

## NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系低温拉曼光谱研究

杨丹<sup>1,2</sup>, 徐文艺<sup>2</sup>

1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

**摘要** 通过在低温下进行大量的最优生成条件的实验探索, 得到了 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系和 MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系水合物生成的最优实验条件——迅速降温至 -180 °C 然后缓慢升温至观察到水合物生成过程结束(即视野突然变暗), 最后快速降温至 -180 °C。对 NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系进行了定性和半定量尝试, 并得出结论: 3 537 cm<sup>-1</sup> 可以指示 NaCl 的存在, 3 514 cm<sup>-1</sup> 可以指示 MgCl<sub>2</sub> 的存在; 3 537 和 3 514 cm<sup>-1</sup> 峰的相对高低可以大致判断出 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 的相对多少。这一发现为天然包裹体液相成分拉曼光谱原位定性、定量分析奠定了良好的基础。对于历史上亚稳低共熔混合物形成过程的模式之争, 实验结果初步赞同了 Samson 等的观点, 即冰在最初的冷却中形成, 在冰之间的空隙中剩余过饱和的盐溶液, 再次升温时, 盐的水合物从这个液体中结晶出来。

**关键词** 流体包裹体成分; 二元或多元水盐体系; 低温; 拉曼光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0697-05

### 引言

流体包裹体的成分反映包裹体形成时的流体组成和物理化学条件, 单个流体包裹体成分分析一直是流体包裹体研究的热点和难点。近年来, 随着微区分析技术的进步, 单个流体包裹体成分原位测试技术方法也获得了长足发展。目前单个包裹体分析方法主要有: 显微红外光谱、显微激光拉曼光谱(LRM)、激光消融等离子质谱(LA-ICP-MS)、电子探针、扫描电镜、离子探针(SIMS)、质子诱发 X 射线发射光谱(PIXE)、同步辐射 X 荧光光谱(SR-XRF)、核磁共振(NMR)等。这些方法大多属于破坏性分析, 费用昂贵且实验过程复杂不易操控, 其中某些方法目前也还不成熟。

显微拉曼光谱分析可以获得其他方法难以获得的单个流体包裹体中的分子和化学基团信息, 实验便捷且费用低廉, 属于非破坏性分析, 实验后的样品可以继续用于显微测温等其他实验, 使得流体包裹体的系列测试分析具有系统性, 是流体包裹体测试分析的理想方法之一。但由于天然流体包裹体中占主体的 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 以及 Cl<sup>-</sup> 等单原子离子没有拉曼效应, 室温下显微拉曼对这些组分无法进行直接测定。然而, 这些无机盐类的低温水合物具有特征的拉曼光谱, 这使得利用拉曼光谱技术测定天然流体包裹体中的 Na<sup>+</sup>,

Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> 等组分为可能。

Dubessy 等<sup>[1]</sup>利用标准溶液在国际上首先开展了地质领域感兴趣的几种水合物的研究, 确定了 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 的低温水合物的拉曼光谱。Mernagh 等<sup>[2]</sup>指出, 当多种阳离子存在时, 水合物的谱带会发生重叠, 因此这种方法难以用于含多种阳离子天然包裹体的分析鉴定。Winter 等<sup>[3]</sup>发现低温下含几种阳离子的天然流体会形成混合的水合物或比例不同的水合物, Grishina 等<sup>[4]</sup>也报道了这种现象, 指出这是确定含有几种阳离子的天然包裹体成分困难的原因之一。此后 Samson 等<sup>[5]</sup>利用标准溶液对冰及 NaCl-H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系水溶液进行了冷冻状态下的水合物研究。近年来在国内这方面工作也有所开展。倪培等<sup>[6]</sup>利用合成 H<sub>2</sub>O 和不同含量 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系流体包裹体在低温(-180 °C)下测定了盐水化合物的拉曼光谱, 指出水石盐的 3 423 cm<sup>-1</sup> 峰与冰峰(3 098 cm<sup>-1</sup>)的峰高和峰面积之比是获得 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系盐度信息的比较理想的参数。

本文在前人研究的基础上对 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系、MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系和 NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系, 开展了系列低温拉曼实验研究, 以期天然流体包裹体液相成分原位定性、定量分析奠定基础。

收稿日期: 2009-03-20, 修订日期: 2009-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40303008), 国家科技支撑计划课题项目(2006BAB01B06)和科技部(973 计划)项目(2002CB412605)资助

作者简介: 杨丹, 女, 1976 年生, 中国地质科学院矿产资源研究所助理研究员 e-mail: yangd\_2004@yahoo.com.cn

## 1 实验条件与实验过程

实验用化学药品为分析纯, 购于北京市化学试剂公司; 实验室用水为超纯水, 其电阻率为  $17.9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ; 溶解氧浓度小于  $5 \times 10^{-9}$ , 总有机碳浓度小于  $10^{-9}$ 。将配制溶液密封于石英皿, 然后置于英国 Linkam THMSG600 型冷热台中通入液氮降温。THMSG600 型冷热台在室温至  $-19.6^\circ\text{C}$  范围可自由控温, 在  $\leq 0^\circ\text{C}$  的条件下温控精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。光谱分析仪器为英国 Renishaw 公司生产的 RM-2000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪, 光源为 Ar 离子激光器, 激光波长为  $514.5 \text{ nm}$ , 激光功率  $20 \text{ mW}$ , 光谱测试范围  $100 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系和 MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系低温水合物最优化生成条件实验探索

