

文章编号: 1001-8166(2005)07-0804-05

一种潜在的地质压力计 流体包裹体子矿物的 激光拉曼光谱测压法

郑海飞, 段体玉, 孙 楠, 乔二伟
(北京大学地质学系, 北京 100871)

摘 要: 高温高压下矿物的拉曼原位测量表明, 某些拉曼活性的物质其拉曼位移与压力之间具有良好的线性关系。这一特性使我们能够通过测量矿物包裹体中含有这些子矿物的拉曼位移以确定矿物的形成压力。与目前常采用的共存矿物对压力计以及流体包裹体的 CO_2 等容线法等压力测定方法相比, 该方法具有快速、方便和准确的特点。由于包裹体中可以存在各种不同的子矿物以及不同的溶液物质, 因此系统研究包裹体中一切可能存在的矿物或物质的拉曼位移与温度和压力之间的关系将可以提供一种方便、准确的地质压力测量手段。

关键词: 流体包裹体; 子矿物; 拉曼光谱; 压力计
中图分类号: P59 文献标识码: A

0 引 言

目前, 矿物形成压力的确定方法主要有: 基于元素分配和热力学关系而导出的共存矿物对压力计^[1]及根据不同组成矿物包裹体状态方程^[2]的压力估算方法。前一种方法需要通过高温高压实验获得元素的分配关系与热力学参数, 然后由此建立温度和压力与共存矿物各相之间元素分配或交换分配系数之间的关系。目前, 这类压力计已经有很多种, 如二辉石温度压力计等, 并已得到了广泛的应用。事实上, 矿物对压力计的高温高压实验研究中往往将体系的组成简化而获得其压力计的定量关系, 另一方面, 在实际应用中, 若共存矿物属于非平衡产物或由于后期交代变质作用, 由该方法获得的压力将与真实值相差甚远。

采用流体的状态方程来确定包裹体的形成压力也存在着相当多的问题。首先是包裹体中的流体往往并非单组分体系, 而是多组分体系。由于它们之

间存在着相互作用, 因此采用单组分体系的状态方程作为近似也会带来相当大的误差。若作为多组分体系考虑, 又由于其组成往往难以准确确定, 因此同样也会带来很大误差。鉴于此, 作者受金刚石压腔高温高压实验时压力标定的启发, 提出了一种将可以大大提高准确性, 且简便易行的地质压力的确定方法——流体包裹体拉曼光谱压力计。

1 流体包裹体拉曼光谱压力计的原理

首先说明一下金刚石压腔中压力的标定原理: 金刚石压腔由上下2个金刚石和1个具有小孔的密封金属片组成。在金属片的小孔中装入固体和液体物质的样品后, 再用2个金刚石压封住即构成了一个人工封闭体系(图1)。该体系的压力可以通过预先装入的压力标定物质, 如红宝石^[3]、石英^[4]等物质, 然后通过测量其拉曼光谱谱峰的方法进行标定(已知该压力标定物质的拉曼位移与压力的关系)。

根据矿物中流体包裹体的形成理论, 矿物捕获

* 收稿日期: 2004-06-01, 修回日期: 2005-03-28。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目“地球内部水的突变性质及其地质作用的实验研究”(编号: 40173019) 教育部博士点基金项目“包裹体拉曼光谱压力计的实验研究”(编号: 20030001053) 资助。

作者简介: 郑海飞(1952-), 男, 浙江杭州人, 教授, 主要从事实验地球化学研究。E-mail: hzheng@pku.edu.cn

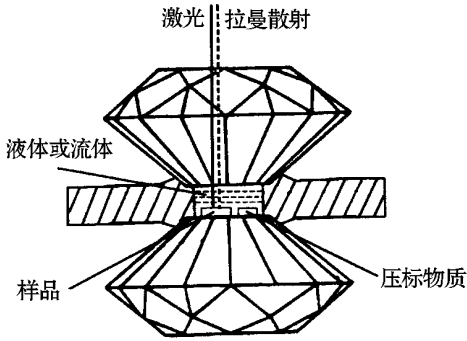


图 1 用于高温高压实验的金刚石压腔结构示意图
Fig.1 Sketch of the diamond anvil cell for high pressure and high temperature experiment

