

# 低温拉曼面扫描定量分析 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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; H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系; 流体包裹体

**中图分类号:** (P599) **文献标识码:**

Quantitative analysis of solute composition in H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> system has no Raman activity at room temperature. Point analysis using cryogenic Raman spectroscopy has been previously proposed to estimate the solute composition of H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> solutions, but there are uncertainties related to heterogeneity of frozen fluid inclusions. A new method of quantitative analysis of solute composition of H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> system.

**Keywords:** Cryogenic Raman; Mapping; Quantitative analysis; H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> system; Fluid inclusion

H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 CaCl<sub>2</sub> 的水溶液不具有拉曼活性，因此前人多采用低温拉曼研究 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系中流体包裹体的成分<sup>[1-4]</sup>。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<sup>[5]</sup>。

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扫描的优点，高质量地获取了 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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 CaCl<sub>2</sub> 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  $X_{(NaCl, m)}$  从 0 到 1 的 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 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<sup>[6]</sup>（内径为 50 微米，外径为 300 微米；图 1）。

表 1 NaCl·2H<sub>2</sub>O 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<br>(wt. %) | 摩尔浓度<br>$X_{(NaCl, m)}$ | NaCl·2H <sub>2</sub> O<br>谱峰面积<br>(%) | CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>谱峰面积<br>(%) | NaCl·2H <sub>2</sub> O<br>谱峰面积比<br>$F_{NaCl·2H_2O}$ |
|-----|---------------|-------------------------|---------------------------------------|---|---|
| #1  | 15            | 1                       | 12.33                                 | 0   | 1   |
| #2  | 15            | 0.90                    | 15.68                                 | 1.94  | 0.89  |

|     |    |      |       |       |      |
|-----|----|------|-------|-------|------|
| #3  | 15 | 0.80 | 21.86 | 4.80  | 082  |
| #4  | 15 | 0.70 | 23.11 | 6.35  | 0.78 |
| #5  | 15 | 0.60 | 35.37 | 13.42 | 0.72 |
| #6  | 15 | 0.50 | 17.86 | 7.99  | 0.69 |
| #7  | 15 | 0.40 | 7.29  | 4.50  | 0.62 |
| #8  | 15 | 0.30 | 23.24 | 47.26 | 0.33 |
| #9  | 15 | 0.20 | 4.79  | 24.01 | 0.17 |
| #10 | 15 | 0.10 | 7.17  | 39.31 | 0.15 |
| #11 | 15 | 0    | 0     | 33.96 | 0    |

摩尔浓度  $X_{(\text{NaCl}, m)} = m(\text{NaCl})/[m(\text{NaCl}) + m(\text{CaCl}_2)]$ ,  $m$  为摩尔浓度

$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积 =  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  所占扫描区域的面积百分数 (由 Image J 计算)

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积 =  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  所占扫描区域的面积百分数 (由 Image J 计算)

$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积比 =  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积 / ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积 +  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  谱峰面积)

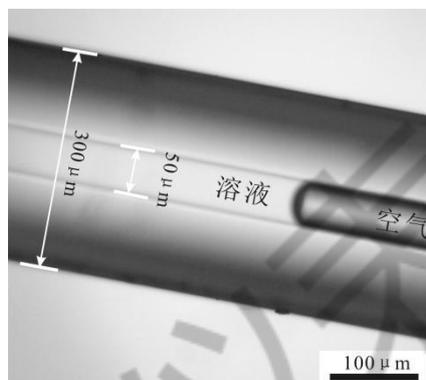


图 1 毛细玻璃管人工流体包裹体图

## 1.2 低温拉曼面扫描

将显微冷热台 (Linkam THMS600) 的样品腔放置在高精度共聚焦激光拉曼光谱仪 (Horiba LabRAM, 激光系统为 532 nm) 的样品台上形成联用装置(图 2)。将制成的人工流体包裹体放入冷热台的样品腔中, 通过多次的升温-降温过程使  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{CaCl}_2$  盐水体系冻结并形成水合物和冰 (图 3A)。具体步骤为: 先以  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  降温至  $-185^\circ\text{C}$ , 再以  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $-100^\circ\text{C}$ , 然后  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $-70^\circ\text{C}$ , 最后以  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  降温至  $-185^\circ\text{C}$ 。

