

流体包裹体激光拉曼光谱分析原理、方法、存在的问题及未来研究方向

陈勇¹⁾, ERNST A. J. Burke²⁾

1) 中国石油大学(华东)地球资源与信息学院, 中国山东青岛, 266555

2) 阿姆斯特丹自由大学地球科学系微量分析实验室, 荷兰阿姆斯特丹

内容提要: 国内外在流体包裹体激光拉曼光谱研究方面取得了大量的成果。本文回顾了流体包裹体激光拉曼光谱分析技术的发展历史, 介绍了流体包裹体激光拉曼光谱技术定性和定量分析的原理和方法, 指出了该技术存在的问题及未来研究方向。流体包裹体激光拉曼光谱分析主要受到样品、荧光、同位素、光化学反应、水溶性物质信号弱、气相水及水合物、子矿物等因素的影响。由于用来进行定量分析的拉曼散射截面参数明显受到压力影响, 加上峰面积计算不规范化使得目前的流体包裹体激光拉曼光谱分析结果可靠性有待于重新审视。未来流体包裹体拉曼光谱分析技术应当在完善不同标准体系和标准物质光谱数据的基础上, 针对不同类型包裹体采用采取不同条件, 分析结果将在准确性的基础上从相对定量向绝对定量发展。

关键词: 流体包裹体; 激光拉曼光谱; 定量分析; 研究进展; 未来研究方向

激光拉曼光谱技术应用于流体包裹体已有 30 多年的历史, 由于该技术可以实现对单个包裹体非破坏性分析, 并可定量获取包裹体中成分含量, 因而受到广大流体包裹体研究者的青睐。尽管国内外已有大量关于流体包裹体激光拉曼光谱分析的研究文章和数据报道, 但目前仍有一些研究者和分析测试人员对数据的准确性和可靠性不够了解, 甚至在发表文章报道时出现错误的解释。笔者等根据多年的实验分析和研究经历, 介绍了激光拉曼光谱技术分析的基本原理和方法, 并提出几个有关流体包裹体激光拉曼光谱分析的关键问题与广大同行探讨, 同时指出了该技术今后的研究和发展方向。

1 流体包裹体激光拉曼光谱分析技术研究历史回顾

Rosasco 等(1975)最早发表了天然流体包裹体的拉曼分析结果, 接下来是 Rosasco 和 Roedder (1979)及 Dhamelincourt 等(1979)人的报道, 随后 Beny 等(1982)和 Touray 等(1985)分别发表了关于流体系统和拉曼光谱分析方法更全面的研究成果。这些报道不仅指出了这种新方法在流体包裹体分析

的可能性, 也为用有效截面积进行流体包裹体定量分析指明了道路。Schrötter 和 Klöcner(1979)的文章对流体组成的截面积进行了讨论, 尽管地球科学的拉曼分析工作者经历了 10 多年才完全理解它的内容, 但这篇文章却是显微拉曼光谱技术发展历史上的一个重大突破(Dubessy 等, 1999)。最初将拉曼光谱仪应用于流体包裹体是 Pasteris 等(1986)以及 Burke 和 Lustenhouwer (1987)。Wopenka 和 Pasteris (1986, 1987)、Seitz 等(1987), 特别是 Pasteris 等(1988)系统地讨论了仪器的局限性和最优分析条件。在流体包裹体显微拉曼光谱定量分析技术尝试初期最具有纪念意义的工作是 Kerkhof (1988)关于 CO₂-CH₄-N₂体系的研究, 同时也包括 Dubessy 等(1989)的评述, 这篇评述包括讨论和对 C-O-H-N-S 流体分析的必要校正。

在国内, 黄伟林等(1990)、徐培苍等(1996)较早报道利用 U-1000 型激光拉曼光谱仪进行了流体包裹体分析, 并对定量分析方法进行了较详细的讨论。近年来国内一些学者也曾对流体包裹体拉曼光谱分析技术研究进展作过一些评述(陈晋阳等, 2002; 陈勇等, 2007), 此外还有大量流体包裹体拉曼光谱分

注: 本文为国家“863”课题(编号 2007AA06Z210)、山东省自然科学基金(编号: Y2008E25)和油气资源与探测国家重点实验室开放课题(编号 2009006)资助的成果。

收稿日期: 2008-09-10; 改回日期: 2009-05-20; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 陈勇, 男, 1976 年生。博士, 副教授。主要从事流体包裹体和油气地球化学研究工作。通讯地址: 266555, 中国石油大学(华东)地球资源与信息学院; 电话: 0546-8393548; Email: yongchenzy@upc.edu.cn。

析的数据报道。

2 拉曼光谱分析基本原理

2.1 拉曼光谱产生原理

早在1923年, A. Semkal 等人在理论上预言: 光通过介质时, 由于它们之间的相互作用, 可以观测到光频率发生变化, 相位也发生无规律的变化。而1928年, 印度物理学家 C. V. Raman 和 K. S. Krishnan 首先在 CCl_4 液体的散射光中发现了频率变化, 这就是最早发现的拉曼现象。为纪念印度物理学家 Raman, 这种现象就称为 Raman 散射。当一束频率为 ν_0 的单色光照射到物质(固体、气体、液体)上时, 一部分被透射, 一部分被反射, 还有一部分向四周散射。在散射光中, 除了与入射光频率 ν_0 相同的光外, 还包含有一系列频率为 $\nu_0 \pm \Delta\nu_i$ 的光, 这部分频率有变化的光就是拉曼散射光(其中 $\Delta\nu_i$ 即为拉曼位移)。根据量子理论, 频率为 ν_0 的入射单色光, 可看作是具有能量 $h\nu_0$ 的光子。当光子与物质分子碰撞时, 有两种情况, 一种是弹性碰撞; 一种是非弹性碰撞。在弹性碰撞中, 只改变了光的方向, 而光子的能量没有发生改变, 光的频率也不会改变, 称为瑞利散射。在非弹性碰撞中, 光子运动的方向和能量都发生了改变, 因此光的频率也发生变化, 这就是拉曼散射, 频率之差 $\Delta\nu_i$ 叫作拉曼位移。拉曼散射光对称的分布在瑞利散射光两侧(图1), 其强度要比瑞利光弱很多, 通常为瑞利光的 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 。其中波长比瑞利光长的拉曼光叫斯托克斯线(Stokes 线), 波长比瑞利光短的拉曼光叫反斯托克斯线(anti-Stokes 线)。

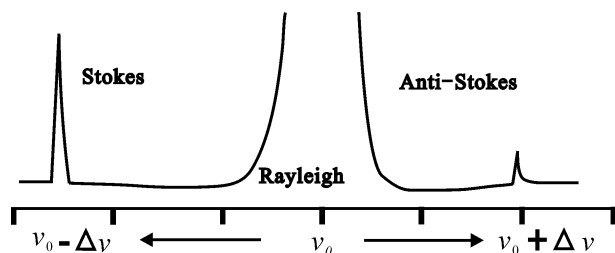


图1 光散射现象

Fig. 1 Phenomenon of light scattering

拉曼散射产生的根本原因是当光照射物质时, 如果物质分子的某种振动可以引起分子极化率的改变, 则就会产生拉曼散射现象。仅当分子极化率有变化时才会引起拉曼散射现象, 如果分子的振动模式不能改变分子极化率, 将不会发生拉曼散射现象,