周围流体介质形成包裹体后，随着周围温度的降低，包裹体中的内压随之降低，同一组分的流体发生气液分离；某些则是不同组分的流体发生了不混溶现象；另一些则是由于溶解度降低使某物质发生过饱和而析出子矿物等。通过在显微镜下对矿物包裹体进行缓慢加热，当其恢复为原始捕获相态（如均一相）时的温度即为矿物的形成温度。若忽略包裹体围压对主矿物体积的影响，包裹体均一时的内压也应为矿物的形成压力。

由于包裹体体系与金刚石压腔体系很类似，我们认为可以利用激光拉曼光谱测量包裹体中的子矿物等来确定其形成压力。这是因为金刚石压腔中的样品是人工形成的封闭体系，包裹体则是自然作用形成的封闭体系，它们具有共性。因此用金刚石压腔标定压力的方法完全可以移植到包裹体压力测定中。所不同的是金刚石压腔实验时的压力标定物质可以人为选定，用已知压力与其拉曼位移关系的物质或矿物（如红宝石等），而包裹体中的物质或子矿物是自然决定的，因此该方法的实际应用条件是必须首先获得包裹体中可能存在的矿物和溶液的拉曼位移与压力之间的关系数据，并建立它们的数学表达式。

已有的大量研究资料表明，许多矿物的拉曼峰位置（频率或波数）与压力之间存在着非常好的函数关系。如 Christian Schmidt^[4]通过高温高压实验研究发现石英的拉曼位移与压力和温度之间具有非常好的函数关系（图 2）。Philippe Gillet 等^[5]在高温高压下对菱镁矿、白云石和方解石的拉曼光谱研究结果也表明它们的拉曼位移与压力和温度之间同样具有很好的函数关系。因此从理论上说，采用激

光拉曼光谱方法测定流体包裹体的形成压力是可行的。但由于目前尚缺乏流体包裹体中常见的子矿物或物质的拉曼位移与压力和温度之间定量关系的资料，因此目前迫切需要开展这方面的工作。

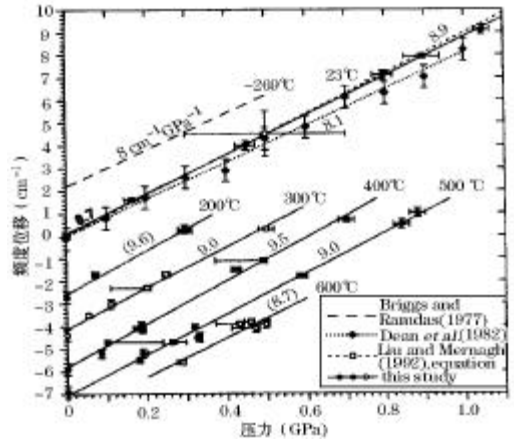


图 2 石英 464 cm⁻¹ 拉曼位移与温度和压力关系图^[4]
Fig.2 Raman shift (464 cm⁻¹) of Quartz with increasing temperature and pressure^[4]

2 一些可用于矿物包裹体子矿物的拉曼光谱压力计

2.1 石英拉曼光谱压力计

该压力计只可应用于主矿物为非石英的包裹体子矿物。在高温高压下，石英的 464 cm⁻¹（温度为 23 °C）拉曼峰将随压力的增高或温度的降低而增大。其压力与拉曼位移（波数）的关系可以用下列经验式表示：

$$P(\text{MPa}) = 0.36079 \cdot [(V_p)_{464}]^2 + 110.86 \cdot (V_p)_{464}$$

式中 $0 < (V_p)_{464} < 20$ 。该方程适用的温度范围为 -50 ~ 100 °C。更高温度下的压力确定需要用下式对波数值进行温度校正：

$$(V_p)_{464, P \approx 0.1 \text{ MPa}} (\text{cm}^{-1}) = 2.50136 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 1.46454 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1.801 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.01216 \cdot T + 0.29$$

该式的适用条件是： $-196 < T < 560$ 和小于 2.0 GPa 的压力下。这是因为石英在 573 °C 发生相向相的转变，因此该压力标定物质只适用小于 560 °C 的条件。

