

拉曼光谱在矿物包裹体成分分析中的应用

北京铀矿地质研究所

陈安福

拉曼光谱在矿物包裹体成分研究中的应用近年来已有一些报导,而在国内则刚刚开始。

通过矿物包裹体成分的分析可以获得成矿溶液的化学组成及有关的物理化学参数,这是矿床研究的宝贵资料。但是,矿物包裹体极其细小,一般只有几微米到几十微米。样品提取十分困难,且忌污染,分析是超微量的。目前,所采用的破坏性包裹体成分分析方法存在的一些难以克服的缺点影响了分析结果的解释和应用。其缺点是:(1)不能区分原生包裹体和次生包裹体,提供的分析

数据是多次热液活动迭加的结果;(2)除石英等少数难溶矿物外,用二次蒸馏水提取包裹体溶液、主矿物都有不同程度的溶解。(3)当加热样品使包裹体爆破释放气体时,有的气体会发生分解或产生二次反应。

激光拉曼探针(MOLE raman microprobe)满足了矿物包裹体成分分析要求,它不仅能分别对原生包裹体、次生包裹体进行单个包裹体成分分析,而且能同时对单个包裹体所含的气相,液相乃至固相(如果含有子矿物)进行定性、定量分析,为包裹体成分研究开辟了一条新的途径。

一、拉曼光谱分析的原理

拉曼光谱是一种分子散射光谱。当一束很强的单色光照射样品时,由于入射光被样品分子散射,在与光源成直角的方向考察辐射散射,可以发现一系列散射谱线。其中,与光源波长相同的最强谱线称瑞利线。在瑞利线两侧各出现一组与入射光相比波长发生了位移的谱线,就是拉曼谱线。例如,四氯化碳受到汞弧灯激发时,由于瑞利散射,在波

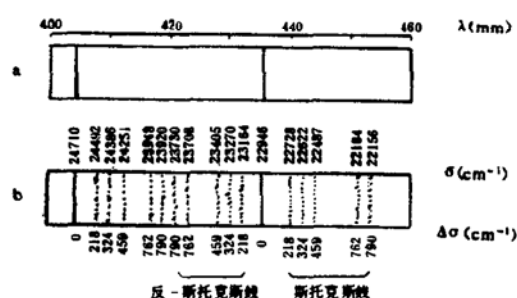


图1 CCl₄的光谱图
(据 D. A. 斯科格)

Fig 1. The spectrum of CCl₄.
(from D. A. Skoog)

数为 22946cm⁻¹、24710 cm⁻¹处有两条最强的汞的特征谱线(图1)。在这两条强汞线的短波方向出现一组由五条谱线(波长分别为 22156、22184、22487、22622、22728)组成的拉曼谱线,称斯托克斯线(Stokes)。在这两条强汞线的长波方向也有类似的一组由五条谱线组成的拉曼谱线(波长为23164、23270、23405、23708、23736),称反斯托克斯线(anti-Stokes)。斯托克斯线与反斯托克斯线位移的波数相等,分别为218、324、459、762、790cm⁻¹。在大多数情况下所观察到的拉曼谱线主要是斯托克斯线,而反斯托克斯线比较弱^[1]。其规律可用下列公式表示:

$$\nu_{\text{散射}} = \nu_0 \text{ 激发照射} - \nu_i$$

频率差 ν_i 取决于散射体的分子特性,与激发照射光源的频率 ν_0 无关。拉曼光谱分析

正是利用这部份被分子所散射的频率差 ν_i 鉴定分子的种类,利用拉曼谱线的强度与活性成分的浓度成正比确定含量。定量计算可采用 placzek 公式所导出的公式计算^[2]:

$$dE(\omega_0 \pm \omega) \cong \delta(\omega_0 \pm \omega) dN(\nu) I(\omega_0)$$