通常把能够产生拉曼散射的分子振动称为拉曼活性振动。

2.2 拉曼光谱定性分析原理

在拉曼散射中, 拉曼位移 $\Delta\nu_i$ 与入射光的频率无关, 仅取决于分子本身的固有振动和转动能级结构, 因此, 不同物质具有不同的拉曼位移。尽管对同一种物质用不同频率光照射时产生的拉曼散射光不相同, 但是其拉曼位移却是一个确定的值。每一种具有拉曼活性的物质都有其特定的拉曼光谱特征, 根据物质的特征拉曼光谱可以辨认出物质种类, 这就是拉曼光谱定性分析的基本原理。在利用拉曼光谱进行物质鉴定时, 只需找出拉曼谱图中的特征光谱, 就可以识别物质的种类。相同化学组成而晶体结构不同的物质, 往往由于其分子结构不同而具有不同的拉曼光谱。由于拉曼光谱为我们提供了物质分子结构的信息, 所以, 利用拉曼光谱技术可以获取流体包裹体中成分的分子信息, 从而识别其中的流体组成类型。

2.3 拉曼光谱定量分析原理

尽管拉曼位移与入射光强度无关, 但拉曼散射的强度却与分子的浓度、入射光强度等因素有关。据朱自莹(1998), 拉曼散射光通量可表示为:

$$\phi_k = \phi_0 S_K N H L 4\pi \sin^2(\alpha/2) \quad (1)$$

式中 ϕ_k 为在垂直入射光束方向上通过聚焦透镜所收集的拉曼散射光的通量(W);

ϕ_0 为入射光束照射到样品上的光通量(W);

S_K 为拉曼散射系数, 约等于 $10^{-28} \sim 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / \text{Sr}$;

N 为单位体积内的分子数;

H 为样品有效长度;

L 为考虑到折射率和样品内场效应等因素影响的系数;

α 为拉曼光束在聚焦透镜方向上的半角度。

由(1)式分析可以知道, 当实验条件不变时, 拉曼散射光的通量与单位体积内的分子数成正比, 这为拉曼定量分析提供了依据。

3 流体包裹体拉曼光谱分析原理与方法

3.1 流体包裹体中的拉曼活性物质

流体包裹体可能含有固态、液态或气态的多种物质, 但并非所有的原子和分子都具有拉曼效应。Roedder(1990)总结了一些给定包裹体分析可以完成的分析物质。Baker(2001)在 Roedder 的基础上

进行了修改,他指出流体包裹体中的常见物质及其拉曼活性,具体内容见表 1。

由此可见,流体包裹体中仅有很少一部分物质是可以拉曼光谱定量分析,它们是一些多原子气体和溶液中极少的几种多核物质。尽管许多物质具有拉曼活性,并可以通过它们的拉曼特征峰证实其存在,但对一些物质(如溶液中的阳离子),只有在低温下才可能检测到它们的水合物。所以,拉曼光谱技术主要可以成功地对流体包裹体或超临界包裹体中的气相进行分析(气相不包括水蒸气)(Burke, 2001)。而对于多相水溶液包裹体中的液相通常只能得到定性数据。对于气相,如果扣去少量的水蒸气(在室温下水的饱和蒸汽压很低)就可以获得定量结果。由于水蒸气的“峰”实际上是一个宽波带,所以是难以用显微拉曼光谱技术定量的。

3.2 流体包裹体拉曼光谱定量分析方法

如果只是定性分析流体包裹体中的拉曼活性物质,仅有它们的特征峰拉曼位移 $\Delta\nu$ 就足够了。而定量分析气体或超临界包裹体则需要知道在一定精度条件下的显微光谱仪光谱效率(仪器因子)和不同

组分的拉曼散射效率(相当于截面积, σ)才可能实现。拉曼散射效率参数 Σ 与波长无关,而拉曼散射效率参数 σ 与波长有关,表 2 中列出了流体包裹体中常见物质的拉曼位移 $\Delta\nu$ 、拉曼散射效率(Σ)和拉曼散射效率(σ)。表中 CO_2 后的 ν_1 和 $2\nu_2$ 为 CO_2 的费米共振双峰。

从表 2 可以看出,不同文献给出的 $\Delta\nu$ 和 Σ 数值上的有些不同。例如大多数学者给出 CH_4 的 ν_1 振动的峰位在 2917cm^{-1} , 但一些学者给出在 2914cm^{-1} 。实际上拉曼位移对定性和定量分析没有明显的影响,但当用峰位确定包裹体的密度或组分的分压时是非常重要的。在 Schrötter 和 Klöchner (1979)发表的论文中列出了不同实验室获得的 Σ 值,用 488 和 514nm 激发光对 CH_4 的 2917cm^{-1} 峰的六个值分别为:6.8、9.2、8.7 和 9.1、8.7、9.3;而表 1 中列出的是它们的平均值($\Sigma=8.63$)。 Σ 值是不同拉曼散射截面的相对归一化值,可用于比较不同波长的测试结果。另外,对一定激光波长下获得的气体组分峰面积的计算会用到 σ 值和相对拉曼散射截面,这两个值都是相对 N_2 的散射效率标准化给

表 1 流体包裹体中常见物质拉曼活性特征

Table 1 The Raman characteristics of common mater in fluid inclusions

物质相态/类型	可半定量分析	可定性分析	室温条件下一般不具备拉曼活性	
室温下液相的物质	溶剂物质	H_2O 、 CO_2 、 H_2S		
	水溶液中的常见阳离子		Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	
	水溶液中的常见阴离子	HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HS^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-}		Cl^-
	水溶液中的微量元素离子			Li 、 Al 、 Fe 、 B 、 Ba 、 Br 、 Mn 、 P 、 F 、 Si 的离子及 NH_4^+
	其它		高碳数碳氢化合物、乙酸盐(酯)、草酸盐(酯)	
室温下的气体或超临界物质	主要成分	$^{12}\text{CO}_2$ 、 CH_4 、 N_2	H_2O	
	次要成分	H_2S 、 C_2H_6 、 C_3H_8	$^{13}\text{CO}_2$	
	稀有组分	SO_2 、 CO 、 COS 、 H_2 、 O_2 、 NH_3	高碳数碳氢化合物、 He 、 Ar	
室温下的固体物质		具有拉曼活性的子矿物、石墨及含碳物质		
低温下的固体物质		H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、盐(Na 、 Ca 、 Mg 、 Li)的水合物及气体(CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2S)水合物		

出的(N₂的Σ和σ都等于1)。Dubessy等(1989)详细阐述了采用σ值而不用Σ值的必要性。Schrötter和Klößner(1979)给出Σ和σ的关系式,Dubessy等(1989)也引用这个公式。但是如果书写过程忽略方程中的分母部分会导致对任何应用都不适合。这个公式的表达式如下:

$$\Sigma_i = \sigma_i \frac{(\nu_0 - 2331)^4}{(\nu_0 - \nu_i)^4} \cdot [1 - e^{-hc\nu_i/kT}] \quad (2)$$

