

## 方解石晶体定向性对水的拉曼光谱影响的实验评估 ——天然包裹体盐度的测定

刘 显<sup>1</sup>, 陈强路<sup>2</sup>, 王小林<sup>1\*</sup>, 丘 旂<sup>2</sup>, 杨源显<sup>1</sup>

(1. 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210023; 2. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 无锡, 214126)

**摘 要:** 拉曼光谱是一种原位、快速、无损的分析技术, 被广泛用于流体包裹体组分的定性描述和半定量-定量分析。盐水溶液的 OH 伸缩振动谱峰( $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O)随流体盐度升高向高波数偏移, 同时其对称性也逐渐增强, 是反映流体盐度的良好指标。需要注意的是, 具有双折射性的寄主矿物本身的晶体定向性也会影响  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 谱峰的峰形, 是限制该方法应用于自然包裹体盐度测定的重要因素。方解石是最常见的包裹体寄主矿物之一, 其晶体定向性对  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 谱峰的影响规律缺少系统的实验研究。应用熔融毛细硅管合成包裹体技术制备了一系列含不同浓度 NaCl 溶液的透明腔体, 在室温条件下收集其拉曼光谱, 经过拟合处理后, 建立了 NaCl 浓度和拉曼光谱参数之间的定量关系。而后, 系统分析了沿 {1011}、{1121} 和 {0001} 方向制备的方解石薄片的方向性对溶液的  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 谱峰的影响规律。方解石晶体定向性对  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 光谱形态的影响表现为使低波数部分得以增强或者减弱。在系统实验观测的基础上, 提出了较为可行的方解石中包裹体盐度的原位拉曼光谱测定流程, 即将包裹体片旋转 0°~180°获取多条拉曼光谱, 经拟合处理后获得其光谱参数的平均值, 而后计算流体盐度。最后, 将该方法应用于地质实例分析, 测定了瑶岗仙钨矿晚期热液方解石脉中的包裹体盐度, 并与显微测温法进行了对比, 其偏差在 ±5% 以内。

**关键词:** 拉曼光谱, 方解石, 晶体定向性, 流体包裹体, 盐 度

**中图分类号:** P61, P59

**文献标识码:** A

## Experimental evaluation of the effect of calcite crystal orientation on the Raman spectrum of water: Application to the determination of salinity of natural fluid inclusions

Liu Xian<sup>1</sup>, Chen Qianglu<sup>2</sup>, Wang Xiaolin<sup>1\*</sup>, Qiu Ye<sup>2</sup>, Yang Yuanxian<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China;

2. Petroleum Exploration and Production Research Institute of SINOPEC, Wuxi, 214126, China)

**Abstract:** Raman spectroscopy is an *in situ*, fast, and nondestructive analytical technique, which is widely used for qualitative description, semi-quantitative and quantitative analysis of fluid inclusion components. The Raman OH stretching band of water ( $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O) shifts to higher wavenumber and becomes sharper and more symmetric with increasing NaCl concentration, which can be used to investigate the salinity of the aqueous phase inside the fluid inclusion. It should be noted that crystal orientation of the host mineral with birefringence also influences the  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O band shape, which limits the application of this method to the determination of fluid salinity in natural fluid inclusions. Calcite is one of the most common host minerals of fluid inclusions. However, experimental investigations on the effects of calcite crystal orientation on  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O band are lacking.

基金项目: 国家自然科学基金(41922023, 41830425)

收稿日期: 2020-03-03

\* 通讯联系人, E-mail: xlinwang@nju.edu.cn

In this paper, a series of fused silica capillary capsules (FSCCs) containing different concentrations of NaCl solutions were prepared. Raman spectra of these solutions were collected at room temperature and the quantitative relationship between NaCl concentration and Raman spectral parameter was established. Three calcite thin sections were prepared along the  $\{1011\}$ ,  $\{1121\}$  and  $\{0001\}$  orientations. The calcite thin section was placed on the FSCC containing water or NaCl solution. Then, the calcite thin section was rotated clockwise for  $180^\circ$ ; Raman spectra were collected at intervals of  $15^\circ$ . The effect of calcite crystal orientation on the  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O band was investigated by comparing these spectra collected at different rotation degrees. This effect can be described as either the low wavenumber component or the high wavenumber component of  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O band was enhanced. Based on these experimental investigations, a feasible method was proposed for the measurements of the salinity of fluid inclusions hosted in calcite. It is recommended that multiple Raman spectra should be collected at intervals of  $15^\circ$  when fluid inclusion wafer was rotated by  $180^\circ$ . Then, the average value of the spectral parameter was obtained and used to calculate salinity. At last, we measured the salinity of fluid inclusions in the late hydrothermal stage calcite in vein-type tungsten deposit at Yaogangxian by applying the microthermometric and *in situ* Raman spectroscopic methods. The results show that the salinity of natural calcite-hosted fluid inclusion can be measured using *in situ* Raman spectroscopic method. The salinity deviation obtained by these two methods was reported to be within  $\pm 5\%$ .

**Key words:** Raman spectroscopy, calcite, crystal orientation, fluid inclusion, salinity

地质流体是热量和物质交换的重要媒介<sup>[1]</sup>, 参与了成岩成矿等地质过程<sup>[2]</sup>. 矿物中的流体包裹体是记录地质流体信息(如温度、压力、流体组成等)的重要载体<sup>[3]</sup>. 盐水溶液是最常见的地质流体之一, 包裹体中流体盐度的测定对重建相关地质作用过程至关重要. 一般来讲, 地质流体中的阴离子主要为  $\text{Cl}^-$ , 有时含少量的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 而阳离子的种类较多, 主要为  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>[3]</sup>. 流体包裹体测试分析方法的形成始于 20 世纪中叶, 70 年代趋于成熟<sup>[4]</sup>. 目前, 最常用的单个包裹体盐度分析方法是显微测温技术. 该方法的理论基础是稀溶液的冰点下降数值与溶质的种类及性质无关, 而仅仅取决于溶解在水中的溶质的质量摩尔浓度<sup>[3]</sup>. 该方法的应用需具备两个前提: (1) 包裹体中流体相变温度的准确测定; (2) 流体  $PVTx$  性质的准确刻画. 然而, 在实际操作过程中, 由于包裹体较小(如  $< 5 \mu\text{m}$ )、气体水合物形成或者亚稳态的存在, 相变温度难以准确观察<sup>[5]</sup>. 地质流体成分往往较为复杂, 而现有的流体  $PVTx$  模型大多针对简单体系, 在应用测温数据解释流体组成时也会受到限制<sup>[6]</sup>. LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 是近年来兴起的单个包裹体成分测定方法, 然而其对样品具有破坏性, 并且其内标也往往依赖于包裹体盐度的测定.