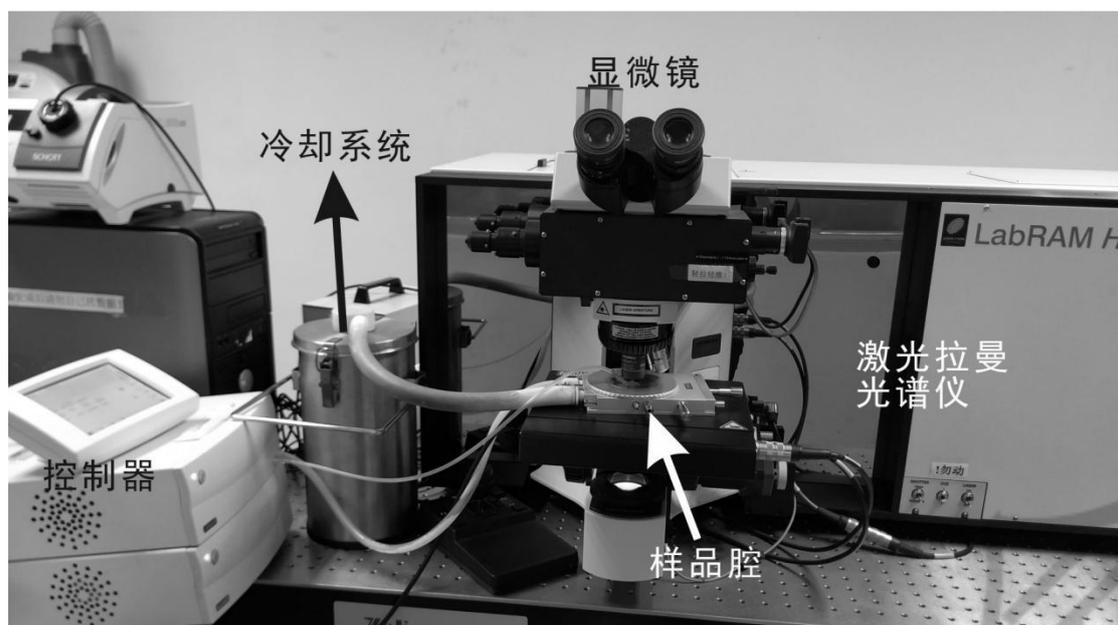


图 2 激光拉曼光谱仪与显微测温冷热台联用装置

在 $-185^{\circ}\text{C}$ 下，采用高精度共聚焦激光拉曼光谱仪对上述人工流体包裹体进行面扫描。其参数为：面扫描范围为 $35\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ ，扫描波数范围为 $100\text{cm}^{-1}$ - $4000\text{cm}^{-1}$ ，步长为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ，单个样品扫描点数为2800个点，曝光时长为1s，累计次数为1次。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 拉曼面扫描谱峰

激光拉曼 2D 面扫描能够高质量地扫描样品冰并得出相应的拉曼谱峰（图 3B）。根据以往的研究<sup>[1-5]</sup>，可以在拉曼谱峰中定性地识别出冰、NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  的水合物的特征谱峰。