式中Σ_i和σ_i是对不同ν_i的散射值;ν₀是激光波数(对488nm、514nm和633nm分别为20487 cm⁻¹,19435 cm⁻¹和15802 cm⁻¹),h是普朗克常数(6.626 × 10⁻³⁴ Js),c是光速(2.998 × 10⁸ m/s),k是玻耳兹曼常数(1.381 × 10⁻²³ J/K),T是绝对温度。

用公式(2)获得的σ值计算时应当注意的是,所有这些值是对低密度流体混合物而言,它们会随压力、温度和流体包裹体的化学组成变化。值得注意的是CO₂拉曼光谱出现费米振动双峰,两个峰面积的强度比率随密度变化,但两个峰面积之和为常数。Dubessy等(1989)认为混合物中的CO₂含量计算应

当采用峰面积的总和或σ的总和(如对514nm光为2.5)。而Seitz等(1996)获得关于CH₄和CO₂费米双峰之和的比率的变化是压力的函数,因此Seitz等(1993)曾指出,仅用CO₂的2ν₂比用费米双峰之和来确定CO₂-CH₄混合物的流体组分更合适。

而一个基于Placzck偏振理论的简化公式可用于来尝试定量分析一个流体包裹体中出现物质的浓度(Dubessy等,1989),这是目前流体包裹体激光拉曼光谱定量分析的通用公式,该式如下:

$$X_a = \frac{A_a / (\sigma_a \xi_a)}{\Sigma A_i / (\sigma_i \xi_i)} \quad (3)$$

X_a、A_a、σ_a和ξ_a分别是a组分的浓度(以摩尔分数表示)、峰面积、拉曼散射截面和仪器效率。A_i、σ_i和ξ_i代表包裹体中所有检测物质的值。峰面积应当相对激光功率和信号积分时间进行归一化。举个例子:对一个单相超临界流体包裹体拉曼分析得到光谱峰面积分别为CO₂在1388cm⁻¹(4386计数)和1285cm⁻¹(2580计数)、N₂在2331cm⁻¹(314计数)和CH₄在2917cm⁻¹(9834计数)。由于CO₂、N₂和

CH₄的σ值分别为2.5(两个峰之和),1和7.5;而光谱仪在CO₂、CH₄和N₂峰位的仪器效率因子ξ值分别为0.5,1和1(ξ值由合成气体混合物校正过),简化就得到下面的峰面积(Burke,2001):

$$\text{CO}_2 : [(4386 + 2580) / (2.5 \times 0.5)] = 5572.8$$

$$\text{N}_2 : [(314) / (1 \times 1)] = 314$$

$$\text{CH}_4 : [(9834) / (7.5 \times 1)] = 1311.2$$

利用公式(3)计算得到的分析结果为,n(CO₂):78%,n(N₂):4%,n(CH₄):18%,但这个结果是基于这样一个假设:即低密度的σ值可以应用到具有明显更大密度的流体。这就是激光拉曼光谱定量分析流体包裹体气体成分的计算方法。

3.3 流体包裹体激光拉曼光谱分析方法的校正 激光拉曼光谱定性分析的

表2 包裹体中常见物质的拉曼位移(Δν)、与波长无关的相对拉曼散射截面参数(Σ)、与波长有关的相对散射截面参数(σ)(据Burke,2001)

Table 2 Raman shifts(Δν), wavelength-independent relative Raman scattering cross-sections(Σ) and wavelength-dependent relative Raman scattering cross-sections(σ) of common fluid species in inclusions, with some references

Species	Δν	Σ	σ (488nm)	σ (514nm)	σ (633nm)
COS	857				
SO ₄ ²⁻	983				
HSO ₄ ⁻	1050				
SO ₂	1151	4.03	5.2	5.3	5.6
¹² CO ₂	ν ₁	1285	0.80	1.0	1.1
	2ν ₂	1388	1.23	1.5	1.6
¹³ CO ₂	2ν ₂	1370	1.5	1.5	1.6
HCO ₃ ⁻	1360				
O ₂	1555	1.03	1.2	1.2	1.3
CO	2143	0.90	0.90	0.90	0.90
N ₂	2331	1	1	1	1
HS ⁻	2574				
H ₂ S Liquid	2580				
H ₂ S in water	2590				
H ₂ S	2611	6.8	6.4	6.4	6.2
C ₃ H ₈	2890				
CH ₄	2917	8.63	7.6	7.5	7.2
C ₂ H ₆	2954		13		
H ₂ O liquid	3219				
NH ₃	3336	6.32	5.0	5.0	4.6
H ₂ O vapour	3657		3.29		
H ₂	4156	3.54	2.3	2.3	2.0

校正工作相对比较简单,只要在测试样品之前用单晶硅片对仪器进行校正就可以了。而定量分析的校正相对较复杂,如果能够准确知道不同流体物质的相对拉曼散射面积(σ),并且仪器光学效率是确定的(用标准灯),那么在理论上激光拉曼光谱仪定量分析的准确性是可以校正的。由于 σ 随温度、压力和具体的流体组成变化,而且又缺少有效的偏振扰频器,Pasteris等(1988)就提出了拉曼光谱仪的经验校正法,即用已知组成和压力的流体混合物进行校正。由于缺少标样,评价拉曼结果的唯一经验方法是用天然或人工合成流体包裹体的显微测温数据来比较。Wopenka和Pasteris(1986)最早用 CO_2 — CH_4 人工合成流体包裹体进行了校正。由于在多数情况下得到的拉曼数据与测温结果实质上是一致的,这就导致了一些人对于仪器校正因子的过度信任,Dubessy(1989)就指出了随使用与波长无关的拉曼散射截面 Σ 代替与波长有关的 σ 计算方法不可靠。后来的研究明显表明,仅用 Σ 得到的一些拉曼结果在合理的误差范围内。Wopenko和Pasteris(1987)及Kerkhof(1988)分别最早提出了用焊封毛细石英管内的已知成分气体混合来进行经验校正的方法。Chou等(1990)提出了用高压腔的方法进行校正。目前许多拉曼实验室采用kerkhof等(1988)提出的焊封石英管法或Chou等(1990)提出的焊封硅玻璃管方法来校正仪器。经过校正,流体包裹体拉曼分析的相对误差通常低于5%(Burke,2001)。

4 流体包裹体拉曼光谱分析的主要影响因素

4.1 样品与仪器因素

为避免拉曼测试浪费时间,应当选择那些可以获得显微测温数据的包裹体。为达到这个目的,样品需磨成两面抛光,厚度在 $50\sim 200\mu\text{m}$ 的岩石薄片,理论上也完全适合拉曼分析。这样的薄片不能用易进入样品裂缝或裂隙或带有荧光的粘胶准备。建议最好采用蜂蜡,因为它不会进入样品,而且易溶于白酒或松节油中(Burke,2001)。如果用常见的胶水(如加拿大树胶)制备薄片,那么在进行激光拉曼光谱分析前一定要把薄片取下来清洗干净。一些样品的性质会直接影响拉曼分析:如样品不够透明或薄片抛光得不好就会造成无法观察或无法分析包裹体; 514nm 的氩离子激光会被红色矿物吸收;高反射率的矿物(如方解石)在深部会造成双图像;由于不透明矿物在一定程度上吸收激光的能量会使