激光拉曼光谱是一种原位、无损的分析技术, 其空间分辨率可以达到  $2 \mu\text{m}$ , 能够对单个包裹体进行原位定性描述和半定量-定量分析<sup>[1,7]</sup>. 目前, 该方法已被广泛应用于流体包裹体的成分、压力测定和子矿物鉴定等<sup>[8-10]</sup>. 对于盐度测定, 地质流体中最常见的无机盐是氯化物, 但其不具拉曼活性. 前人研究表明, 随着溶液中氯化物浓度的升高, 水的 OH 伸展振动峰( $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O, 约  $2700 \sim 3900 \text{ cm}^{-1}$ ) 逐渐向高波数偏移, 并且其低波数部分( $\sim 3220 \text{ cm}^{-1}$ ) 减弱, 高波数部分( $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) 增强<sup>[1,5]</sup>. 因此, 学者大多通过分析氯化物对  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 峰的影响规律来实现盐度的测定<sup>[1,5,11]</sup>. 这些研究表明, 应用拉曼光谱测定包裹体盐度在理论上是可行的. 然而, 在进行天然流体包裹体盐度测定时, 还需考虑双折射矿物本身对  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 光谱形态的影响. 前人研究发现<sup>[2]</sup>, 即便是对于矿物薄片中的同一个流体包裹体, 当薄片在载物台上旋转不同的角度时, 包裹体  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 光谱形态也有较大差异. 显然, 这种矿物晶体定向性对  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 光谱形态的影响会导致盐度测试偏差. 萤石为均质矿物, 具有各向同性, 因而不会发生双折射现象, 均质矿物晶体定向性不影响水的  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O 光谱形态<sup>[12]</sup>. 石英是流体包裹体常见的寄主矿物, 具有双折射性. 前人<sup>[2,12]</sup>按照垂直于光轴和平行于光轴的方向对石英进行了切片, 发现当入射光平行

于光轴方向时,石英的晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态影响较小;当入射光垂直于光轴方向时,石英的晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态影响较大.在后一种情况下,可旋转薄片方向,在处于消光位时收集光谱,以最大限度地降低矿物本身对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响<sup>[2,12]</sup>.方解石也是流体包裹体重要的寄主矿物,在金属矿床中常作为重要的脉石矿物,也常在油气储层中出现,其中捕获的流体包裹体记录了流体活动的重要信息.然而,关于方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响规律却缺少系统的实验研究,严重制约了原位拉曼光谱定量分析方法的应用.

本文着重探讨方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱的影响规律,在此基础上,提出可操作的技术流程以降低方解石晶体定向性对其中包裹体盐度测定的影响,以拓展原位拉曼光谱定量分析技术在流体包裹体研究领域的应用范围.具体工作包括:(1)制备了含0~5.70 mol·kg<sup>-1</sup>的NaCl标准溶液,并封于熔融毛细硅管胶囊(Fused Silica Capillary Capsule, FSCC)<sup>[1,13]</sup>之中.在室温条件下收集这些

溶液的 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱,经拟合处理后建立了氯浓度标定曲线;(2)分析了沿{1011}{1121}和{0001}方向制备的方解石薄片的方向性对纯水和盐水溶液 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O谱峰形态的影响规律;(3)将实验认识应用到天然流体包裹体分析,并与显微测温数据进行了对比,进而提出了应用拉曼光谱原位分析技术测定方解石中流体包裹体盐度的方法.

## 1 实验步骤与数据处理

**1.1 标样制备** 采用去离子水和分析纯NaCl(纯度>99.5%;Sigma-Aldrich)配置浓度为0~25 wt%的标准溶液,对应的质量摩尔浓度在0~5.70 mol·kg<sup>-1</sup>(表1).为了防止光谱收集过程中蒸发作用对溶液浓度的影响,事先将上述标准溶液封装于熔融毛细硅管胶囊(FSCC)之中.制备FSCC的熔融毛细硅管购自Polymicro Technologies, LLC(<http://polymicro.com>),其外径为300 μm,内径为100 μm,长度约6 cm. FSCC制备过程参考Chou et al<sup>[13]</sup>和Wang et al<sup>[1]</sup>,制备好的FSCC长度一般小于2 cm.

表1 标准NaCl溶液的浓度和 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O谱峰拟合结果

Table 1 Compositions of aqueous NaCl solutions and the deconvolution of the OH stretching bands using two Gaussian sub-bands

NaCl浓度 (wt%)	质量摩尔浓 度(mol·kg <sup>-1</sup> )	$\nu$ (HBS)	$\nu$ (HBW)	$I_{\text{HBS}}$	$I_{\text{HBW}}$	$FWHM_{\text{HBS}}$	$FWHM_{\text{HBW}}$	$K'$	$\Delta K'$
0	0	3209.49	3435.60	21385.10	36374.30	223.83	288.57	1.31931	0.00000
1	0.17284	3211.95	3437.91	10221.20	16980.20	228.51	283.85	1.33737	0.01737
3.5	0.62063	3215.52	3442.45	7141.01	12782.50	228.49	276.17	1.48099	0.16099
5	0.90061	3214.77	3445.02	4942.96	9144.93	237.36	282.07	1.55685	0.23685
8	1.48796	3218.38	3444.58	8704.45	18437.50	218.48	265.90	1.74044	0.42044
9	1.69235	3219.06	3444.97	8988.12	19289.80	217.63	264.26	1.76746	0.44746
10	1.90129	3220.08	3445.71	9043.56	19825.00	215.18	262.73	1.79543	0.47543
15.5	3.13881	3225.09	3448.52	16035.90	42081.80	206.19	249.84	2.16571	0.84571
18.65	3.92293	3226.43	3449.36	7922.71	23322.00	197.71	246.28	2.36314	1.04314
25	5.70386	3229.54	3449.82	6998.69	25727.40	181.12	236.98	2.80956	1.48956

**1.2 实验设计** 沿 $\{1011\}$ 和 $\{0001\}$ 方向分别切三片方解石薄片,双面抛光,最终厚度约为150  $\mu\text{m}$ . 将一中间开槽的银片置于共聚焦显微拉曼光谱仪的载物台上,而后将装有纯水或3 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl溶液的FSCC放到一银片的凹槽中(图1). 将方解石薄片盖于FSCC之上,而后顺时针按一定角

度间隔旋转载物台,并在室温条件下收集不同旋转角度时溶液的拉曼光谱(图1). FSCC的材质是均质熔融 $\text{SiO}_2$ ,硅管本身对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态不会产生影响<sup>[12]</sup>. 因此,其他条件不变时,不同旋转角度时 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的变化仅受方解石定向性的影响.