另外，也可以用石英的 464 cm⁻¹ 峰的半高宽与温度的关系确定温度和压力。其半高宽与温度的

关系为:

$$\text{FWHM}_{464}(\text{cm}^{-1}) = (-2.534 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.255 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.02) \cdot P + (5.044 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.122 \cdot 10^{-2} \cdot T + 6.39)$$

上式的适用温度和压力为: $296 \text{ T}(\text{K}) \sim 773$ 和 $0 \text{ P}(\text{GPa}) \sim 1.0$ 。

2.2 其它矿物作为拉曼光谱压力计

除石英外,方解石、白云石、菱镁矿等矿物的拉曼峰随温度和压力而发生位移。其中方解石在 1.5 GPa 和 2.0 GPa 存在着相转变点,即在高于 1.5 GPa 和 2.0 GPa 的压力下方解石将分别转变为方解石和方解石。其它矿物则一直到 25 GPa 也没

有观察到相变。这些碳酸盐矿物均存在 2 个晶格振动($155 \sim 213 \text{ cm}^{-1}$ 和 $275 \sim 329 \text{ cm}^{-1}$)、一个 CO_3 的对称伸缩振动($\nu_1 = 710 \sim 738 \text{ cm}^{-1}$) 和一个 CO_3 的面内弯曲振动($\nu_4 = 1084 \sim 1094 \text{ cm}^{-1}$)。其中 CO_3 的面内弯曲振动拉曼峰强度较大,因此较适合作为确定流体包裹体压力的标定物质。表 1 和表 2 分别是方解石、白云石、菱镁矿的振动与温度和压力关系的参数。由表可以看出,方解石的 1085 cm^{-1} 的峰对压力的变化率为 0.59 ,远远大于其对温度的变化率,即当温度变化不大时,如其均一温度低于 200 时可以忽略温度对压力测定的影响。

表 1 几种碳酸盐矿物的拉曼位移与压力关系的参数值^[5]

Table 1 Parameter on the relationship of the Raman shift and pressure for several carbonoxide minerals^[5]

文石 (Aragonite)		方解石 (Calcite)		白云石 (Dolomite)		海泡石 (Magnesite)	
ν_1	$5 \frac{\nu_1}{P}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{P}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{P}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{P}$
(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)
1084	0.27	1085	0.59	1097	0.29	1094	0.25

表 2 几种碳酸盐矿物的拉曼位移与温度关系的参数值^[5]

Table 2 Parameter on the relationship of the Raman shift and temperature for several carbonoxide minerals^[5]

文石 (Aragonite)		方解石 (Calcite)		白云石 (Dolomite)		海泡石 (Magnesite)	
ν_1	$5 \frac{\nu_1}{T}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{T}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{T}$	ν_1	$5 \frac{\nu_1}{T}$
(cm^{-1})	(cm^{-1}/T)	(cm^{-1})	(cm^{-1}/T)	(cm^{-1})	(cm^{-1}/T)	(cm^{-1})	(cm^{-1}/T)
1084	-0.015	1085	$-0.004 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{ T}$	1097	$-0.0064 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ T}$	1094	$-0.0035 \times 10^{-5} \sim 3.1 \times 10^{-5} \text{ T}$

3 流体包裹体拉曼光谱压力计的实用性

目前,已经有许多发现包裹体存在拉曼活性的物质或矿物的报道。例如刘文均^[6]在湖南花垣铅锌矿床的包裹体中发现了大量的子矿物:石膏、闪锌矿、方解石、黄铁矿、重晶石等。徐九华等^[7]也在四川稀土矿床发现了许多包裹体子矿物:重晶石、石膏、天青石、磷灰石等。Moroz 等^[8]在坦桑尼亚 (Tanzania) 某地区的包裹体中发现了祖母绿、苏打石和金绿宝石。Moore 等^[9]、Fonarev 等^[10]在其研究的矿物包裹体中发现含有 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等。其它发现子矿物的报道有白云石、黄铁矿、黄铜矿、有机包裹体、含液体 CO_2 包裹体、磷灰石、磁铁矿^[11-16]。另外,目前已知包裹体的流体中也存在着具有拉曼活性的离子,如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等。这为采用拉曼光谱确定包裹体压力提供了物质基础,但这些矿物的拉曼位移与压力和温度之间的关系还有待于开展