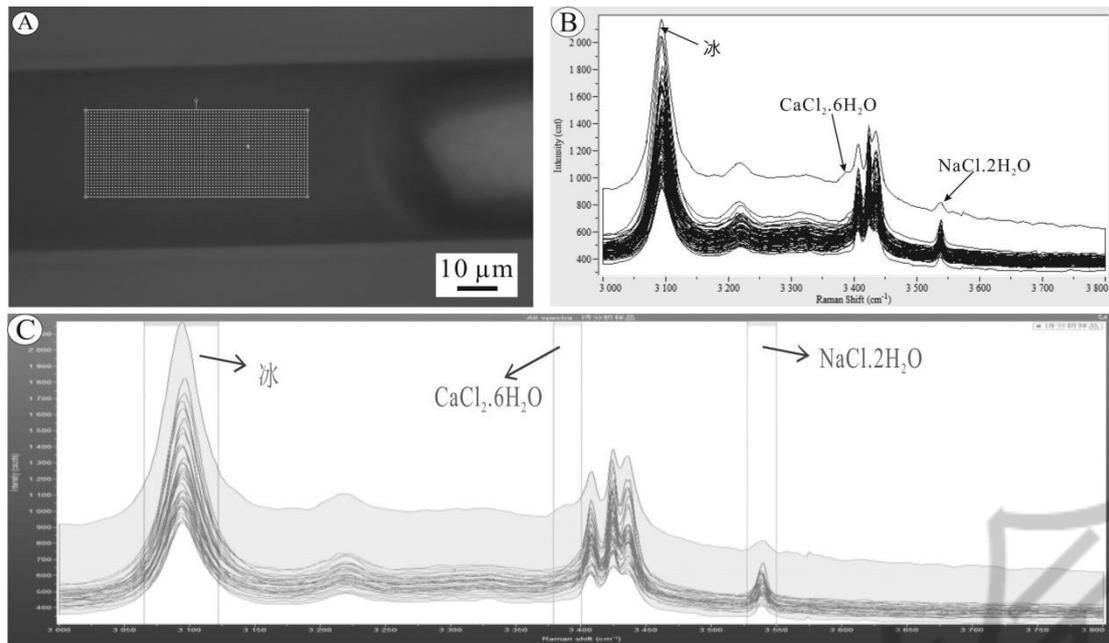


图3 低温拉曼 2D 面扫描谱峰及特征峰识别

A:  $-185^{\circ}\text{C}$ 下冻结的  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  体系流体及扫描区域; B: 拉曼 2D 面扫描结果及各特征谱峰图; C: 采用夹峰法预处理各特征谱峰

## 2.2 水合物和冰的分布图

截取  $3000\text{ cm}^{-1}$  和  $3800\text{ cm}^{-1}$  之间的谱峰段, 并以直线为基线扣除背景。以  $3090\text{ cm}^{-1}$  作为冰的特征峰,  $3471\text{ cm}^{-1}$  作为  $\text{CaCl}_2$  水合物的特征峰,  $3537\text{ cm}^{-1}$  作为  $\text{NaCl}$  水合物的特征峰, 采用夹峰法, 依次将  $3060\text{ cm}^{-1}-3130\text{ cm}^{-1}$ ,  $3370\text{ cm}^{-1}-3400\text{ cm}^{-1}$  和  $3525\text{ cm}^{-1}-3550\text{ cm}^{-1}$  光标之间的谱峰面积归为冰、 $\text{CaCl}_2$  水合物和  $\text{NaCl}$  水合物的谱峰面积(图 3C)。

在某一个扫描点上, 如果两个光标间的谱峰面积  $>0$ , 则相应的水合物或冰在各自的分布图扫描位置点处显示白色; 反之, 呈现黑色; 根据特征峰的存在与否, 分别将每一个扫描点上水合物和冰的分布呈现出来, 进而生成整个扫描区域的分布图(图 4)。分析过程中阈值选为默认值, 以避免人为影响。