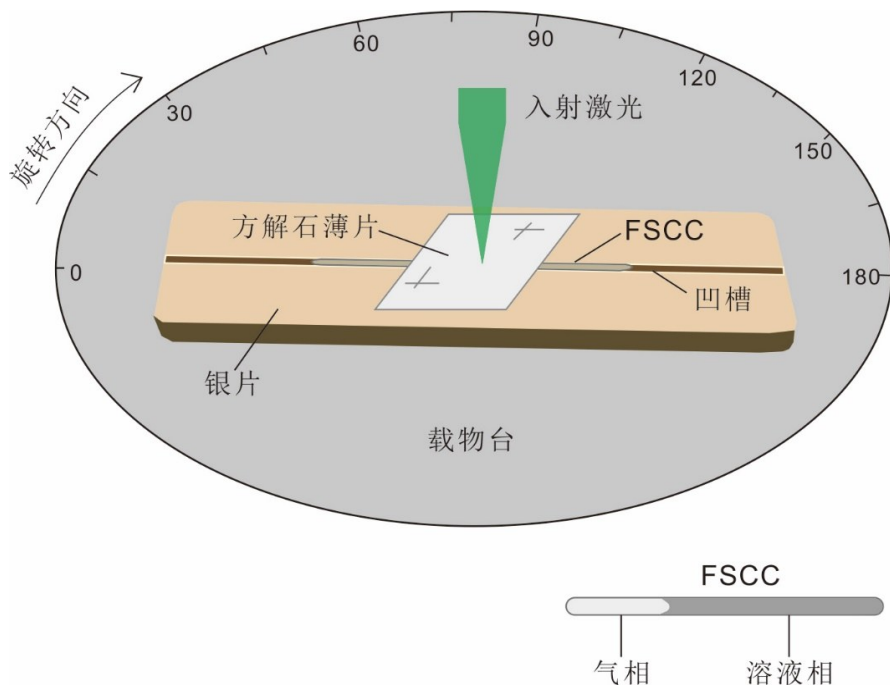


图1 实验设计图(用于收集方解石薄片下标准溶液的拉曼光谱)

Fig. 1 A sketch diagram showing the experimental design (used to collect the Raman spectra of reference solution sample covered by different calcite wafers)

拉曼光谱仪的仪器型号为JY/Horiba LabRam HR800. 激光器激发波长为532.11 nm,输出功率0~500 mW连续可调,到达方解石薄片外表面的功率约为22 mW. CCD探测器像素为1024 $\times$ 256,光栅为每毫米600刻线,光谱分辨率约为2  $\text{cm}^{-1}$ . 收集光谱前,利用硅片的 $\nu_1$ 峰(520.2  $\text{cm}^{-1}$ )对光谱仪进行校准,光谱收集范围覆盖 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 振动. 为提高光谱拟合效果,光谱收集时间为100~600 s,积分三次. 选用PeakFit V. 4.0(AISN Software Inc.)软件拟合所收集光谱,基线为直线,拟合前不进行平滑处理. 采用Sun et al<sup>[11]</sup>和Wang et al<sup>[1]</sup>的光谱拟合方案拟合 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 谱峰,两个高斯子峰大致位于 $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

**2.1 盐度标定曲线** 如图2所示,在室温条件下,随着溶液盐度的增加, $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 整体向高波数偏移,而且3450  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰位变得更尖锐,3220  $\text{cm}^{-1}$ 的信号变得更弱. 前人关于应用拉曼光谱定量分析包裹体盐度的方法研究均基于氯化物对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的影响. 例如,Mernagh and Wilde<sup>[5]</sup>提出了光谱偏移参数的概念. 他们以3300  $\text{cm}^{-1}$ 为界将 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 峰分为两部分,分别计算其面积(X和Y),而后定义对称组分 $[S=(X+Y)/2]$ 和非对称组分 $(A=Y-X)$ . 非对称组分和对称组分相除获得参数 $Z(Z=A/S)$ . 之后,用 $R=I(3400\text{ cm}^{-1})/$