整个包裹体信号变差。目前大多数激光拉曼光谱仪配有高质量的高倍显微镜,物镜可以使激光聚焦到 $1\sim 2\mu\text{m}$,甚至更小。一些透镜带外套(涂层)的物镜可以选择吸收部分拉曼散射光谱,这会降低结果的精度。

可以进行拉曼分析的最小流体包裹体取决于多种因素,包括显微镜系统的性质、激光光源,光谱仪的检测器类型、流体的密度、包裹体在样品中的深度、基质的背景信号等。在理想条件下,可以获得石英中 $100\mu\text{m}$ 深、 $2\mu\text{m}$ 大包裹体中可靠的定量结果(Burke,2001)。有时即使流体包裹体又宽又长,但可能会很薄,由于激光聚焦在垂直方向相对较大,大多数情况会激发包裹体的基质,而不显示包裹体本身特征。由于这些因素,所有包裹体中流体成分应当在不改变位置和激光聚焦深度的条件下测试。每个包裹体都有自己的特点,通常为不规则的几何体,而且激光聚焦的任意变化都会对包裹体的激发体积估计产生重大影响。而目前新型拉曼光谱仪中采用共焦系统极大地提高了测试小包裹体的可能性。

有时靠近样品表面的小包裹体很可能比深处大包裹体的拉曼信号更强。通常情况下,尽量分析靠近表面的包裹体是流体包裹体拉曼光谱分析的一条重要原则,当包裹体深度超过 $50\mu\text{m}$ 就会出现检测问题,特别是如果流体密度不太高的情况就更加难以检测。对于含 N_2 流体,分析包裹体的最佳深度是 $30\sim 70\mu\text{m}$,这个深度是获得最强的拉曼峰信号与避免物镜和样品之间空气中的氮气干扰的最佳深度,但共焦拉曼光谱仪一般不会出现这种背景干扰问题(Burke,2001)。增强激光功率或采用更长的测试时间可以增大样品中低密度或埋藏较深包裹体中的拉曼散射信号。由于样品的性质不同,包裹体和仪器就决定了一系列分析条件选择,以便保证可以检测所有组分。还有一些需要考虑的问题,如包裹体是否可以抵制激光导致的热量增加?以及在可能的时间限制内能够采集几个波段的光谱?获取低密度包裹体中的成分信息仍然是包裹体拉曼光谱分析的一个技术难题。

4.2 荧光现象

在流体包裹体(特别是有机包裹体)拉曼光谱分析时遇到一个常见而又头疼的问题就是荧光现象。荧光的强度一般比拉曼信号大几个数量级,相对较弱的拉曼信号可能会被荧光完全掩盖。有三个因素可能会引起荧光,包括表面、基质矿物及流体包裹体。表面荧光的诱导因素较多,最常见原因是矿

物和由样品准备所用的粘合剂没有完全洗净的残余物引起的,也可能是用记号笔在包裹体附近划圈的含碳氢官能团墨水引起,甚至还有可能荧光仅仅是小心印在样品上的指纹引起的。常见发荧光的矿物有萤石、方解石和斜长石,甚至有时石英也会发荧光。裂缝和裂隙中充填了发荧光的粘合剂也会妨碍分析。如果流体包裹体中含有环状或芳环烃类,或者荧光性子矿物,通常都会引发荧光(Burke, 2001)。

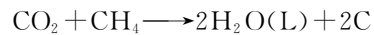
消除荧光除了采用共焦拉曼光谱仪外,还有其它几种方法可以避免荧光效应,如清洁样品表面,对将用激光束分析的地方加热几分钟有时可以大大减低矿物的荧光。而发荧光的流体包裹体通常不能用传统可见光拉曼光谱仪进行分析,如单个有机包裹体用传统拉曼光谱仪标定有一定困难,即使用傅立叶转换红外光谱仪或近红外傅里叶转换拉曼光谱仪也如此。然而,对于傅立叶转换红外光谱仪或近红外傅里叶转换拉曼光谱仪,包裹体分析的最小尺寸要求比可见光拉曼光谱仪能够分析的尺寸大将近一个数量级。另一个可能的办法就是采用时间高分辨可见光拉曼光谱仪,因为荧光效应发生比拉曼效应晚一些,这样就可以在检测器被荧光覆盖之前获取拉曼信号。此外,由于荧光强度与激发光有关,有时减弱激发光强度在一定程度上也可以减弱荧光的影响,但同时也减弱了包裹体中成分的拉曼信号,需要找到合适的激发光强度。目前有研究发现在低温下分析也可能减小荧光的影响。

4.3 同位素的影响

在流体包裹体中最常见而含量较高的同位素组合就是 ^{12}C 和 ^{13}C ,主要影响 CO_2 的含量分析。 CO_2 的拉曼光谱包含四个峰,即费米共振双峰(1285cm^{-1} 的 ν_1 和 1388cm^{-1} 的 $2\nu_2$),及费米双峰外的两个“热峰”,分别为 1265cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 。很多包裹体在 $2\nu_2$ 峰肩旁出现一个附加峰,在 1370cm^{-1} 。这个峰是由于 $^{13}\text{CO}_2$ 的 $2\nu_2$ 振动引起的,它的强度通常非常低,而它的不规则性会影响 CO_2 定量测定(Garrabos等,1989)。Rosasco等(1975)确定 $^{13}\text{CO}_2$ 的精度为20%,而Dhamelincourt等(1979)的精度仅为37%。最新的拉曼仪器及检测器应当考虑提高这种潜在的拉曼分析及研究应用的精度。我国学者赫英等(1998)曾尝试用拉曼光谱技术测定包裹体中 $^{13}\text{CO}_2$ 的含量。此外,碳同位素在有机物测试中的影响还有待于进一步分析。

4.4 光化学反应

我们知道,一些物质在光的作用下会发生化学反应,这类反应也可能在包裹体进行拉曼测试时发生。通常情况下激光的热量不会传到流体包裹体,即便是室温下接近临界点的两相 CO_2 流体包裹体也不会被激光辐射均一化。Rosso和Bodnar(1995)曾指出激发体积中的激光诱导加热不是很重要。然而,如果包裹体中含有吸收激光的粒子(不能用显微镜看见),那么情况就会完全改变,会完全损耗或爆裂,然后流体快速流出,有时可以看见包裹体反应的结果。Rosasco等(1975)指出,分析含有 CH_4 和高碳烃的包裹体时通常可以看到一个由于有机物的聚合导致不透明物质沉淀的现象。例如 CO_2 - CH_4 体系包裹体的一个组分含量在30%~70%时会发生一个特殊反应,这种 CO_2 - CH_4 组成在许多高密度包裹体室温下不能共存,它们会发生如下反应(Burke, 2001):