高温高压下的实验研究。

采用包裹体中物质的拉曼光谱确定其压力时,其拉曼光谱的测量必须在热台上对包裹体加热至均一后才能进行。这对于包裹体中以单相(如液相)形式存在的物质,如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等均不存在任何问题。但对于多相包裹体,如包裹体中的子矿物等来说,到达完全均一温度时该矿物都将消失,因此将无法获得它们的拉曼光谱数据。对此,我们可以采用如下间接的方法加以解决:即在子矿物未消失前,在不同温度下测量它们的拉曼光谱数据,然后将由此获得的一组数据进行作图,并用直线方程进行拟合,最后通过外推到均一温度时即可获得该子矿物消失时的拉曼光谱数据。

可以预料,当获得包裹体常见的且具有拉曼活性的物质或矿物的拉曼位移与压力的关系后,地质学家和地球化学家将能够比以往更方便准确地研究地质作用的物理化学条件,地壳内的成岩成矿作用,

海底火山作用及其有关矿床的形成和演化^[17, 18], 以及进行古地壳升降和演化的大陆动力学研究。

参考文献(References):

- [1] Mercier J C C. Single-pyroxene geothermometry and geobarometry[J]. *American Mineralogist*, 1976, 61: 603-615.
- [2] Zhang Ruiyan, Cong Bolin. Geothermometry and Geobarometry of Minerals[M]. Beijing: Geological Press, 1983. [张儒媛, 从柏林. 矿物温度计和矿物压力计[M]. 北京: 地质出版社, 1983.]
- [3] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the Ruby pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic conditions[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(B5): 6734-6766.
- [4] Schmidt C, Martin A Ziemann. In-situ Raman spectroscopy of quartz: A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85: 1725-1734.
- [5] Philippe G, Claudine B, Bruno R, et al. Raman spectroscopic studies of Carbonates, Part 1: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 20: 1-18.
- [6] Liu Wenjun, Zheng Rongcai, Li Yuanlin, et al. Research of the daughter minerals in fluid inclusions of the Huayuan Lead-Zinc deposit[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 1997, 24(4): 65-69. [刘文均, 郑荣才, 李元林, 等. 花垣铅锌矿床流体包体中的子矿物[J]. 成都理工学院学报, 1997, 24(4): 65-69.]
- [7] Xu Juhua, Xie Yuling, Li Jianping, et al. Discovery of bearing Sr and LREE minerals in fluid inclusion of REE deposit in Maoniping, Mianing county, Sichuan province[J]. *Progress in Natural Science*, 2001, 11(5): 543-547. [徐九华, 谢玉玲, 李建平等. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床流体包裹体中发现含锶和轻稀土的子矿物[J]. 自然科学进展, 2001, 11(5): 543-547.]
- [8] Mrocz I, Vapnik Y, Eliezri I, et al. Mineral and fluid inclusion study of emeralds from the Lake Manyara and Sumbawanga deposits[J]. *Journal of Africa Earth Science*, 2001, 33(2): 377-390.
- [9] Moore J N, Norman D I, Kennedy B M. Fluid inclusion gas compositions from an active magmatic-hydrothermal system: A case study of the Geysers geothermal field, USA[J]. *Chemical Geology*, 2001, 173(1-3): 3-30.
- [10] Fonarev V I, Touret J L R, Kotelnikova Z A. Fluid inclusions in rocks from the Central Kola granulite area (Baltic Shield)[J]. *European Journal of Mineral*, 1998, 10(6): 1181-1200.
- [11] Chen Peirong, Xu Shijin, Wang Rucheng, et al. Physico-chemical characteristic and genesis of highly copper-rich fluid in the Xiangping Porphyry copper deposit, Yanyuan county, Sichuan province[J]. *Geochemistry*, 1997, 26(5): 54-61. [陈培荣, 徐士进, 王汝成, 等. 四川盐源西苑坪斑岩铜矿流体物理-化学特征和成因[J]. 地球化学, 1997, 26(5): 54-61.]
- [12] Zhang W enhuai, Tan Tielong. Relationship between organic fluids and gold mineralization in the Jinshan gold deposit, Jianxi province[J]. *Mineral Deposits*, 1998, 17(1): 15-24. [张文淮, 谭铁龙. 江西省金山金矿有机流体与金矿关系[J]. 矿床地质, 1998, 17(1): 15-24.]
- [13] Tang Hongfeng, Liu Congqiang, Ni Pei, et al. Inclusion study on metamorphic fluids from the Xingzi group, Lushan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2000, 20(3): 286-292. [唐红峰, 刘丛强, 倪培, 等. 庐山星子群变质流体的包裹体研究[J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 286-292.]
- [14] Xie Xiaojun, Sheng Xiang. Application of fluid inclusion evidence in oil-gas migration of Miyang depression[J]. *Journal of Xinjiang Petroleum Institute*, 2001, 13(1): 48-51. [唐晓军, 盛湘. 泌阳凹陷流体包裹体在油气运移中研究的应用[J]. 新疆石油大学学报, 2001, 13(1): 48-51.]
- [15] Fan Hongrui, Xie Yihan, Wang Kaiyi, et al. Carbonatic fluid and REE mineralization[J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 289-295. [范宏瑞, 谢奕汉, 王凯怡, 等. 碳酸盐流体及其稀土成矿作用[J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 289-295.]
- [16] Qian Dayi, Xie Yuling, Xu Juhua. Composition characteristics of fluid inclusions from Baqumiao gold deposit in Shaanxi province, China[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2003, 25(1): 1-4. [钱大益, 谢玉玲, 徐九华. 陕西凤县八卦庙金矿流体包裹体的成分特征[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(1): 1-4.]
- [17] An Wei, Cao Zhimin, Zheng Jianbin, et al. The developments of study on ancient and modern volcanogenic massive sulfide deposits[J]. *Advances in Earth Science*, 2003, 18(5): 773-782. [安伟, 曹志敏, 郑建斌, 等. 古代与现代火山成因块状硫化物矿床研究进展[J]. 地球科学进展, 2003, 18(5): 773-782.]
- [18] Li Jianghai, Ni Xianglong, Feng Jun. The identification of fossil black smoker chimney and its implication for scientific research[J]. *Advances in Earth Science*, 2004, 19(1): 17-25. [李江海, 牛向龙, 冯军. 海底黑烟囱的识别研究及其科学意义[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 17-25.]