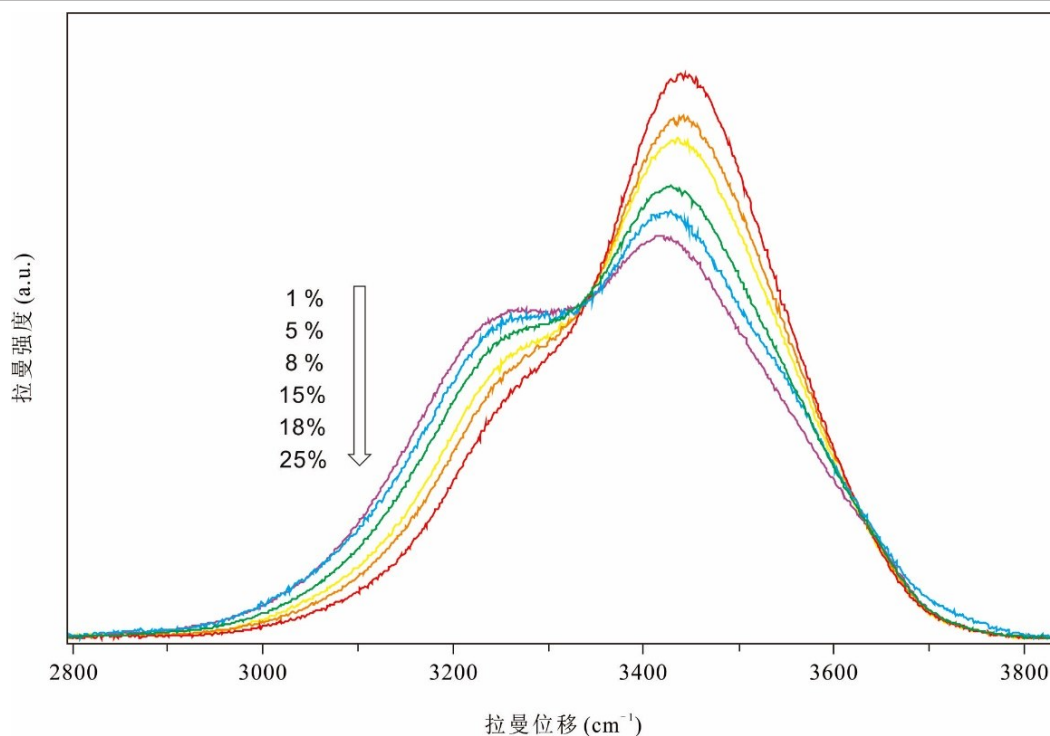


图2 NaCl水溶液的OH伸展振动拉曼光谱

Fig. 2 The Raman OH stretching vibration bands of NaCl-H<sub>2</sub>O system

$I(3200\text{ cm}^{-1})$ 描述阳离子的影响,进而获得阳离子校正系数 $D=[2-(Y/X)/R]$ . 其中, $I(3400\text{ cm}^{-1})$ 和 $I(3200\text{ cm}^{-1})$ 代表相应波数对应的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱强度(即峰高). 最终,获得偏移参数 $S=Z\times D$ ,并建立 $S$ 和总氯化物浓度的定量关系. 从实际操作来看,该方法较为繁琐;从实验结果来看,该方法也未能消除阳离子的影响,尤其是在流体盐度较高的情况下. Dubessy et al<sup>[12]</sup>建议将纯水和标准溶液的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 峰面积均一化,而后再将纯水和标准溶液的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱相减,得到低波数带光谱面积差值( $\Delta A$ ),并建立 $\Delta A$ 与氯化物浓度的关系. 然而,不同氯化物溶液的定量曲线不同,使得该方法只适应于组成较为单一的溶液. Sun<sup>[14-15]</sup>在应用 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱分析水的结构时,提出将 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 峰拟合为两个高斯组分,其峰位分别位于 $3220\text{ cm}^{-1}$ 和 $3450\text{ cm}^{-1}$ 附近,大致对应于水的强氢键(HBS)和弱氢键(HBW)组分<sup>[11]</sup>. Sun et al<sup>[11]</sup>将 $(I/FWHM)_{\text{HBW}}/(I/FWHM)_{\text{HBS}}$ 定义为 $K'$ ,其中 $I$ 代表峰高, $FWHM$ 代表半高宽. 溶液与纯水的 $K'$ 值做差得到 $\Delta K'$ ,

进而建立 $\Delta K'$ 与氯化物浓度的定量关系. 该方法不受流体中阳离子种类的影响,可以直接测定总氯化物浓度( $C_{\text{chloride}}$ ). 随后, Wang et al<sup>[1]</sup>系统分析了其他组分(如 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ )对 $C_{\text{chloride}}\text{-}\Delta K'$ 关系的影响规律,进一步拓展了该方法的适用范围. 本项研究在 Sun et al<sup>[11]</sup>和 Wang et al<sup>[1]</sup>研究的基础上开展进一步的实验研究.

表1中列出了不同盐度的NaCl溶液的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱拟合结果. 通过对HBS和HBW两个子峰的峰强和半高宽等参数的处理,可以得到氯化物质量摩尔浓度( $C_{\text{chloride}}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ )与 $\Delta K'$ 的定量关系(式(1),图3).

$$C_{\text{chloride}} = 0.08741 + 3.462 \times \Delta K' + 0.2062 \times \Delta K'^2 (R^2 = 0.9990) \quad (1)$$

应用式(1)进行流体盐度标定时,需要注意如下三点:(1)温度的影响不能忽视. Sun<sup>[15]</sup>研究了温度和压力对纯水的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱的影响规律. 结果表明,在 $0.1\sim 402.6\text{ MPa}$ 范围内,压力对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱的影响可以忽略. 因此,该方法可适应