其中, $dE(\omega_0 \pm \omega)$: 拉曼效应产生体在单位时间单位立体角上产生的能量。

$\delta(\omega_0 \pm \omega)$: 有关分子的有效面。一些分子的有效面数值如下^{[3][4]}:

$$\text{CH}_4 = 7, \text{CO}_2 = 1.5, \text{H}_2\text{S} = 6.4$$

$$\text{N}_2 = 1.0, \text{C}_2\text{H}_6 = 13, \text{C}_3\text{H}_8 = 18$$

$dN(\nu)$: 散射体的分子数。

$I(\omega_0)$: 照射强度。

利用以上公式计算,相对精度为10—20%。

拉曼谱线的强度一般仅为光源强度的0.01%,为了得到较强的拉曼谱线,通常采用单色性好、光强度大的激光做光源。

拉曼光谱广泛应用于有机和无机体系结构分析中。对于无机体系来说,拉曼光谱优于红外光谱。因为分子在振动期间水的极性变化很小,产生的拉曼散射极弱,不致严重影响水溶液的研究,而且物质的拉曼光谱又容易从水溶液中得到。各种金属—配位体键的振动大多在100—700 cm⁻¹范围内,这些振动常具拉曼活性。许多卤素,类卤素络合物都能产生拉曼光谱,这些特征为矿物包裹体成分研究提供了可能。目前比较成熟的、能用于矿物包裹体及矿物分析的拉曼光谱仪是法国科学仪器公司生产的拉曼探针(MOLE microprobe)和拉曼微探针(MOLE mini-microprobe)^[5]。其结构原理如图2所示。

采用低功率氩离子激光器(波长5145 Å),光束从垂直于显微镜光轴的方向进入显微镜,通过反射镜R₁及物镜聚焦于欲分析的矿物包裹体气相,液相或固相上,入射光被样品分子散射,散射光被显微镜物镜收集,通过反射镜R₂反射到凹面校正全息光栅S

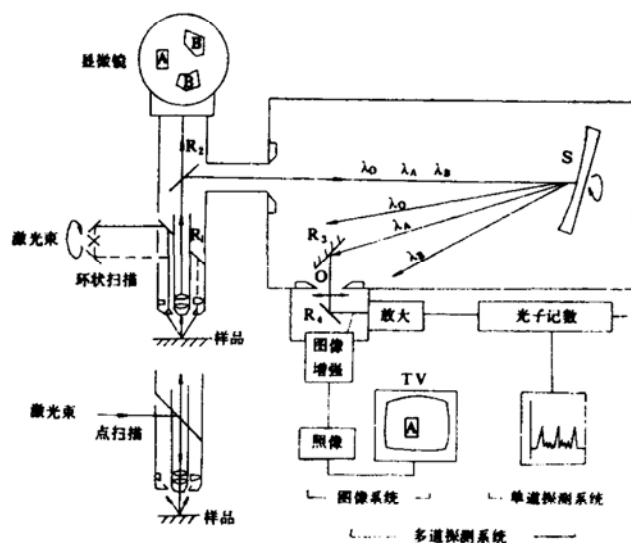


图2 拉曼探针光学结构图

Fig 2. The optic scheme of the MOLE microprobe

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 反射镜； O 光狭缝； λ 拉曼光； S 凹面校正全息光栅。

上，经全息光栅分光，控制光栅旋转角和光阑 O 的大小，从而可以得到样品中某种分子的拉曼光谱。选出的拉曼光如果经图象放大，可以进行电视图象显示或摄影，拉曼光信号经放大、光子计数，最后由记录仪绘制拉曼光谱曲线^[5]。

样品分析可以采用两种扫描(illumination)方式：点扫描和环状扫描。点扫描用于单道探测系统，能获得最大的仪器灵敏度，同一物镜能获得样品图像和收集拉曼散射光谱。环状扫描用于多道探测系统，噪音低，图像清楚，可以减轻扫描时样品局部发热。

用于拉曼光谱分析的矿物包裹体样品与一般包裹体测温薄片相同，是两面抛光的光薄片，但光洁度要求比较高，否则由于样品表面粗糙会使入射光产生表面散射，影响拉曼光谱的产生和收集。聚焦后激光束焦点直径可达1—3毫微米，为了减少主矿物的干扰，一般用于拉曼光谱分析的包裹体直径应大于10毫微米以上，并要求包裹体尽量位于样品

表面附近。测量是非破坏性的，灵敏度高，其检测灵敏度固相达 10^{-13} [厘米]³，水及溶于水中的气体为 4×10^{-15} 气相为 2×10^{-2} 克分子/升^{[6]、[7]}。拉曼光谱分析的主要问题是在激光照射下某些成分会发荧光，长时间照射样品发热会影响分析结果。

