

低温拉曼面扫描定量分析 H₂O-NaCl-CaCl₂ 溶液的溶质成分

褚海霞

(1.中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100000)

摘要: 激光拉曼光谱是单个流体包裹体无损、原位成分分析的重要手段。然而, 常温 H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系的水溶液不具有拉曼活性, 而低温下冻结的冰和水合物分布不均匀, 常规拉曼点分析很难得到该体系精确的溶质成分。将高分辨共聚焦激光拉曼光谱与显微冷热台联用, 在-185°C对冻结后的一系列人工流体包裹体进行精确的 2D 面扫描, 可以建立 NaCl 水合物拉曼谱峰面积比与 NaCl 摩尔浓度间的经验方程 $X_{(\text{NaCl}, m)} = 1.1435 F_{\text{hydrohalite}} - 0.0884$ 。该方法适用于天然流体包裹体, 对包裹体的成分分析实现由常温到低温、由点到面、由定性到定量具有重要意义, 也为理解 H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系流体在地质过程中的物理化学行为提供依据。

关键词: 低温拉曼; 面扫描; 定量分析; H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系; 流体包裹体

中图分类号: (P599) **文献标识码:**

Quantitative analysis of solute composition in H₂O-NaCl-CaCl₂ solution by cryogenic Raman mapping

CHU Haixia

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract:

Raman spectroscopy, as a in-situ non-destructive and single-inclusion method, is a powerful tool for fluid inclusion compositional analysis. However, the aqueous solution of H₂O-NaCl-CaCl₂ system has no Raman activity at room temperature. Point analysis using cryogenic Raman spectroscopy has been previously proposed to estimate the solute composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ solutions, but there are uncertainties related to heterogeneity of frozen fluid inclusions. A new method of quantitative analysis of solute composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ solutions using Raman mapping technology at -185°C is proposed in this study, which can overcome the problems encountered in the point analysis. The obtained equation $X_{(\text{NaCl}, m)} = 1.1435 F_{\text{hydrohalite}} - 0.0884$

suggests that the molar fraction of a salt component may be estimated from the fraction of the Raman peak area of the relevant hydrate. The establishment of this method is of great significance for the composition analysis of inclusions from normal to cryogenic analysis, from point to mapping analysis, and from qualitative to quantitative analysis, and also provides a basis for understanding the physical and chemical behavior of fluids in the geologic process of H₂O-NaCl-CaCl₂ system.

Keywords: Cryogenic Raman; Mapping; Quantitative analysis; H₂O-NaCl-CaCl₂ system; Fluid inclusion

H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系流体在自然界中普遍存在，且与多种类型的成矿作用有关。研究该体系流体的溶质成分，不仅有利于探究流体的来源和演化过程，而且对追踪金属元素的萃取、运移和沉淀，进而探索矿床成因也有着重要意义。常温下 NaCl 和 CaCl₂ 的水溶液不具有拉曼活性，因此前人多采用低温拉曼研究 H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系中流体包裹体的成分^[1-4]。但是，低温下冻结的流体包裹体为冰和水合物的集合体且分布不均匀，传统激光拉曼光谱点分析很难准确测定溶质的成分含量^[5]。

本文利用高分辨共聚焦激光拉曼光谱技术允许在短时间内对所测物质的表面进行快速面扫描的优点，高质量地获取了 H₂O-NaCl-CaCl₂ 体系人工包裹体的拉曼谱峰以及冰和水合物的分布图，然后利用图像分析软件将 NaCl 水合物拉曼谱峰的面积比与 NaCl 的摩尔浓度拟合，建立了可靠的经验方程。

1 实验方案及步骤

1.1 标准人工包裹体的制备

分别称取适量 NaCl 无水粉末和 CaCl₂ 无水粉末，倒入适量去离子水中，配制成一系列（11 组）盐度 15wt.%、摩尔浓度 $X_{(\text{NaCl}, m)}$ 从 0 到 1 的 H₂O-NaCl-CaCl₂ 标准溶液样品（表 1）。将配制的标准溶液吸入毛细玻璃管中，经过离心和焊封制成人工流体包裹体^[6]（内径为 50 微米，外径为 300 微米；图 1）。

表 1 NaCl·2H₂O 拉曼特征峰面积比与标准溶液 NaCl 摩尔浓度的关系

样品号	盐度 (wt. %)	摩尔浓度 $X_{(\text{NaCl}, m)}$	NaCl·2H ₂ O 谱峰面积 (%)	CaCl ₂ ·6H ₂ O 谱峰面积 (%)	NaCl·2H ₂ O 谱峰面积比 $F_{\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$
#1	15	1	12.33	0	1
#2	15	0.90	15.68	1.94	0.89