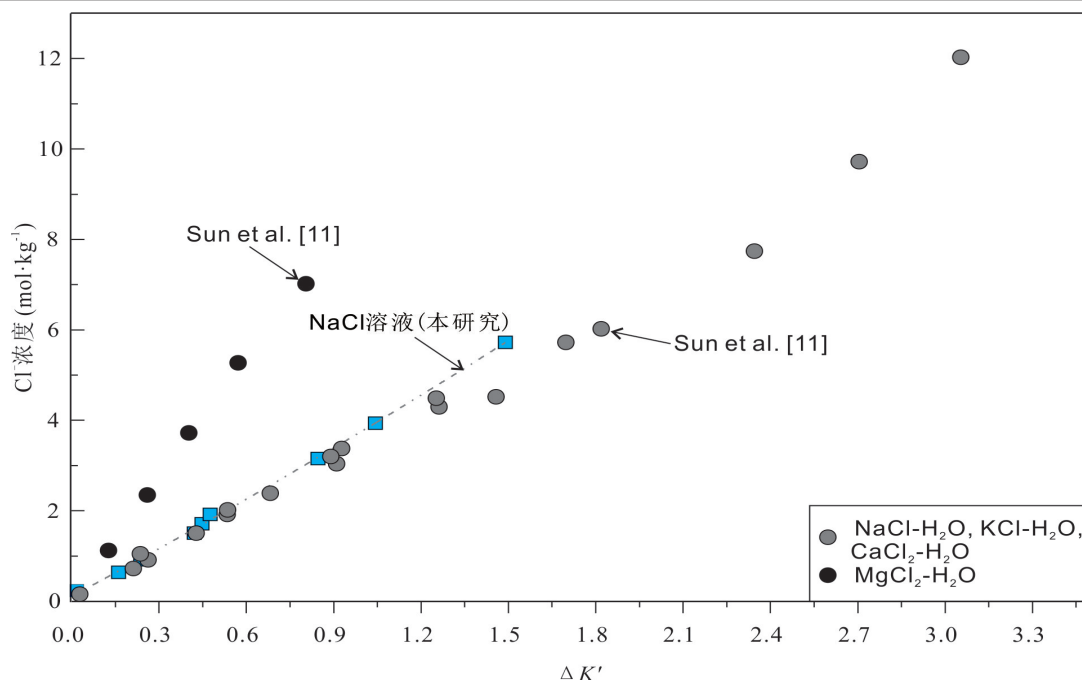


图3 氯化物盐度和质量摩尔浓度标定曲线

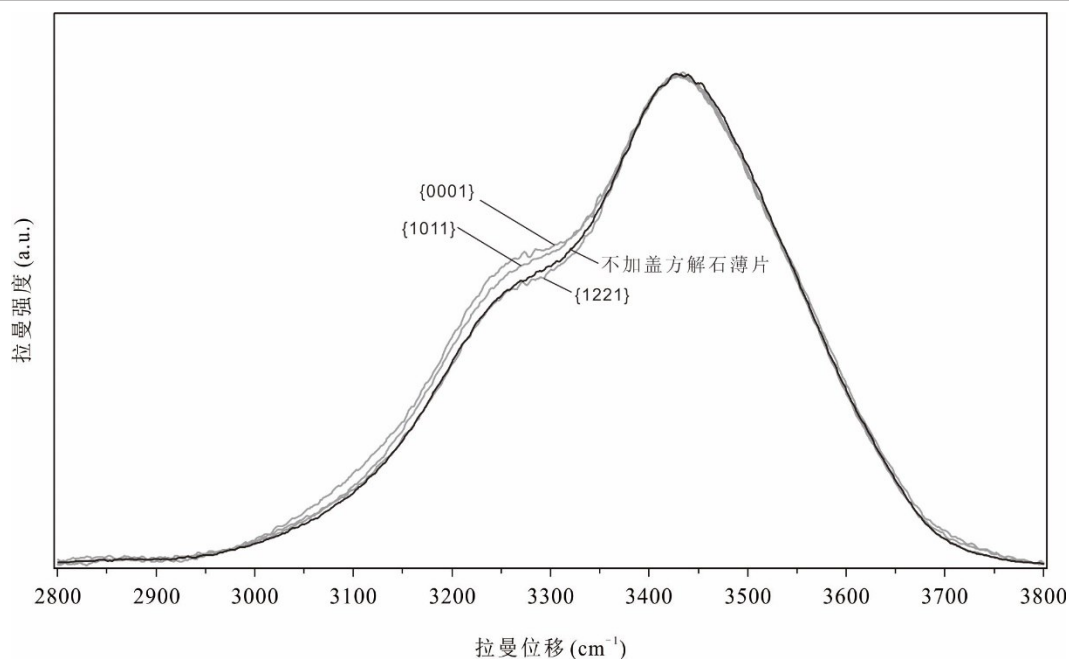
Fig. 3 Calibration curves for the calculation of chloride molality of aqueous solutions

于不同内压的盐水包裹体。然而,温度对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱的影响却较为显著。随着温度升高, $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱高波数部分( $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ )增强,而低波数部分( $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ )减弱,其效应与增加盐度类似。也就是说,如果样品温度偏高,则基于 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱处理计算而得到的流体盐度就会被高估。因此,在应用该方法测定流体包裹体盐度时,应注意控制样品温度<sup>[1]</sup>。(2)样品组成的影响。Wang et al<sup>[1]</sup>实验研究表明,若流体中含有溶解态硫酸盐或者碳酸盐,会导致流体中氯化物的浓度被高估。因此,在收集 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱测定流体盐度前,应收集全谱,以查明流体中是否存在其他的盐类。(3) $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱的形态还受CCD效率、光栅刻线以及激光器激发波长的影响。例如,在可见光范围内, $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱低波数部分的强度随着激发波长的增加而增强,其效应与盐度的降低类似<sup>[1]</sup>。如图3所示,尽管光谱处理方法相同,但是我们得到的 $C_{\text{chloride}}-\Delta K'$ 与Sun et al<sup>[11]</sup>的报道存在差异。因此,在应用该方法测定包裹体盐度时,不能直接引用文献中报道的曲线进行计算,而是要建立本实验室的 $C_{\text{chloride}}-\Delta K'$ 曲线。此外,从图3还可以看出,将Sun

et al<sup>[11]</sup>等的的数据重新处理后,阳离子效应不能完全忽略。例如,MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系的数据点偏离校准曲线较远,而NaCl,KCl和CaCl<sub>2</sub>溶液的数据点吻合较好。因此,该方法适应于贫Mg的地质流体中盐度的测定。

**2.2 方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响** 图4为室温条件下沿不同方向磨制的方解石薄片对 $3\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl溶液 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响,其中,黑色实线为不覆盖方解石薄片的FSCC中盐水溶液的 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱,灰色实线为加盖不同方向方解石薄片时收集的光谱。从中可以看出,方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响较为复杂,有时表现为低波数部分得以增强,有时表现为高波数部分得以增强。因此,为了系统探讨方解石晶体定向性对水的 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响,将沿 $\{1011\}$  $\{1221\}$ 和 $\{0001\}$ 方向磨制的三片方解石薄片加盖于含纯水的FSCC上,并按顺时针方向旋转样品 $180^\circ$ ,期间每隔 $15^\circ$ 收集一次光谱,并按照上文的光谱处理方法进行拟合。具体结果见图5。

对于纯水来讲,其 $K'$ 值为1.32(表1)。将沿



黑色实线为不覆盖方解石薄片的FSCC中盐水溶液的 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱,灰色实线为加盖沿不同晶面方向磨制的方解石薄片时收集的光谱

图4 沿不同晶面方向磨制的方解石薄片在室温条件下对3 mol·kg<sup>-1</sup> NaCl溶液 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响  
Fig. 4 Raman spectra of  $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O band of 3 mol·kg<sup>-1</sup> NaCl solution, which was placed under calcite slices prepared following different crystal faces