二、拉曼光谱对单个包裹体气、液成分进行非破坏性点状分析

法国P. Dhamelincourt和B. Poty等发表的论文^[2]公布了九个矿物气液包裹体拉曼光谱分析资料，其中四个包裹体(照片1、2、3、4)成分做了定量分析(表1)，确定了三个包裹体中所含的子矿物分别是方解石，石盐和赤铁矿。

取自贵州丹寨汞矿与辰砂相伴生的无色透明石英样品结晶好，气液包裹体发育。包裹体大小一般为0.03—0.1毫米，成群出现，呈规则的四边形、六边形和不规则状。气液比变化比较大，气相可占10—30%。该样品均一温度为170℃，含盐度为8.2wt%(照片5)。此外，对其进行了破坏性包裹体成分分析，结果列于表2。液相成分中阳离子主要是 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ，阴离子主要是 HCO_3^- ，气相成分中主要是 CO_2 。由于没有测定水，所以离子浓度无法计算。

该样品中气液包体用拉曼探针进行了分析，在波长为5145 Å氩激光器激发照射下，分别探测了包裹体中气相和液相成分。气相成分的拉曼光谱图如图3所示。图中，波数 1388cm^{-1} 和 1285cm^{-1} 处是 CO_2 的特征拉曼谱线，波数 2331cm^{-1} 处是 N_2 的拉曼谱线。在相同的测量条件下波数 2917cm^{-1} 处显示有 CH_4 的存在。根据拉曼光谱强度计算了它们含量的相对比例是： $CO_2:N_2:CH_4=1.13:1:0.55$ ，其含量是 CO_2 40%， N_2 37%， CH_4

表 1 气液包裹体成分拉曼探针定量分析结果

Table 1 The quantitative analytical results of the composition of the fluid inclusions by MOLE raman microprobe

样 品 名 称	气 相 成 份	液 相 成 份
照片 1 雷米扎 (德龙) 黑土地区石英中 两相包裹体	CH ₄ 88.7%, N ₂ > 7.0%, C ₂ H ₆ 0.5% C ₃ H ₈ 0.3%, H ₂ S 1.3%, CO ₂ 2.2%	
照片 2 加蓬拉都斯维尔白云岩中石英内 单相包裹体	CH ₄ 90.4%, N ₂ 4.6%, CO ₂ 3.7% H ₂ S 0.7%, C ₂ H ₆ 0.2%	
照片 3 伯尔尼佛尔穆夫勒石英中两相包 裹体	CH ₄ 84%, CO ₂ 12.3%, N ₂ 22.4% H ₂ S 0.6%	H ₂ O 93.6%, CH ₄ 4.29%, CO ₂ 1.93%, N ₂ 0.12% H ₂ S 0.03%
照片 4 瓦莱瓦尔第列石英中单相包裹体	CH ₄ 94%, CO ₂ 3.5%, N ₂ 1.1% H ₂ S 0.7%	

表 2 丹寨汞矿石英中包裹体成分分析结果

Table 2 The composition of the fluid inclusion in quartz from Danzhai mercury deposit

样 品 号	相 成 分	液 相							气 相		
		K ¹⁺	Na ¹⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ¹⁻	Cl ¹⁻	SO ₄ ²⁻	F ¹⁻	CO ₂	CH ₄
W04		0.005	0.074	0.003	0.216	3.17	0.085	0.016	—	0.80	>0.30

(据蒋桂玉)

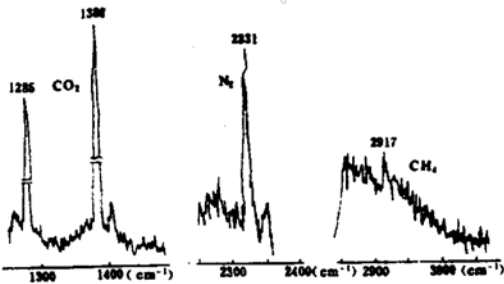


图 3 丹寨汞矿石英气液包裹体气相成分拉曼光谱图

Fig 3. The raman spectrum of gaseous phase of fluid inclusion in quartz from Danzhai mercury deposit

CO₂ 测量条件: 激光器功率 500 mw, 波长 5145 Å, 缝宽 600 μ, 物镜 100 × , 计数时间 3 秒, 记录速度 20 cm⁻¹/分。
N₂, CH₄ 测量条件: 计数时间 10 秒, 记录速度 5 cm⁻¹/分, 其余条件与 CO₂ 相同。