A POTENTIAL GEOLOGICAL BAROMETER : NEW METHOD TO
DETERMINE THE PRESSURE WITH DAUGHTER MINERALS
IN FLUID INCLUSION BY RAMAN SPECTROSCOPY

ZHENG Hai-fei , DUAN Ti-yu , SUN Qiang , QIAO Er-wei

(Department of Geology , Peking University , Beijing 100871 , China)

Abstract : In situ measurement of Raman spectroscopy at high temperature and high pressure indicates that the frequency of the Raman peak of some materials , including minerals , molecules and ions , shifts systematically with increasing pressure and temperature . This property has been used as a pressure gauge for high pressure experiment with diamond anvil cell (DAC) . Since the system of fluid inclusion is similar to that of DAC , we propose that it also be used to determine the formation pressure for mineral by measuring the Raman shift of the daughter mineral and ion in fluid inclusion in geological and geochemical studies . The method is firstly to increase the temperature of the fluid inclusion to homogeneous temperature heated by heat stage and then to measure the Raman shift for the mineral or ion with Raman active mode of vibration . For ion there is no problem to get the data of the Raman shift at homogeneous temperature . As for the mineral disappearance at homogeneous temperature , the data of Raman shift can be obtained before the mineral disappears by measuring Raman shift at several lower temperatures and then extrapolating them to the homogeneous temperature . By comparing with the previous geological barometer , such as the barometer based on two co-existing minerals or the barometer on the state function of CO_2 volume in fluid inclusion , we believe that the proposed method might be a more rapid , convenient and precise method for determining the geological pressure . Because there exist many possible minerals or materials with Raman active mode in the fluid inclusion in minerals , systematic measurement and study should be done to obtain the relationship between the Raman shift of minerals and the temperature and/or pressure by carrying out in situ experimental study at high temperature and high pressure .

Key words : Fluid inclusion ; Mineral ; Raman spectroscopy ; Barometer .