由于石墨的核能高,所以石墨形成可能滞后(推迟),但是如果在当时温度下如果有微小不透明颗粒出现,就可能引发这个反应,因为该反应消耗的气相中两组分的量相同,所以反应就会一直持续到较少的一种组分耗完为止。为了避免获取完全错误的浓度值, CO_2 - CH_4 包裹体在拉曼光谱分析过程中应当注意上述现象。实际上,有时即便在已经有石墨粒子存在的情况下,上述反应也不一定会发生。Huizenga等(1999)的研究表明,在测试一组来自Zimbabwe剪切带中55个石英中的(CO_2 - CH_4 - H_2O -C)包裹体时只有2个包裹体发生反应,可能是因为水可以导热而使反应不发生。因此,激光加热对“干”蒸汽相包裹体中固体物的影响比“湿”液体相中包裹体中固体物的影响更明显。Seitz等(1993)曾观察到充满 CO_2 和 CH_4 混合物的石英管中发生的另一个光化学反应,在激光作用下形成了发强荧光的黄色芳香烃液滴。笔者曾用激光拉曼光谱分析原油时发现,在激光热效应作用下由于有机物的挥发而在样品上出现一个小洞。

4.5 盐类物质的弱信号问题

水溶液包裹体含有的物质一般比气相包裹体种类多。多原子物质容易得到拉曼信号,但是许多水溶液中的盐类物质难以得到清楚的拉曼信号。Dubessy等(1989,1992)指出 PO_4^{3-} 的浓度在地质流体中通常非常低, NO_3^- 是一种不稳定物种, CO_3^{2-} 仅在高pH条件下出现(现实中极少),而在1018

cm^{-1} 附近的 HCO_3^- 低(弱)拉曼散射信号常会被石英和方解石的拉曼信号掩盖。仅有 HSO_4^- , SO_4^{2-} 和 HS^- (H_2S 溶于水)已经被证实,还可以定量分析。水溶液包裹体的盐度(表示为 NaCl_{eq} , %)通常用显微测温确定,但有几个方面可能会引起困难,即溶液的亚稳定性,笼形化合物的形成以及冰形成对包裹体的拉伸。尽管 Mernagh 和 Wilde(1989)曾用水溶液在室温下的拉曼光谱频移参数确定总盐度,但这种方法也遇到了一些问题,特别是在高浓度阴离子不是 Cl^- 的情况难以应用。最近国内一些学者对拉曼光谱定量分析包裹体中的盐度进行了新探索(吕新彪等,2001;陈勇等,2002;丁俊英等,2004;张鼎等,2005;Ni Pei et al., 2006)。水溶液中的单原子阳离子只有在冷却到 -170°C 时形成盐水合物,才能被拉曼光谱检测到。Dubessy 等(1982, 1992)曾给出了 Li、Na(水石盐), K—Mg(光卤石), Ca 和 Fe 等人工合成盐水合物的拉曼光谱图。然而要鉴别含有几种阳离子的天然流体包裹体中的单个盐水合物却不是那么简单容易,许多重叠波带会妨碍鉴定。因为天然流体可能会产生混合水合物,或水合过程具有不同的化学计量,所以 Winter 和 Roberts(1993)认为天然流体水合物的拉曼峰与人工合成端元水合物无法对比,Grishina 等(1992)也发现这一事实。张鼎等(2005)在 -170°C 下对阴离子的拉曼特征进行了研究,并建立了定量关系,而实际上溶液中的常见阴离子除了 Cl^- 等卤素元素阴离子之外,大部分阴离子在常温下都可以检测出。笔者经过实验分析发现,推测水溶液中盐类物质的弱信号还可能与水对光信号的吸收有关。

4.6 水及水合物

用拉曼光谱法定量测定含水包裹体存在两种困难:蒸汽 H_2O 是一种拉曼散射效应很弱的物质,在常温下这些包裹体包含了多个相,不同的相中含有水或其它易挥发性物质。在室温下,由于相体积比估算经常是不准确的,因此,这暗示通过对这些流体包裹体在均一温度之上的拉曼分析可能是一种获得关于它们体积组成和密度组分数据的可靠方法。到现在为止,包裹体加热到均一态后定量测定主要在合成包裹体上得以实现,陈勇等(2005)对天然流体包裹体也进行过尝试。Dubessy(1989)阐述过 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ 系统,其主要结论是 CO_2 和 H_2O 分子之间的相互作用要强于 CH_4 和 H_2O 的,富水包裹体中 CH_4 和 H_2O 的拉曼散射截面比值在较大范围内不会变化,这说明对于分析而言,对这个比值的

校正是可行的。

在包裹体冷冻过程中,溶液包裹体中的非水挥发成分可以与水一起冷凝成固体,这些气体水合物也作笼状化合物,它们是一种类似冰状的主—客系统,在含有氢键的水分子网格中包含客体分子(挥发分)。Sum 等(1997)给出了一些具有不同结构客体分子的拉曼频谱。在低温下(-140°C)可以轻松测得笼形化合物的拉曼光谱, N_2 、 H_2S 和 CH_4 的笼形化合物有两个拉曼波峰,它们比气相的拉曼位移分别低大约 10cm^{-1} 和 20cm^{-1} ,而 CO_2 的笼形化合物只降低了约 10cm^{-1} ,对于两个费米共振峰分别在 1378cm^{-1} 和 1296cm^{-1} 。在显微镜下,有时即使是在较高的放大倍数下也不一定能见到笼形化合物的形成,事实上,在冷却过程中即便最终看见气相部分转变成了笼形化合物,这同样可能会导致在估计此类包裹体气相组分时产生大的误差。Murphy 和 Roberts(1995)已证明 CO_2 中优先转变成笼形化合物的部分会导致 CO_2 的 T_m 温度有明显下降,因此将会导致其它挥发性组分的高估计(如 CH_4 、 N_2 或 H_2S)。含有水合物的流体包裹体性质可以通过 Bakker(2003)编写的程序来计算。从目前的研究看来,可以通过变温原位拉曼光谱分析可以检测水合物的形成条件,进而分析包裹体的物理化学参数(陈勇等,2007)。

4.7 子矿物与异常峰

子矿物常在包裹体中出现,通过拉曼光谱技术鉴定包裹体中子矿物是一种非常有效的方法,但往往由于基质和包裹体中流体的干扰使得子矿物鉴定存在一些困难。有时由于缺少相关矿物的标准拉曼光谱图对比,而导致研究者难以确定子矿物的类型。仪器进行实验分析之前一定要用标准物质进行拉曼峰位校正。对包裹体拉曼光谱中一些异常拉曼峰的解释要谨慎,首先要搞清楚是噪声干扰还是包裹体中物质的信息,然后再对拉曼峰进行解析。比如有时可能是宇宙射线造成的异常峰,日光灯的镇流器也会引起异常峰,所以拉曼分析一般在暗室的房间中进行较好。由于矿物晶体往往具有多种分子振动模式,要确定一种不常见矿物的拉曼峰是比较困难的。比如火山岩熔融包裹体中的子矿物往往比较复杂,不同温压条件下结晶可能具有不同的晶体构型,从而会得到不同的拉曼光谱。此外,在分析时要注意矿物结构水和水分子(蒸汽)的 O—H 振动拉曼峰之间的区别。一般对于某种分子振动的拉曼位移不会有大的变化,当峰位偏离标准位置较大时就