21%。因此, 该包裹体气相中以 CO₂ 为主, 并发现了破坏性分析中没有的 N₂。

液相成分的拉曼光谱图如图 4 所示。波数 3350 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 是水的特征谱线, 据拉曼强度可知, 液相成分主要是水。在波数 1380 cm⁻¹、1280 cm⁻¹ 处发现有微量 CO₂, 显然这是溶于水中的 CO₂。

由于拉曼光谱是分子散射光谱, 与分子振动有关。液相成分中的 K¹⁺、Na¹⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃¹⁻、Cl¹⁻、F¹⁻、SO₄²⁻ 等离子一般在室温下难以测到。为了获得它们的拉曼光谱, 可借助于显微镜冷冻台, 使样品在冷冻台中降温, 液相中的阴、阳离子就会结合成为分子状态, 从而可以探测到它们的分子

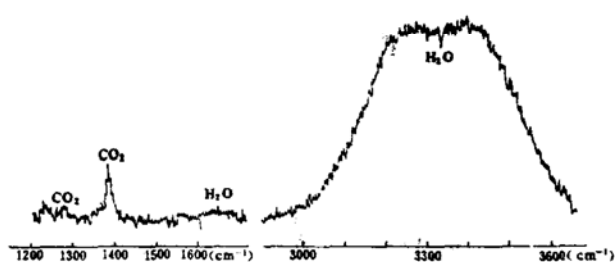


图4 丹寨汞矿石石英中气液包裹体液相成分拉曼光谱图

Fig 4. The raman spectrogram of liquid phase of fluid inclusion in quartz from Danzhai mercury deposit

测量条件: 记数时间4秒,其余条件与气相相同。

拉曼光谱。

三、拉曼光谱对于矿物的鉴定

在矿物包裹体研究中子矿物的鉴定是十分困难但又是相当重要的。包裹体中最常见的子矿物是氯化钠、氯化钾,此外,还有碳酸钠、赤铁矿、磷灰石、黄铁矿、云母等。

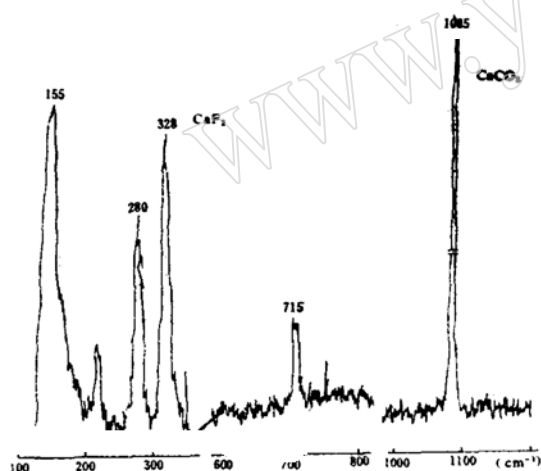


图5 广东335铀矿床成矿期萤石包裹体中子矿物方解石的拉曼光谱

Fig 5. The raman spectrum of the daughter crystal of the fluid inclusion in fluorite of the mineralization period

测量条件: 氩激光器, 输出功率500—600mw, 波长4800Å, 缝宽600—1000μ, 时间常数0.5, 比例50cm⁻¹/cm, 记录速度100cm⁻¹/分, 灵敏度 $0.5 \times 10^{-9} - 10^{-10}$ A, 物镜100×(总放大倍数1000×)光阑光圈稍闭。

如果它们的晶形完整, 晶体较大, 可用一般光学方法鉴别。但对细小的种类繁多的子矿物用一般的光学方法鉴定就较为困难。而用拉曼光谱对子矿物鉴定却十分迅速和准确。

利用拉曼探针研究广东335铀矿床成矿期紫色萤石, 在显微镜(莱兹ORTHOLUX型)500×放大倍数下观察到细小子矿物(照片6), 但晶体细小, 难以辨认, 但经拉曼探针扫描(图5), 在波数155、280、715和1085cm⁻¹处, 显示子矿物方解石的特征谱线。波数328cm⁻¹处显示主矿物萤石的谱线。这一发现对矿床成因的研究提供了重要线索, 成矿期紫色萤石是与沥青铀矿共沉淀的一种主要透明矿物, 子矿物方解石的存在证明在热液中铀酰离子呈氟碳酸铀酰络合物搬运, 而不呈四氟化铀搬运。