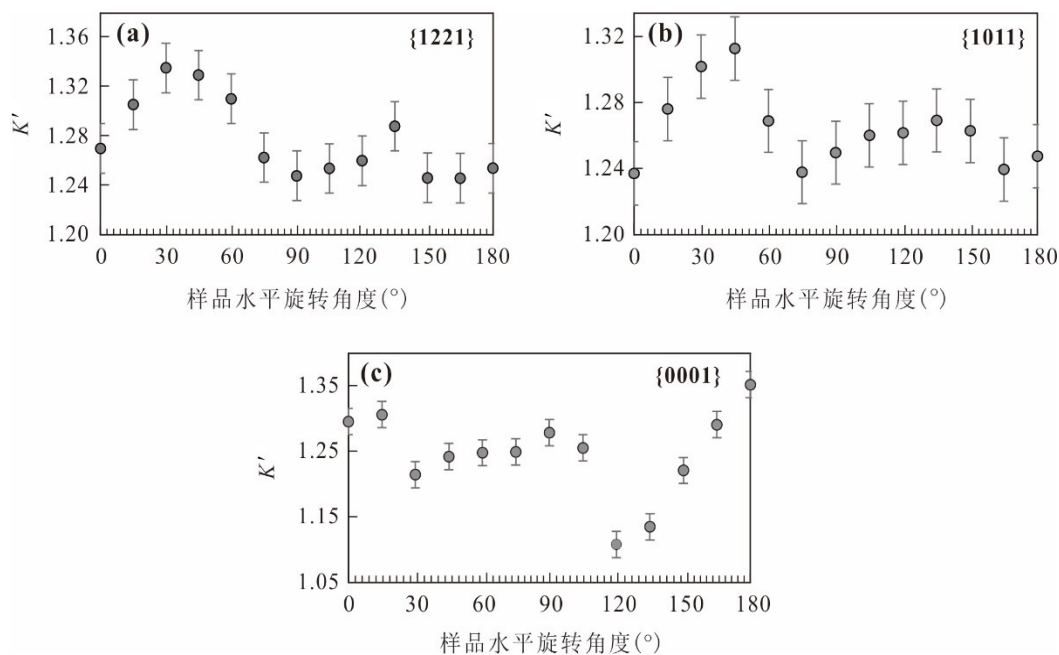


图5 方解石双折射对纯水 $K'$ 值的影响

Fig. 5 Effects of calcite birefringence on the  $K'$  value of pure water

{1221}方向磨制的方解石薄片置于其上并按顺时针方向转动载物台,可见纯水的 $K'$ 值在1.25~1.34变化,平均值1.28,由式(1)获得的包裹体盐度为 $-0.061 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 对于沿{1011}磨制的方解石薄片而言,纯水的 $K'$ 值在1.24~1.32变化,平均值1.27,由式(1)获得的包裹体盐度为 $-0.097 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 对于沿{0001}方向磨制的方解石薄片,纯水的 $K'$ 值在1.11~1.35变化,平均值1.25,由式(1)获得的包裹体盐度为 $-0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

以上三组数据表明,在方解石晶面取向相对于入射激光的方向发生变化时, $K'$ 和对应的标定盐度随之变化. 以纯水为例,标定的盐度变化范围为 $-0.58 \sim 0.24 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 因此,若随意收集方解石中包裹体的一条光谱并进行拟合处理得到 $\Delta K'$ ,而后代入式(1)计算包裹体盐度,势必导致较大的误差. 前人针对矿物定向性对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的影响大多集中在石英上. 例如,以石英为例,在应用Dubessy et al<sup>[12]</sup>提出的方法计算包裹体中液相组分的盐度时,若不考虑晶体定向性的影响,则得到的盐度误差可能达到50%. Baumgartner and Bakker<sup>[2]</sup>也以石英为例讨论了矿物双折射对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱的影响. 他们认为,通过改变矿物薄片在载物台上的方向,收集不同旋转角度时(变化范围超过 $90^\circ$ )包裹体液相组分的光谱,当低波数组分的拉曼位移最小时,则可用来拟合、计算得到包裹体中流体的真实盐度. Sun et al<sup>[11]</sup>认为石英定向性对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的影响较弱, $K'$ 误差约为 $\pm 0.07$ . 然而,关于方解石晶体定向性对水的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态影响规律的实验研究却较少. 根据本项实验结果,方解石晶体定向性对水的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的影响规律性不明显. 此外,不同晶面对 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱形态的影响幅度不尽相同. 例如,对于沿{1211}和{1011}方向磨制的薄片,在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 旋转角度范围内,纯水 $K'$ 的变化幅度小于0.08. 而对于沿{0001}方向磨制的薄片,纯水 $K'$ 的变化幅度可达0.21. 然而,若考虑纯水 $K'$ 的平均值,则方解石晶体定向性对纯水 $K'$ 的影响幅度较小,在0.08以内. 因此,在应用原位拉曼光谱测定自然包裹体中的流体盐度时,建议将

包裹体片旋转 $0^\circ \sim 180^\circ$ 获取多条拉曼光谱,经拟合处理后获得其 $K'$ 的平均值,而后计算流体盐度.

### 3 天然流体包裹体应用

方解石采自瑶岗仙脉型黑钨矿中的晚期热液方解石脉<sup>[16]</sup>,将其磨制成流体包裹体薄片,而后对目标包裹体进行显微测温 and 原位拉曼光谱分析. 前人研究表明,瑶岗仙脉型黑钨矿脉石矿物中的碳酸盐岩为方解石,未见白云石. 据此可以推测流体是贫Mg的,可以应用本文提到的原位拉曼光谱分析技术来测定其中流体包裹体的盐度. 因此,本研究以显微测温法获得的流体盐度为参考,分析原位拉曼光谱分析法的误差范围和本方法的适应性.

从图6可以看出,流体包裹体呈气-液两相,溶液相充填度约为95%. 包裹体体积较大,长轴可达 $40 \mu\text{m}$ ,短轴可达 $20 \mu\text{m}$ . 较大的包裹体体积使得显微测温实验能够获取较为准确的相变温度. 拉曼光谱分析显示,气相组分为水,含极少量 $\text{CH}_4$ ,未检测到 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 等组分,而液相组分不含 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 等多原子阴离子.

光谱收集时,将薄片样品在载物台上顺时针旋转 $180^\circ$ ,每隔 $15^\circ$ 收集一条光谱. 如果光谱背底较高,则在目标包裹体附近收集相同波数范围内的方解石矿物光谱,而后用包裹体光谱与矿物光谱做差,从而得到基线较为平直的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱(图7a). 从图7b可以看出,当旋转载物台到不同角度时,方解石中的流体包裹体呈现不同的 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 光谱,相应的 $\Delta K'$ 值也略有不同. 在得到目标包裹体的平均 $\Delta K'$ 值后,代入式(1)即可获得氯化物的质量摩尔浓度,进而获得其等效的NaCl百分含量. 相应结果列于表2中.