要考虑究竟是环境条件(温度和压力)还是其它物质引起的变化。

5 当前流体包裹体拉曼光谱分析定量计算存在的问题

5.1 气体拉曼散射截面参数随压力变化

表1中的 Σ 和 σ 值都是在低密度流体中确定的,这就是说对低密度气体包裹体分析 σ 的变化不是特别重要。但在高密度条件下分子作用更强烈, σ 值应当进行校正。Dubessy等(1989)曾指出:高密度的内部效应是可以忽略的,而对其它可能的分子相互作用只有CO₂的费米共振校正是必要的。目前看来,这种说法是不可靠的。Pasteris等(1988)曾从理论上分析认为CO₂和CH₄的 σ 值比率及它们的仪器因子比率在0.1 MPa到8 MPa之间应当保持不变,但是结果他们发现CO₂-CH₄混合物在<1.5 MPa和8 MPa的 σ 值比率明显不同。Seitz等(1987)也报道了类似现象,其数据来自CO₂-CH₄-H₂O体系的流体包裹体,包裹体的组成由显微测温推测得到,但是水合物(笼形物)的出现(特别是CO₂水合物)会影响 T_{m,CO_2} 和 T_h 的读数。Seitz等(1987)报道了 σ 值的误差特性,已经证实,对于无水CO₂-CH₄体系,组分的峰面积比率在低于10 MPa时对压力很敏感。Seitz等(1993)的数据来自石英管中合成CH₄-N₂混合物,结果显示0.1 MPa到7.5 MPa之间 σ 值比率出现类似的变化,这就意味着在这个压力区间分子作用应当被重视。而目前在进行流体包裹体拉曼光谱定量分析时把 Σ 和 σ 值当作常数看待,所以拉曼分析得到的结果的可靠性有待重新审视。

5.2 峰形参数不稳定

拉曼峰的积分面积是用来定量分析包裹体成分含量的重要参数,Seitz等(1993,1996)的研究表明,CO₂、CH₄等气体的峰面积随压力增加而增大,并且是压力的函数。由于峰强度与被激发分子的数目有关,当压力增加时,气体密度增大,使得单位体积内的分子数目增加,所以被激发的气体分子数就会增加,因此峰强度也会随压力增大而增加。Seitz等(1993)对CO₂-CH₄体系的研究表明,峰面积与峰强度的比值随压力变大增加,对甲烷而言,主要是压力的影响,其次是含量。同样,随压力增加,拉曼峰的半高宽也是增加的,Fabre等(1992)的实验在0.1~300 MPa压力范围内证实了这点,而Seitz等(1993)研究发现CH₄拉曼峰的半高宽比CO₂增大

得快一些。混合体系中CH₄与CO₂的拉曼峰半高宽比值是压力的函数,而且对不同含量体系这个比值略有变化,甲烷含量越小,比值随压力增加越快。由于峰形受到压力和组成的影响,这必将影响到用来拉曼定量分析的峰面积,从而会影响拉曼分析的结果,这种现象也应当引起分析者的注意。

5.3 其它影响因素

除了拉曼定量分析因子不是常数和峰形参数会随体系的压力和组成变化而变化外,另一个重要的影响因素是常温下对多相(特别是气液两相)流体包裹体分析时很难独立获取某一相的信号,拉曼信号不可避免地都会受到其它相的干扰,而定量分析时却很难区分和扣除。流体包裹体定量分析时计算峰面积有两个方面受到人为因素的影响,一方面是峰面积积分的基线,另一方面是峰面积积分的区间。目前峰面积积分主要依靠分析人的经验,而没有具体的标准,这个因素也会引起拉曼分析结果出现偏差,而且这个偏差可能会很大。

6 未来研究方向

针对上述问题,笔者认为未来流体包裹体激光拉曼光谱分析技术发展将主要围绕以下几个方面展开,其中前两项研究工作是流体包裹体拉曼光谱分析技术的基础,显得尤为迫切。

(1)有关体系(或单组分)标准曲线的建立。对于地质环境中常见的某些体系(如H₂O-CO₂-盐、CH₄-H₂O-盐体系等)可以人工配制不同压力和不同组成的标准体系,通过对这些标准体系进行拉曼光谱测试建立有关参数的标准曲线,从而可以利用这些标准曲线对特定体系进行定量分析。

(2)不同压力和组成条件下的定量因子校正。由于拉曼定量分析因子受到压力和组成的影响,因此很有必要建一套不同压力和组成条件下的拉曼定量因子。在对流体包裹体给出定量结果之前最好先确定包裹体的内压,然后再利用不同压力下的定量因子进行计算,这样有望可以得到更加可靠的结果。

(3)标准矿物拉曼谱图库的建立。对于很多矿物拉曼光谱解析的困难主要是由于我们缺少足够的标准矿物拉曼光谱谱图,所以,建立标准矿物的拉曼谱图库是非常必要的,特别是一些特殊矿物谱图库。

(4)原位拉曼光谱技术(包括低温、高温和高压等条件)。低温原位拉曼光谱技术有利于识别包裹体中的电介质类型及盐度,高温和高压原位拉曼光谱技术有利于研究包裹体捕获条件下的物理化学性

质。倪培等(2009)也指出了低温原位拉曼光谱技术是流体包裹体分析的一种重要方法。原位拉曼光谱分析技术无疑是未来流体包裹体研究的一个重要方向。

(5)均一态下流体包裹体拉曼光谱分析。我们需要注意的是,目前分析方法所得到的结果是一个相对含量,研究者们更希望得到流体体系的绝对含量,由于水溶液相中(均相)水拉伸振动方式和非极性分子的拉曼强度(或峰面积)比率与水溶液中非极性物质的绝对浓度有着直接关系,因此可以通过在均相条件下的拉曼光谱分析来获得包裹体中物质的绝对含量。事实上,这种方法可以避免用室温下各相体积比例的非精确估计值,所以,该方法可能是一种确定天然流体包裹体组成和密度性质的合适方法。为此,笔者认为将来有必要在均一态下对流体包裹体进行拉曼光谱定量分析方法研究。

(6)油气包裹体激光拉曼光谱分析新方法。含油气包裹体(烃类包裹体或有机包裹体)在石油地质勘探中越来越受到重视,但是对此类进行常规拉曼光谱分析往往因为荧光而难以分析,因此,探寻新的方法将成为一个重要的方向。荧光出现的波段范围往往在高波数,利用反斯托克斯线来获取有机分子的信息或许是一种可能的办法。由于荧光的产生与激发光源有密切的关系,也可以考虑改变激发光波长方法来尝试减弱荧光的影响,比如有人曾提出了红外激光拉曼光谱分析方法。此外,由于低温下分子活性较低,所以低温条件下测试也可能降低荧光的影响。

总的来看,我国在流体包裹体激光拉曼光谱分析方面的研究取得了较丰富的成果,但与国外还存在较大差距,不如国外研究那么系统,还需要更多的投入和深入地研究。

参 考 文 献 / References

陈晋阳,郑海飞,曾贻善. 2002. 流体包裹体的喇曼光谱分析进展. 矿物岩石地球化学通报, 21(2):133~138.