四、拉曼光谱的其它应用及优点

(一) 对单相包裹体的分析 单相包裹体研究比较困难, 它既可能是纯液体包裹体, 也可能是纯气体包裹体, 利用拉曼光谱鉴定十分方便迅速。研究浙江681铀矿床沸腾包裹体时, 发现单相包裹体比较发育(照片7、8), 利用拉曼探针研究, 结果都是纯气体包裹体, 气体主要成份是CO₂、H₂S。

(二) 在包裹体稳定同位素分析中的应用 B. poty (1979) 等研究坎佩里奥含CO₂包裹体时, 曾用拉曼探针详细地研究了C¹²、C¹³同位素。将激光束聚焦在含CO₂包裹体中的CO₂上, 用微裂缝法(F=300μ)很清楚地鉴别出C¹²、C¹³两个同位素(图6)。1370cm⁻¹谱线是C¹³, 1388cm⁻¹、1410cm⁻¹谱线是C¹²。根据11个数据计算了C¹²、C¹³的比值是 1.58×10^{-2} , 均方差为 1.6×10^{-4} 。这种点状的非破坏性的同位素分析方法比质谱法有许多优点。首先, 它的样品用量少, 只需10微微克分子, 而质谱法需10微克分子。更

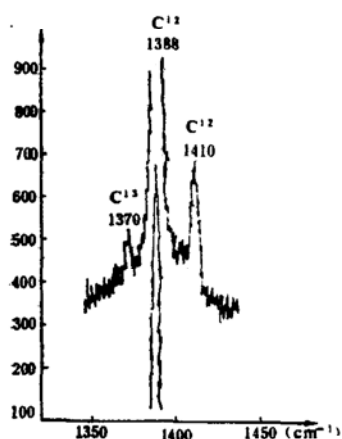


图6 坎佩里奥含CO₂包裹体C¹²、C¹³同位素拉曼光谱图

Fig 6. The raman spectrum of isotope C¹² and C¹³ of the fluid inclusion containing CO₂ from Camperio

重要的是拉曼探针分析可以根据不同时代不同成因类型的单个包裹体进行同位素分析,从而可以在可靠得多的情况下研究同位素变化规律。

(三) 在玻璃包裹体分析中的应用 玻璃包裹体和熔融包裹体可以认为是主矿物所含的另一种固相或微细矿物,所以分析方法和矿物的拉曼探针分析方法相同。

P.Dhamelincourt应用拉曼光谱研究了正长石中的固体包裹体(图7),在波数600 cm⁻¹处出现固相 榍石 谱线,并获得榍石600 cm⁻¹的拉曼图像(照片素描B₁)。其和普通照片相比(A₁),拉曼图像立体感强,微细结构显示清晰。波数144、276、475、510 cm⁻¹是主矿物正长石的拉曼光谱(图7D₁)。在固相研究方面、拉曼光谱和其它物理分析方法相比,所需样品极少,约为10⁻¹³ cm³,而且可以获得它们的分布图象。

(四) 矿物包裹体拉曼光谱分析的优点 拉曼光谱不仅能对包裹体的气相、液相和固相成分定性,而且能做定量分析。分析灵敏度高于目前已有的分析方法、制样简单,分析迅速,做一张拉曼光谱图只需几分钟。由于不打开包裹体,不会造成样品污染和主矿

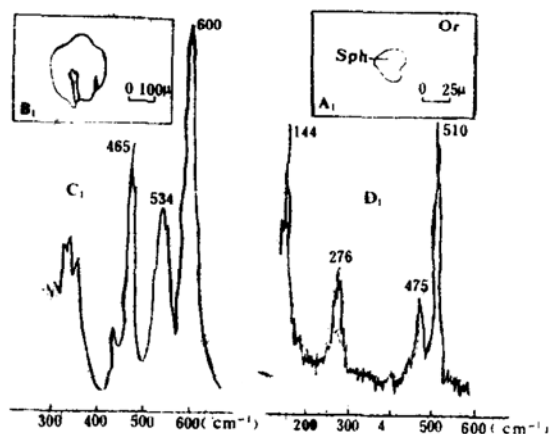


图7 正长石中固体包裹体榍石的拉曼光谱

Fig 7. The spectrum of the solid inclusion in orthoclase

A₁ 正长石中榍石照片素描; B₁ 波数600 cm⁻¹榍石拉曼光谱图像; C₁ 榍石拉曼光谱; D₁ 正长石拉曼光谱。Sph 榍石 Or 正长石

物溶解,能根据不同成矿阶段分别测定原生包裹体和次生包裹体的成分以及不同类型包裹体的成分,从而使包裹体成分分析达到更加完善、更加可靠的程度。配合其它包裹体研究方法,可以获得成矿流体温度、压力、盐度、成分, pH、Eh等多种物化参数,对研究成矿作用的物理化学条件和建立成矿模式具有重要的意义。