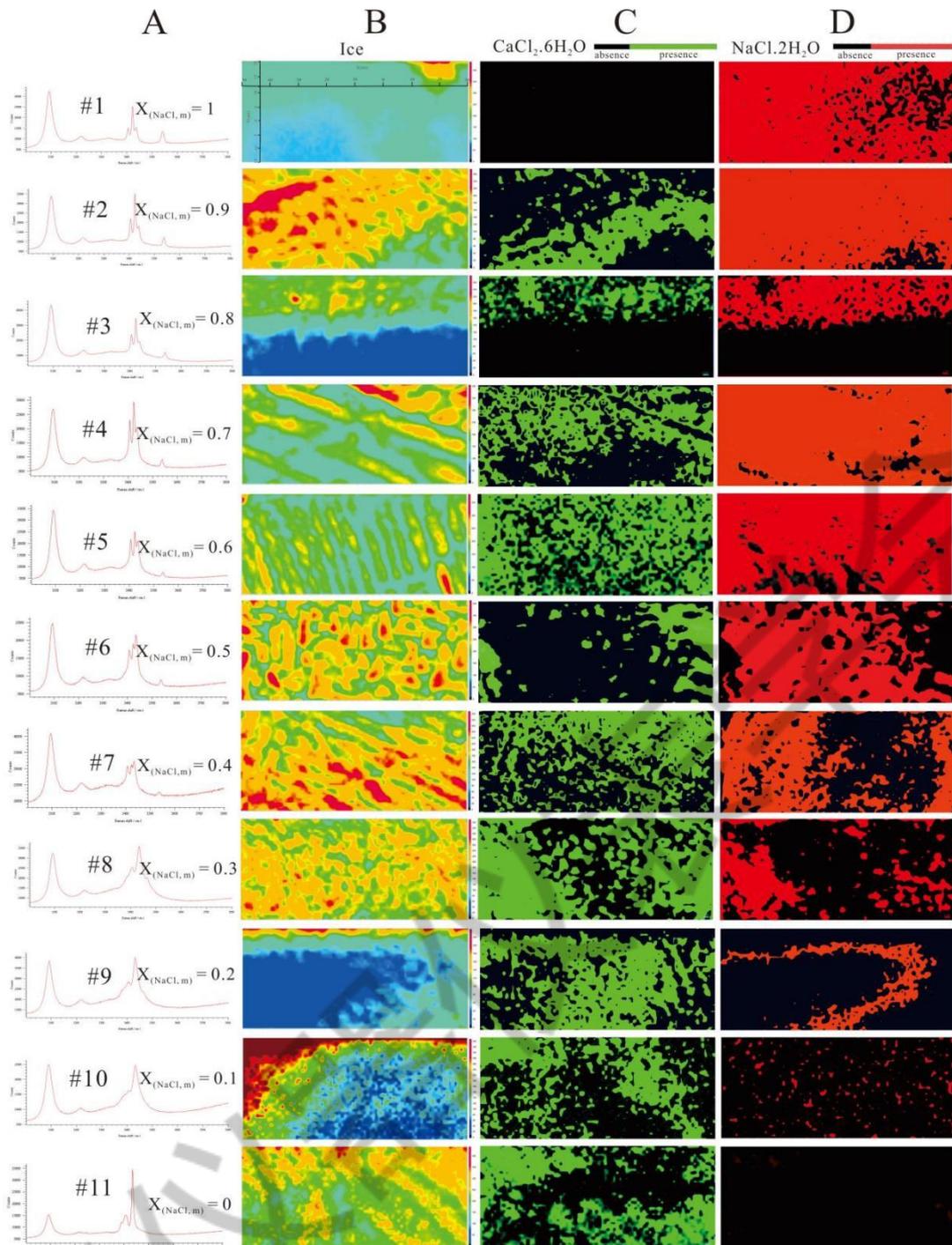


图 4 各样品代表性拉曼谱峰及冰和水合物的成像分布图

A1-A11: 各个样品的 NaCl 摩尔浓度及拉曼谱峰代表; B1-B11: 拉曼特征峰转换的冰的分布图; C1-C11: 拉曼特征峰转换的  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的分布图; D1-D11: 拉曼特征峰转换的  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的分布图. 注: 某一个扫描点中, 黑色代表固体颗粒物(冰或水合物)不存在, 彩色(分级颜色代表冰, 绿色代表  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 红色代表  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )代表固体颗粒物存在。

### 2.3 NaCl 摩尔浓度拟合曲线和线性方程

在各样品的水合物和冰的分布图上, 利用图像分析软件 IMAGE J 估算冰、 $\text{CaCl}_2$  水合物和  $\text{NaCl}$  水合物所占的面积, 然后计算  $\text{NaCl}$  水合物拉曼谱峰的面积比= $\text{NaCl}$  水合物拉曼谱

峰的面积/ (NaCl 水合物拉曼谱峰的面积+ CaCl<sub>2</sub> 水合物拉曼谱峰的面积 (表 1))。

在直角坐标系中,将 NaCl·2H<sub>2</sub>O 谱峰面积比与标准溶液中 NaCl 所占摩尔浓度拟合(图 5), 得出标准曲线的线性方程:

$$F_{\text{hydrohalite}} = 0.8745 X_{(\text{NaCl}, m)} + 0.0773 \quad (1)$$

整理得到:

$$X_{(\text{NaCl}, m)} = 1.1435 F_{\text{hydrohalite}} - 0.0884 \quad (2)$$

其中  $F_{\text{hydrohalite}}$  为 NaCl·2H<sub>2</sub>O 的拉曼谱峰的面积比,  $X_{(\text{NaCl}, m)}$  为 NaCl 标准溶液的摩尔浓度。

