. 2
08d55 - 5	石英岩晚期次生包体		2. 7	97. 3	276. 4
08d59 - 2	石英岩中晚期次生包体		10. 6	89. 6	305. 1
z - 11	石英岩早期次生包体	7. 6		92. 4	397. 3

3 结论

研究表明,2种均一流体相(气态、液态)高温状态下的拉曼光谱存在很大的区别,气态流体相随着温度的不断升高,水分子的拉曼特征峰逐渐向高频方向移动($3\ 620\text{ cm}^{-1}$),峰形越来越尖锐,半高宽在不断减小,分子间的氢键作用随着温度的升高在不断减弱, $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 氢键拉曼特征峰在均一状态下发生突变直至消失,非极性分子对水分子氢键作用的影响非常明显。而液态流体相水分子氢键作用随温度升高而不断减弱,并呈现良好的线性关系,直至

达到均一状态依然保留部分水分子的氢键作用。对比气态流体相均一时的拉曼图谱,均一状态下液态流体相水分子氢键作用要强很多。

目前,流体包裹体挥发组分高温均一状态下显微拉曼光谱实验研究尚处于起步阶段,高温高压实验条件下包裹体挥发组分的变化机理(王睿等,2020),流体中水分子氢键的变化以及非极性分子(如CO₂、CH₄等)对其影响深远,尤其是均一前后水分子氢键作用强度的变化对流体中化合物形成、矿物的溶解和沉淀等地质作用之间的关系还有待进一步深入研究(韩海辉等,2018;夏冬等,2020)。

参考文献(References):