显微测温实验在英国Linkam公司的Linkam THMSG 600型冷热台上完成. 实验前,利用纯水( $0^\circ\text{C}$ )和 $\text{CO}_2$ ( $-56.6^\circ\text{C}$ )的三相点对热台温度进行校准,测温误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . 典型包裹体的冰点温度列于表2,而后应用Bodnar<sup>[17]</sup>提供的NaCl- $\text{H}_2\text{O}$ 体系的冰点-盐度关系获得包裹体的盐度. 从



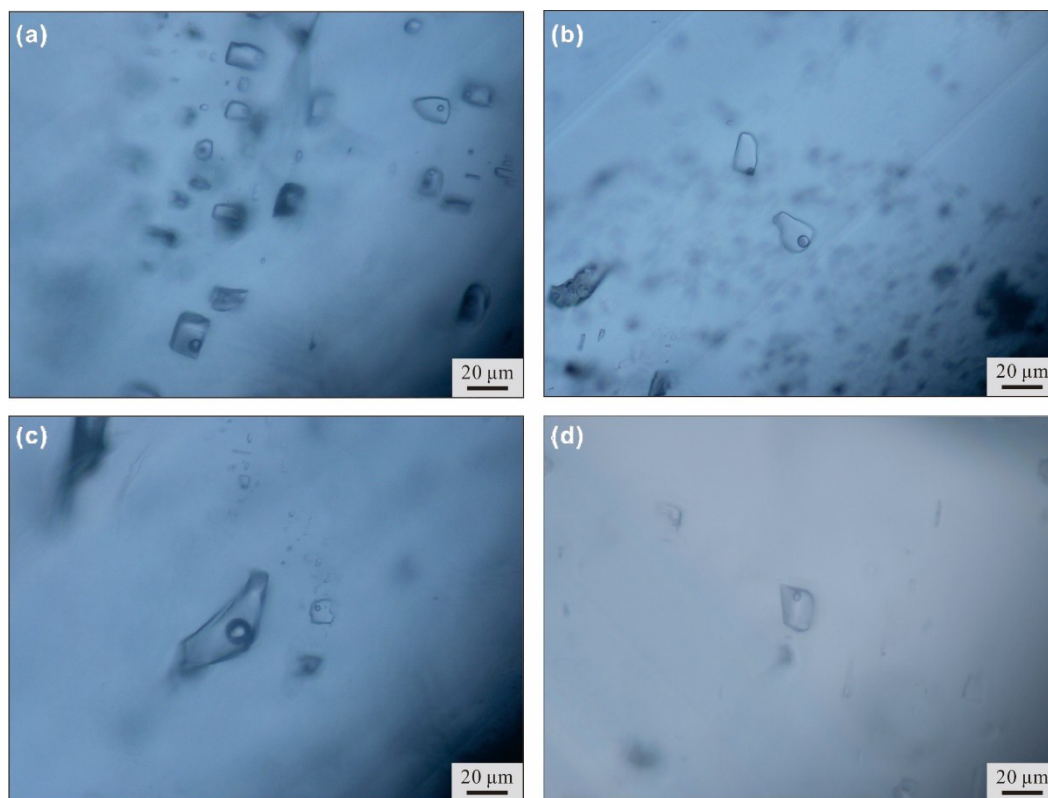


图6 瑶岗仙石英脉型黑钨矿晚期热液方解石脉中的包裹体

Fig. 6 Fluid inclusions hosted in late-stage hydrothermal calcite veins from vein-type tungsten deposit in Yaogangxian

表2可以看出,应用原位拉曼光谱分析技术得到的天然流体包裹体盐度误差在 $\pm 5\%$ 以内.因此,在合理评估方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态影响规律的基础上,能够应用原位拉曼光谱分析技术测定方解石中流体包裹体的盐度.

#### 4 结 论

应用熔融毛细硅管合成包裹体技术制备了含0~25 wt% NaCl溶液的FSCC,并在室温条件下收集了其 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱.沿方解石 $\{1221\}$ 和 $\{0001\}$ 方向磨制三片薄片,置于含水和NaCl溶液的FSCC之上,并一同放到显微共聚焦拉曼光谱仪的载物台上,顺时针旋转180°,每隔15°收集一条拉曼光谱.应用位于 $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 的两个高斯子峰将收集到的 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱进行拟合,经过一系列数据处理,得到了如下认识:

(1)建立了应用原位拉曼光谱分析氯化物溶

液氯浓度的标定曲线.在应用该方法测定包裹体盐度时,应注意不同实验室的标定曲线可能略有差异,最好建立自己实验室的盐度标定曲线.

(2)评估了方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响.相对于石英,方解石晶体定向性对 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱形态的影响更为复杂和显著.在测定方解石中包裹体的盐度时,最好将包裹体样品沿一定方向旋转180°,并且按一定间隔收集多条 $\nu_s$ -H<sub>2</sub>O光谱,用光谱拟合参数的平均值计算盐度能够有效降低测试误差.

(3)分析了应用原位拉曼光谱分析技术测定天然方解石中流体包裹体盐度的误差.通过对瑶岗仙石英脉型黑钨矿晚期热液方解石中包裹体进行显微测温 and 原位拉曼光谱对比分析,测定了包裹体的盐度,发现原位拉曼光谱分析技术的盐度测试误差在 $\pm 5\%$ 以内,从而证明了原位拉曼光谱技术可以应用于地质样品方解石中包裹体盐度的测定.