陈勇,周瑶琪,章大港. 2002. 几种盐水溶液拉曼标准曲线的绘制. 光散射学报, 14(4):216~223.

陈勇,周瑶琪,刘超英,颜世永,王强. 2005. CH_4 - H_2O 体系流体包裹体均一过程激光拉曼光谱定量分析. 地学前缘, 12(4):592~596.

陈勇,周瑶琪. 2007. 天然流体包裹体中甲烷水合物生成条件原位变温拉曼光谱研究. 光谱学与光谱分析, 27(8):1547~1550.

陈勇,周瑶琪,查明,林承焰,王强. 2007. CH_4 - H_2O 体系流体包裹体拉曼光谱定量分析与计算方法. 地质论评, 53(6):814~823.

丁俊英,倪培,饶冰,周进,朱筱蓓. 2004. 显微激光拉曼光谱测定单个包裹体盐度的实验研究. 地质论评, 50(2):203~209.

赫英,朱兴国,徐培苍. 1998. 胜利油田火山岩单个包裹体碳同位素. 地质科学, 33(3):380~383.

黄伟林,薛理辉,彭东涛. 1990. 利用 U—1000 型激光拉曼探针测定流体包裹体气体成分的研究. 矿物学报, 10(1):1~7.

吕新彪,姚书振,何谋春. 2001. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测. 地学前缘, 8(4):429~433.

倪培, Dubessy J, 丁俊英, 王天刚, 张婷. 2009. 低温原位拉曼光谱技术在流体包裹体研究中的应用. 地学前缘, 16(1):173~180.

徐培苍,李如碧,王永强,王志海. 1996. 地学中的拉曼光谱. 西安:陕西科学技术出版社, 102~103.

张翔,张大江,张水昌,张蒂嘉. 2005. 在? 170℃盐溶液阴离子拉曼特征及浓度定量分析. 中国科学(D辑), 35(12):1165~1173.

朱自莹,顾仁敖,陆天虹. 1998. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳:东北大学出版社.

Bakker R J. 2003. Package FLUIDS1: Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. Chemical Geology, 194: 3~23.

Beny C, Guilhaumou N, Tuoray J C. 1982. Native-sulphur-bearing fluid inclusions in the CO_2 - H_2S - H_2O - S system microthermometry and Raman microprobe (MOLE) analysis—thermochemical interpretations. Chemical Geology, 37: 113~127.

Burke E A J, Lustenhouwer W J. 1987. The application of a multichannel laser Raman microprobe (Microdil-28) to the analysis of fluid inclusions. Chemical Geology, 61: 11~17.

Burke E A J. 2001. Raman micro-spectrometry of fluid inclusions. Lithos, 55(1~4):139~158.

Chou I-Ming, Pasteris J D, Seitz J C. 1990. High density volatiles in the system $\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{N}$ for the calibration of a laser Raman microprobe. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 535~543.

Dhamelincourt P, Beny J M, Dubessy J, Poty B. 1979. Analyse d'inclusions fluides la microsonde MOLE l'effect Raman. Bull. Mineral., 102: 600~610 (in French with English abstract).

Dubessy J, Audeoud D, Wilkins R. 1982. The use of Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. Chemical Geology, 37: 137~150.

Dubessy J, Poty B, Ramboz C. 1989. Advances in CO_2 - H_2S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. Eur. J. Mineral., 1: 517~534.

Dubessy J, Boiron M C, Moissette. 1992. Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by Micro-Raman spectrometry. Eur. J. Mineral., 4(5): 885~894.

Dubessy J, Moissette A., Bakker J, Frantz J D, Zhang Yigang. 1999. High-temperature Raman spectroscopic study of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ mixtures in synthetic fluid inclusions: first insights on molecular interactions and analytical implications. Eur. J. Mineral., 11: 23~32.

Fabre D, Oksengorn B. 1992. Pressure and density dependence of the CH_4 and N_2 lines in an equimolar CH_4/N_2 gas mixture. Appl. Spectrosc., 46: 468~471.

Garrabos Y, Echargui M, Marsault-Herail F. 1989. Comparison Between the Density Effects on the Levels of the Raman Spectra of Fermi Resonance Doublet of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ Molecules. J. Chem. Phys., 91: 5869~5881.

Grishina S, Dubessy J, Kontorovich A, Pironon J. 1992. Inclusions in salt beds resulting from thermal metamorphism by dolerite sills (eastern Siberia, Russia). Eur. J. Mineral., 4: 1187~

- 1202.
- Huizenga J M, Touret J L R. 1999. Fluid inclusions in shear zones; the case of the Umwindi shear zone in the Harare Shamva Bindura greenstone belt, NE Zimbabwe. *Eur. J. Miner. .* 11; 1079~1090.
- Kerkhof A M van den. 1988. The system CO₂ CH₄ N₂ in fluid inclusions; theoretical modeling and geological applications. PhD Thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, the Netherlands, 1~206.
- Mernagh T P, Wilde A R. 1989. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 765~771
- Murphy P J, Roberts S. 1995. Laser Raman spectroscopy of differential partitioning in mixed-gas clathrates in H₂O CO₂ N₂ CH₄ fluid inclusions — implications for their microthermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4809~4824.
- Ni Pei, Ding Junying, Rao Bing. 2006. *In situ* cryogenic Raman spectroscopic studies on the synthetic fluid inclusions in the systems H₂O and NaCl—H₂O. *Chinese Science Bulletin*, 51 (1); 108~114.
- Pasteris J D, Kuehn C A., Bodnar R J. 1986. Applications of the laser Raman microprobe RAMANOR U-1000 to hydrothermal ore deposits; Carlin as an example. *Econ. Geol.*, 81; 915~930.
- Pasteris J D, Wopenka B, Seitz J C. 1988. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52; 979~988.
- Roedder E. 1990. Fluid inclusion analysis—prologue and epilogue. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54; 495~507.
- Rosasco G J, Roedder E, Simmons J H. 1975. Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science*, 190; 557~560.
- Rosasco G J, Roedder E. 1979. Applications of a new Raman microprobe spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phase in fluid inclusions in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43; 1907~1915.
- Rosso K M and Bodnar R J. 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO₂ in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO₂. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59(19); 3961~3975.
- Schrötter H W, Klöcker H W. 1979. Raman scattering cross-section in gases and liquids. In: Weber A. ed. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Berlin: Springer-Verlag, 123~166.
- Seitz J C, Pasteris J D, Wopenka B. 1987. Characterization of CO₂—CH₄—H₂O fluid inclusions by microthermometry and laser Raman microprobe spectroscopy; inferences for clathrate and fluid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51; 1651~1664.
- Seitz J C, Pasteris J D, Chou I-Ming. 1993. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. (I), Quantitative composition and pressure determination of CH₄, N₂, and their mixtures. *American Journal of Science*, 293; 297~321.
- Seitz J C, Pasteris J D, Chou I-Ming. 1996. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures (II), Quantitative composition and pressure determination of CO₂—CH₄ system. *American Journal of Science*, 296; 577~600.
- Sum A. K, Burruss RC, Sloan F D. 1997. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101; 7371~7377.
- Winter C J, Roberts S. 1993. Laser Raman studies of low temperature hydrates produced in the highly saline fluids. *Arch. Mineral.*, 49(1); 246.
- Wopenka B, Pasteris J D. 1986. Limitations to quantitative analysis of fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 40; 144~151.
- Wopenka B, Pasteris J D. 1987. Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Anl. Chem.*, 59; 2165~2170.