- 卢焕章,范宏瑞,倪培,等.流体包裹体[M].北京:科学出版社,2005.
- LU Huanzhang, FAN Hongrui, NI Pei, et al. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- 徐培苍,李如璧,王永强,等.地学中的拉曼光谱[M].陕西:陕西科学技术出版社,1996.
- XU Peicang, LI Rubi, WANG Yongqiang, et al. Study of the Raman spectroscopy[M]. Shaanxi: Shaanxi Science and Technology Press, 1996.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善.高温下合成包裹体中流体水分子氢键的拉曼光谱分析[J].岩矿测试,2002,21(3):166-170.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan. High temperature fluid inclusions of synthesis of water molecule hydrogen bond Raman spectra analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(3):166-170.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善.流体包裹体的拉曼光谱分析进展[J].矿物岩石地球化学报,2002,21(2):133-138.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan. Raman spectral analysis of fluid inclusions are reviewed[J]. The Mineral Rock Geochemistry, 2002, 21(2):133-138.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善.以合成包裹体作压腔进行高温下NaCl-CO₂-H₂O混合流体的拉曼光谱原位分析[J].光谱实验室,2002,19(4):427-431.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan. With synthetic inclusions under high temperature pressure chamber NaCl-CO₂-H₂O mixed fluid of Raman spectroscopy in situ analysis[J]. Spectral Laboratory, 2002, 19(4):427-431.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善.高温高压下C-O-H流体的研究[J].地质地球化学,2002,30(1):91-106.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan. C-O-H under high temperature and high pressure fluid research[J]. Geological and Geochemical, 2002, 30(1):91-106.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善,等.等容条件下H₂O-CO₂-CH₄混合流体的高温拉曼光谱就位分析[J].高压物理学报,2003,17(1):8-15.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan, et al. Under the condition of constant volume H₂O-CO₂-CH₄ mixed fluid of high temperature Raman spectroscopy in place analysis[J]. Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(1):8-15.
- 陈晋阳,郑海飞,曾贻善,等.以合成包裹体为腔体进行高温下流体的拉曼光谱原位分析[J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):726-729.
- CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan, et al. With synthetic fluid inclusion as a cavity for high temperature Raman spectroscopy in situ analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(4):726-729.
- 刘超英,周瑶琪,陈勇,等.人工合成碳酸盐岩流体包裹体实验与定量分析[J].岩矿测试,2004,23(3):161-167.
- LIU Chaoying, ZHOU Yaoqi, CHEN Yong, et al. The artificial synthesis of carbonate fluid inclusions experiment and quantitative analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23 (3): 161-167.
- 杨玉萍,郑海飞,张立飞,等.高温高压下NaCl-H₂O体系的Raman光谱分析:一种新的流体包裹体盐度测定方法[J].岩石学报,2009,25(8):2023-2028.
- YANG Yuping, ZHENG Haifei, ZHANG Lifei, et al. Under the high temperature and high pressure NaCl-H₂O system of Raman spectroscopy: a new method for determination of fluid inclusion salinity[J]. Journal of Rock, 2009, 25(8):2023-2028.
- 杨龙伟,杨兴科,韩珂,等.南秦岭汉阴北部长沟金矿床流体包裹体特征[J].西北地质,2018,51(2):178-185.
- YANG Longwei, YANG Xingke, HAN Ke, et al. Fluid Inclusions of the Changgou Gold Deposit in North Hanyin, South Qinling[J]. Northwestern Geology, 2018, 51(2):178-185.
- 韩海辉,任广利,张转,等.北山方山口地区典型蚀变岩矿的光谱特征研究[J].西北地质,2018,51(4):263-275.
- HAN Haihui, REN Guangli, ZHANG Zhan, et al. Spectral Characteristics of Typical Altered Rocks and Minerals from Fangshankou Area in Beishan[J]. Northwestern Geology, 2018, 51(4):263-275.
- 王飞,杨海,汪佩佩,等.小秦岭Q1403金矿床成矿热液迁移方向的测定[J].西北地质,2019,52(1):143-157.
- WANG Fei, YANG Hai, WANG Peipei, et al. Migration Direction Determination of Ore-forming Hydrothermal Fluid from the Q1403 Gold Deposit in Xiaoqinling Area [J]. Northwestern Geology, 2019, 52(1):143-157.
- 闫馨云,焦建刚,董一博,等.汉阴北部吴家湾金矿地质特征及流体包裹体研究[J].西北地质,2019,52(4):182-193.
- YAN Xinyun, JIAO Jiangang, DONG Yibo, et al. Geological Characteristics and Fluid Inclusions of the Wujiawan Gold Deposits in Northern Hanyin, Shaanxi[J]. Northwestern Geology, 2019, 52(4):182-193.
- 王睿,孙丰月,王文元,等.吉林省南岔金矿床成矿流体特征及来源研究[J].西北地质,2020,53(1):49-56.
- WANG Rui, SUN Fengyue, WANG Wenyuan, et al. Study on the Characteristics and Origin of Ore-forming Fluids of Nancha Gold Deposit in Jilin Province[J]. Northwestern Geology, 2020, 53(1):49-56.
- 夏冬,罗照华,王君良,等.新疆鄯善县阿奇山铅锌(铜)矿床流体包裹体特征及成矿模式[J].西北地质,2020,53(1):76-90.
- XIA Dong, LUO Zhaohua, WANG Junliang, et al. YANG Yi. Fluid Inclusion Characteristics and Metallogenetic Model of the AqishanPb-Zn(Cu) Deposit, Shanshan County, Xinjiang[J]. Northwestern Geology, 2020, 53(1):76-90.
- Baumgartner M, Bakker R J. Raman spectroscopy of pure H₂O and NaCl-H₂O containing synthetic fluid inclusions in quartz-a study of polarization effects[J]. Miner. Petrol., 2008, DOI: 10.1007/s00710-008-0028-z.
- Chen J Y, Zheng H F, Xiao W S, et al. Raman spectroscopic study of CO₂-NaCl-H₂O mixtures in synthetic fluid inclusions at high temperatures. Geochim. Cosmochim. [J]. Acta, 2004, 68: 1355-1360.
- Samson I M, Walker R T. Cryogenic Raman spectroscopic studies in the system NaCl-CaCl₂ and applications for low-temperature phase behavior in aqueous fluid inclusions[J]. The Canadian Mineralogist, 2000, 38:35-43.