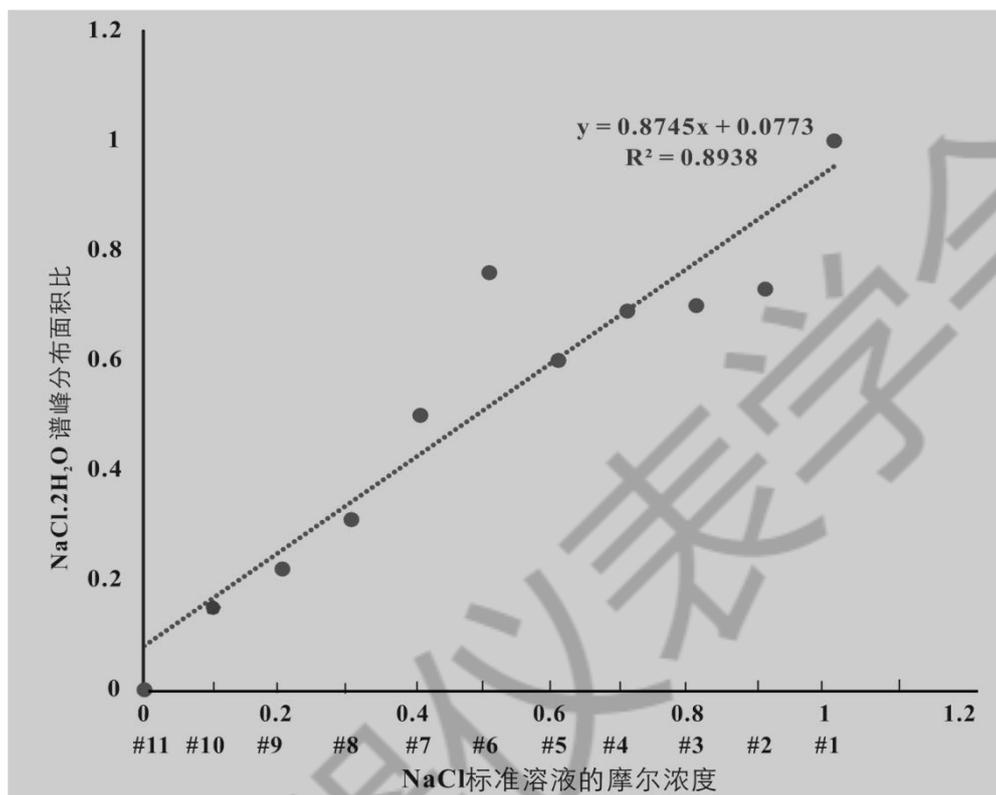


图 5 NaCl·2H<sub>2</sub>O 拉曼特征峰面积比与标准溶液 NaCl 摩尔浓度的关系图

### 3 结论

本文成功地将低温激光拉曼面扫描技术应用于 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 溶液成分分析中, 获取了一系列 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系人工包裹体的拉曼谱峰以及冰和水合物的分布图。在 NaCl 水合物拉曼谱峰面积比与 NaCl 摩尔浓度间建立了可靠的经验方程  $X_{(\text{NaCl}, m)} = 1.1435 F_{\text{hydrohalite}} - 0.0884$ 。该检测方法有无损、原位、定量的优点, 适用于同体系的单个流体包裹体测试, 也可以推广到其他盐水体系的流体包裹体成分检测中。该检测方法的建立对包裹体成分分析从常温到低温、从点分析到面扫描、从定性分析到定量分析发展有着重要意义, 也为理解 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系流体在成岩成矿过程中的物理化学性质提供依据。

## 参考文献

- [1] Samson, I.M.; Walker, R.T. Cryogenic Raman spectroscopic studies in the system NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and implications for low-temperature phase behavior in aqueous fluid inclusions. *Can. Mineral.* **2000**, *38*, 35–43.
- [2] Ni, P.; Ding, J.; Dubessy, J.; Zhang, T. Application of in situ cryogenic Raman spectroscopy to analyze synthetic fluid inclusions in the systems CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II: Phase transformation behaviour at lower temperatures. *Acta Petrol. Sin.* **2008**, *24*, 1968–1974.
- [3] Baumgartner, M.; Bakker, R.J. CaCl<sub>2</sub>-hydrate nucleation in synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* **2009**, *265*, 335–344.
- [4] Baumgartner, M.; Bakker, R.J. Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* **2010**, *275*, 58–66.
- [5] Chi, G.; Chu, H.; Scott, R.; Chou, I.-M. A new method for determining fluid compositions in the H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> system with cryogenic Raman spectroscopy. *Acta Geol. Sin.* **2014**, *88*, 1169–1182.
- [6] Chou, I.-M.; Song, Y.; Burruss, R.C. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillary containing organic and inorganic material. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 5217–5231.

**基金项目：** 国家自然科学基金项目（41702094）低温拉曼光谱对 H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系流体包裹体溶质成分定量分析探索