Laser Raman Microspectroscopy of Fluid Inclusions: Theory, Method, Problems and Future Trends

CHEN Yong¹⁾, ERNST A J Burke²⁾

1) College of Geo-resources and Information, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong, 266555, China;

2) Laboratory of Microanalysis, Faculty of Earth Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, De Boelelaan 1085, NL-1081 HV Amsterdam, Netherlands

Abstract: With the development of new technology, laser Raman micro-spectroscopy of fluid inclusions has been rapidly renovated in last decades. Information extracted from fluid inclusions has been widely used to interpret diverse geological processes. In this paper, writers review the history of research on Raman spectroscopy of fluid inclusions, introduce the theory and method of Raman spectroscopy of fluid inclusions, mainly discuss the problems and point out the future trends of this technique. The data of fluid inclusions analyzed by Raman spectroscopy are affected by samples, fluorescence, isotopes, photochemistry reaction, weak signal of water-solubility matter, water vapour and hydrates, and daughter minerals. Because the Raman scattering section of molecular changes with the pressure and the computation of area of Raman peak is not standardization, we must carefully treat the data from fluid

inclusions by Raman spectroscopy. The future trends of laser Raman spectroscopy of fluid inclusions should be based on establishment the spectroscopy data of standard system and minerals, different type fluid inclusions should be analyzed under respective conditions, and the results will be developed from comparative content to absolute content ground on exact qualitative analysis.

Key words: fluid inclusion; laser Raman spectroscopy; quantificational analysis; process of research, future trends

评《中国河南恐龙蛋和恐龙化石》

潘云唐,刘荣灿

中国科学院研究生院,北京,100039

《中国河南恐龙蛋和恐龙化石》,作为“河南省国土资源科学研究院建院五十周年系列丛书”之一,已于 2008 年 12 月由地质出版社出版。

河南省南阳地区西峡盆地,有着在全中国,乃至全世界首屈一指的恐龙蛋化石群。其分布面积甚广,蛋化石数以万计(一个采集点的蛋化石数量即可达几千枚),类型多种多样,保存十分完好。河南省其他地方也有很多恐龙蛋、恐龙化石群及其他化石群,共同构成了世上罕见的古生物奇观和自然历史宝库中的珍品、极品。

以河南省国土资源科学研究院王德有教授、冯进城教授为首的科研团队,在 1996 年第 30 届国际地质大会 T-395 会后旅行参观路线主要成果——《河南省晚白垩世含恐龙蛋红色岩系的地质及古环境演变研究》的基础上,经过十多年的反复精研,终于完成了这样一部内容丰富、水平很高的巨著,此书作者共 15 人(尚有朱世刚、吴梅、符光宏、何萍、齐国超、庞丰久、李国旺、李,保贤、李甲坤、王保湘、张国建、秦正、郭桂玲)。北京的著名古脊椎动物学家董枝明、吕君昌、徐星、李建军担任此书科学顾问,著名地质古生物学家、中国科学院院士殷鸿福特为此书作序。此书图文并茂,为大 16 开精装,全铜版纸彩印,正文 320 页,共 60 万字。

全书内容共分 11 章:

第 1 章是“地层研究”,主要述及地质地层研究史,重点是河南全省晚白垩世地层分布及其特征。

第 2 章是“恐龙的起源和进化”,述及“恐龙”名称之由来,恐龙起源和进化以及恐龙族类谱系,特别指出“羊膜卵”的诞生是脊椎动物进化的划时代变革。

第 3 章是“恐龙的生态习性及其生活方式”,论及恐龙之栖息地和产蛋场所及其生态古地理概貌。

第 4 章是“恐龙蛋化石的发现、研究、分类及特征”,论及世界、中国、河南省、南阳地区恐龙之发现、命名、系统分类,特别阐述恐龙蛋壳结构、物质成分及最新技术方法(DNA 及 CT 扫描)。

第 5 章是“与恐龙蛋化石共生的其他门类化石及其组合特征”,主要述及介形类、叶肢介、轮藻、双壳类、腹足类、孢粉等门类化石及遗迹化石,对确定恐龙蛋化石层位很有意义。

第 6 章是“恐龙蛋化石的分布规律”,论及含恐龙蛋化石在“红色盆地”(西峡、淅川、夏馆—高丘、五里川、留山)及“红层凹陷”(李官桥、平昌关和罗山、项城)中之分布,也列叙了这些盆地中之含恐龙蛋的代表性剖面 and 含恐龙蛋地层之岩石学特征,从而阐述了含恐龙蛋化石地层之划分及对比。

第 7 章是“恐龙蛋化石群的时代及白垩系与古近系的分界,述及”,“热河生物群”,特别以岩石组合特征与古生物化石组合特征来进行早、晚白垩世地层之区分及白垩系与古近系的分界,最终以其化石确定西峡盆地含恐龙蛋化石地层时代自下而上为晚白垩世中期(土伦期至康尼亚克期)、晚白垩世晚中期(康尼亚克期至三冬期)及晚白垩世晚期(坎潘期)。

第 8 章为“恐龙蛋化石的埋藏学及古生态学”,论及恐龙蛋化石埋藏的地层岩性、埋藏环境、排列方式、保存形式、富集机理及化石产地之古地理环境分析。

第 9 章为“红层断陷沉积盆地分析”,论及含恐龙蛋化石群之“红层”盆地形成之区域构造背景、沉积环境岩相古地理分析,特别谈到粒度、微量元素、有机碳分析并进而得出古气候结论。

第 10 章是“河南的恐龙化石”,河南不仅有丰富的恐龙蛋化石,恐龙实体(骨骼)化石、足迹化石等也有发现。

第 11 章是“恐龙集群灭绝及地球灾变事件”,这是作者们在丰富实际材料基础上进行理论的“升华”。首先对集群灭绝和重大地质灾变事件的概念进行了论述,又对众论纷纭的恐龙绝灭观点作了评介,探讨了恐龙绝灭的内因和外因,进而对多年来广为流行且占相当优势的“地外物体撞击灭绝假说”提出挑战,旗帜鲜明地指出:“铍异常不一定是地外成因”;“恐龙等生物的灭绝与撞击事件可能没有直接关系”,又对“微星球的成因”及“撞击尘埃的蔽光效应和全球食物链中断”提出质疑。最后探讨了白垩纪末期生物灭绝的模式,并回到现实中,警示人类要保护好自已的生态环境。

此书之最后,有 4 个重要的附录:“中国常见的恐龙化石名录(中—拉、拉—中对照)”;“世界上常见的恐龙化石名录(拉—中对照)”;“中国常见的恐龙蛋化石名录(中—拉、拉—中对照)”;“各时代常见的恐龙化石”。这使得本书在学术性专著之外又是具有“实用性”、“可查性”的工具书。