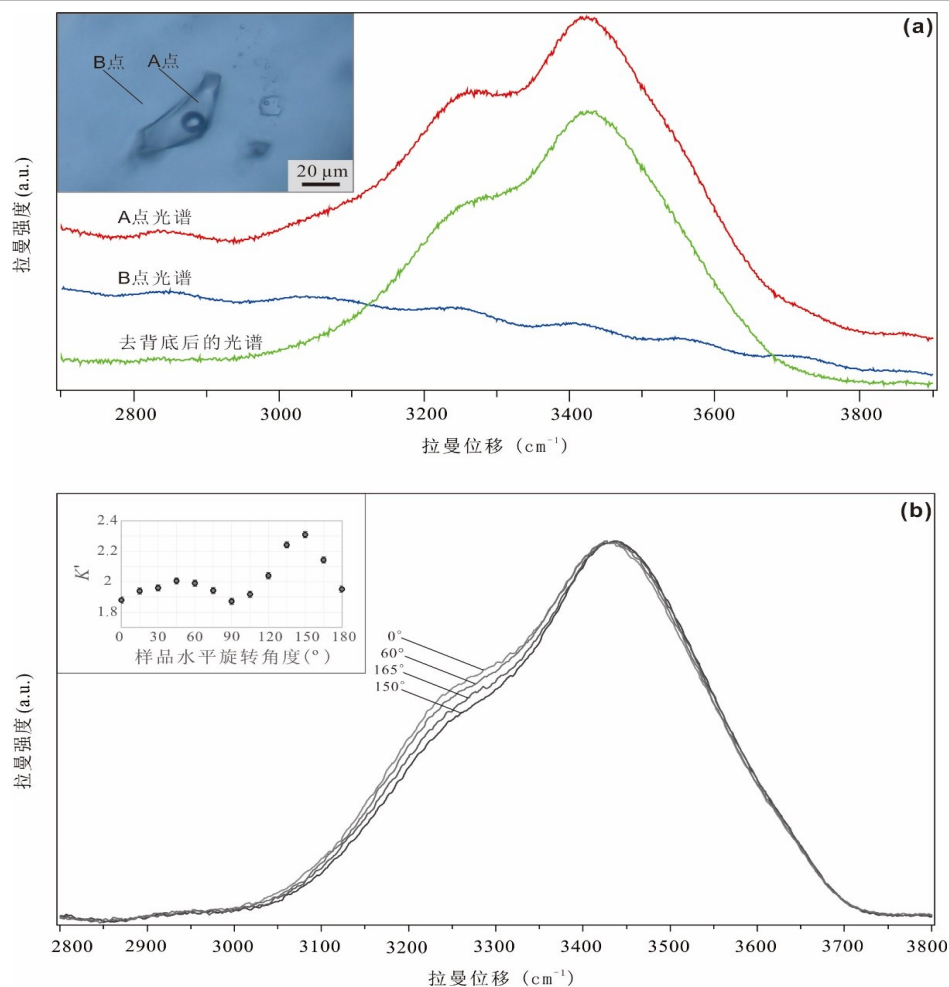


图 7 (a)天然方解石中流体包裹体拉曼光谱去背底流程;

(b)瑶岗仙石英脉型黑钨矿晚期热液方解石中包裹体的液相拉曼光谱

Fig. 7 (a) Procedures for the subtraction of spectral baseline for natural calcite-hosted fluid inclusions, (b) the Raman OH stretching bands of the aqueous phase of fluid inclusions hosted in vein-type tungsten deposit at Yaogangxian

表 2 瑶岗仙石英脉型黑钨矿床晚期热液方解石中流体包裹体盐度的显微测温 and 原位拉曼光谱测定结果

Table 2 Microthermometric and *in situ* Raman spectroscopic measurements of the salinity of fluid inclusions hosted in vein-type tungsten deposit from Yaogangxian

编号	$T_{m, ice}$ ( $^{\circ}C$ ) <sup>a</sup>	盐度 (wt% NaCl equiv.) <sup>b</sup>	$\Delta K'$	拉曼测定盐度 (wt% NaCl equiv.) <sup>c</sup>	误差 (%) <sup>d</sup>
1	-6.1	9.34	0.45	8.89	-4.83
2	-5.3	8.28	0.42	8.52	2.92
3	-5.1	8.00	0.40	8.02	0.24
4	-5.6	8.68	0.43	8.64	-0.44
5	-8.2	11.93	0.62	11.93	0.19
6	-9.8	13.72	0.69	13.16	-4.12

<sup>a</sup> 冰点<sup>b</sup> 据 Bodnar<sup>[17]</sup> 提出的 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系冰点和盐度的关系计算获得<sup>c</sup> 根据式(1)可得氯化物的摩尔浓度,而后等效为 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系获得 NaCl 的质量百分比<sup>d</sup>  $[(c-b)/b] \times 100$

**致谢** 南京大学地球科学与工程学院李文生博士提供了瑶岗仙脉型黑钨矿中热液方解石样品。中国科学院深海科学与工程研究所 I-Ming Chou 研究员和万野博士在实验设计方面给予了建设性的建议。一并诚致谢忱。

#### 参考文献

- [1] Wang X L, Hu W X, Chou I M. Raman spectroscopic characterization on the OH 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. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 111–119.
- [2] Baumgartner M, Bakker R J. Raman spectroscopy of pure  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  containing synthetic fluid inclusions in quartz: a study of polarization effects. *Mineralogy and Petrology*, 2009, 95(1): 1–15.
- [3] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培等. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 2004: 1–487.
- [4] 吕新彪, 姚书振, 何谋春. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定. *地学前缘*, 2001, 8(4): 429–433. (Lü X B, Yao S Z, He M C. The determining of the salinity of the ore-forming fluid inclusions using MLRM. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 429–433.)
- [5] Mernagh T X, Wilde A R. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(4): 765–771.
- [6] Roedder E. Fluid inclusion analysis: prologue and epilogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 495–507.
- [7] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112: 1–20.
- [8] Dubessy J, Audeoud D, Wilkins R, et al. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 1982, 37(1–2): 137–150.
- [9] Rosso K M, Bodnar R J. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of  $\text{CO}_2$  in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of  $\text{CO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(19): 3961–3975.
- [10] Pasteris J D, Wopenka B, Seitz J C. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 979–988.
- [11] Sun Q, Zhao L, Li N, et al. Raman spectroscopic study for the determination of  $\text{Cl}^-$  concentration (molarity scale) in aqueous solutions: application to fluid inclusions. *Chemical Geology*, 2010, 272(1–4): 55–61.
- [12] Dubessy J, Lhomme T, Boiron M C, et al. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 99–106.
- [13] Chou I M, Song Y C, Burruss R C. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(21): 5217–5231.
- [14] Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51(2): 213–217.
- [15] Sun Q. Raman spectroscopic study of the effects of dissolved NaCl on water structure. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, 62: 110–114.
- [16] Li W S, Ni P, Pan J Y, et al. Fluid inclusion characteristics as an indicator for tungsten mineralization in the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 192: 1–17.
- [17] Bodnar R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 683–684.

(责任编辑 吴劲薇)