工作中得到法国科学仪器公司若比一伊冯光谱实验室(Instruments. S. A. JOBIN-YVON)和法国铀矿地质研究中心 B. Poty 先生协助,特致衷心感谢。

参考文献

- [1] 斯科格, D. A., 1980. 仪器分析原理, 上海科学技术出版社
- [2] Dhamelincourt, P, Poty, B., 1979. Analyse d'inclusion a la microsonde MOLE a effet raman. Bull. mineral., 102 P.600-610.
- [3] Fenney, W. R, Hyatt, H. A., 1973. Raman microprobe and microscope with Laser Excitation. J. Raman spectrosc., 3. 33-43.
- [4] Lapp, M., Penney, G. M., 1977. Raman measurements on flames, Advance in Raman spec-

troscopy, VOL. 3, P. 242.

[5] Instruments, S. A., Division JOBIN-YVON 1979. MOLE microprobe instruction manual.

[6] Rosasco, G. J., Roedder, E., 1970. Application of a new laser exciting raman spectrometer to nondestructive analysis of sulfate in individual phases in fluid inclusions in minerals. 25th. Int. Geol. Cong. Abstracts., 3.

[7] Rosasco, G. J., Roedder, E., 1975b. Laser-Excited raman spectroscopy for non-destructive partial analysis of individual phases in fluid inclusion in minerals. Science, U. S. A., 190, 557—560.

[8] Dhamelincourt, P., 1979. Developments and Application of the MOLE laser raman microprobe Dale, E., Newoury, E., Microbeam Analysis.

Application of the Mole Raman Spectroscopy for Analysis of Individual Phases in Fluid Inclusion in Minerals

Chen Anfu

Abstract

This paper introduces the general theory and method on analysis the composition of fluid inclusions with MOLE raman microprobe. At present, the destructive analytic method is being used in the analysis of the composition of fluid inclusions. But this method can't distinguish original and secondary fluid inclusion and the solution of host minerals affects analytic results. The analysis of fluid inclusion with MOLE raman microprobe is non-destructive and point analytic method. The analytic results are satisfactory.

Seven fluid inclusions have been analysed by the MOLE raman microprobe. One of them is the fluid inclusion in quartz from Danzhai mercury deposit. The composition of gaseous phase are CO_2 42%, N_2 37% CH_4 21%. The composition of liquid phase is mainly water, the salinity 8 wt%.

The daughter minerals in the fluid inclusions also have been determined to be calcite. The sample is fluorite of mineralization period in No 335 uranium deposit, Guang-Dong province. The fluid inclusions in fluorite from No 681 uranium deposit, Zhe-Jiang province contain CO_2 , H_2S .

The article also introduces Dhamelincourt's work on study of fluid inclusions with MOLE raman microprobe.

告 作 者

1986年起我编辑部将执行《关于我国统一实行法定计量单位的命令》。现将常用的符号列于本刊, 希各作者与我们紧密配合一起执行此法令。除了在叙述文中用中文表示外, 其它地方一律用符号表示。时间: 秒S, 分min, 小时h; 物质浓度: mol/L(不用M或N); 重量: kg, g, μg , ng, 体积: m^3 , L; 对痕量元素含量表示法仍可用ppm, ppb。



拉曼探针分析的包裹体照片

1. 雷米扎(德龙)石英中包裹体;
2. 加蓬拉都斯维尔石英中包裹体;
3. 伯尔尼维尔穆夫勒石英中包裹体;
4. 瓦莱瓦尔第列石英中包裹体;
5. 贵州丹寨汞矿石英中包裹体 480×;
6. 广东335铀矿床萤石中含子矿物包裹体, 480×;
- 7.8. 浙江681铀矿床萤石中包裹体, 480×