### 2.1 H<sub>2</sub>O 低温拉曼光谱

图 1 为  $-180^\circ\text{C}$  下冰的拉曼光谱,  $3\,090$  和  $3\,216 \text{ cm}^{-1}$  有两个主峰, 在高波数有一些弱峰。前人对于低温下冰的特征峰的认识并不统一, Dubessy 等<sup>[1]</sup>认为这些峰是六边形冰(Ih)的特征峰; Taylor 等<sup>[7]</sup>和 Whalley<sup>[8]</sup>则认为六边形冰(Ih)和立方体冰(Ic)的拉曼光谱应该是相同的; Bertie 等<sup>[9]</sup>和 Franks<sup>[10]</sup>认为在  $-180^\circ\text{C}$  下立方体冰(Ic)应该是稳定相, 所得到的谱图应该是立方体冰(Ic)的谱图。虽然关于低温下冰的晶形看法至今尚不一致, 但大家均认同这些峰是由冰中的 O—H 伸缩振动所引起<sup>[1, 7-10]</sup>。在所有氯盐溶液的低温谱图中都存在这些峰。

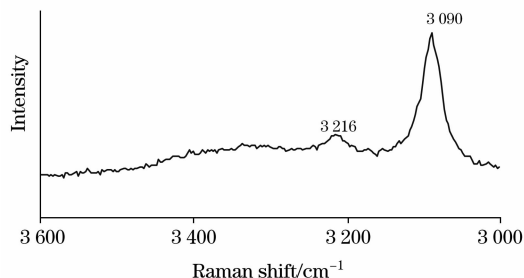


Fig. 1 Raman spectrum of ultrapure water at  $-180^\circ\text{C}$

### 2.2 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系

图 2 是浓度为 15% 的 NaCl 溶液以不同的降温方式降温至  $-180^\circ\text{C}$  的拉曼谱图。  $3\,090$  和  $3\,216 \text{ cm}^{-1}$  是冰的特征峰<sup>[1, 7-10]</sup>, 而  $3\,406, 3\,423, 3\,436, 3\,537 \text{ cm}^{-1}$  是由 NaCl 的低温水合物(即水石盐)中的 O—H 伸缩振动引起<sup>[1]</sup>。

图中曲线 a 为快速降温至  $-180^\circ\text{C}$  时的谱图, 可以依稀看到  $3\,406$  和  $3\,423 \text{ cm}^{-1}$  拉曼峰, 它们可以分辨出来但很微弱, 其余水石盐特征峰基本被基线噪声淹没无法分辨, 表明在快速降温的条件下不利于水石盐的产生。

b 是以  $-20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率缓慢降温至  $-180^\circ\text{C}$  时的谱图, 在  $-40^\circ\text{C}$  左右观察到了相变, 即在显微镜中可以看到好像乌云一样席卷整个视野(但并不是每个浓度都可以观察

到)。从谱图中可以看到,  $3\,406, 3\,423, 3\,436, 3\,537 \text{ cm}^{-1}$  均很尖锐, 说明水石盐晶型形成较好。

c 是按照文献<sup>[6, 9, 10]</sup>中所提到的方法, 即迅速降温至  $-180^\circ\text{C}$  然后缓慢升温至相变结束 ( $-20^\circ\text{C}$ ), 再快速降温至  $-180^\circ\text{C}$  时收集的谱图。从图中可以看出  $3\,406, 3\,423, 3\,436, 3\,537 \text{ cm}^{-1}$  均尖锐对称, 说明水合物形成晶型很好。

Davis 等<sup>[11]</sup>、Vanko 等<sup>[12]</sup>以及倪培等<sup>[6]</sup>均认为初次冷冻至  $-180^\circ\text{C}$  后采集的拉曼光谱仅显示了明显的冰峰, 但没有典型的水石盐拉曼峰出现; 随着温度的升高, 在  $-40 \sim -22^\circ\text{C}$  发生明显的相变, 代表水石盐的生成, 再快速冷却到  $-180^\circ\text{C}$ , 可以得到很好的水石盐谱图。笔者通过实验发现, 快速冷却后的确只有冰的特征峰, 但按一定速率(比如  $-20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )一次缓慢冷却至  $-40^\circ\text{C}$  左右就可以观察到相变, 所收集的谱图与二次冷冻谱图相差无几, 仅基线噪声比二次冷冻方式收集的谱图略高。因此, 一次缓慢冷却和二次冷冻方式 NaCl-H<sub>2</sub>O(即水石盐)均可以生成。

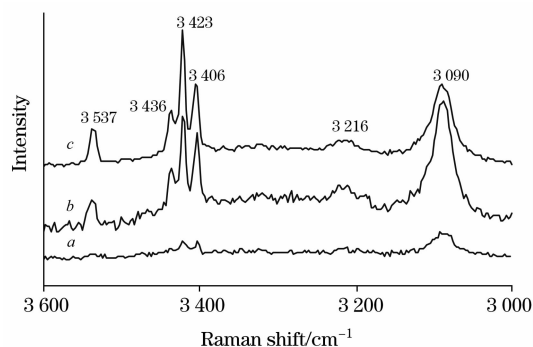


Fig. 2 Raman spectrum of 15% NaCl solution with different cooling methods to cool down to  $-180^\circ\text{C}$

a: Rapid freezing to  $-180^\circ\text{C}$ ; b:  $-20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  to  $-180^\circ\text{C}$ ; c: Secondary cooling process to  $-180^\circ\text{C}$

### 2.3 MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系

图 3 是浓度为 9.37% MgCl<sub>2</sub> 溶液以不同的降温方式降温至  $-180^\circ\text{C}$  的拉曼谱图,  $3\,090$  和  $3\,219 \text{ cm}^{-1}$  是冰的特征峰<sup>[7, 8]</sup>, 而  $3\,325, 3\,401, 3\,464, 3\,481, 3\,514 \text{ cm}^{-1}$  是由 MgCl<sub>2</sub> 水合物中的 O—H 伸缩振动引起<sup>[1]</sup>, 可以看到 9.37%

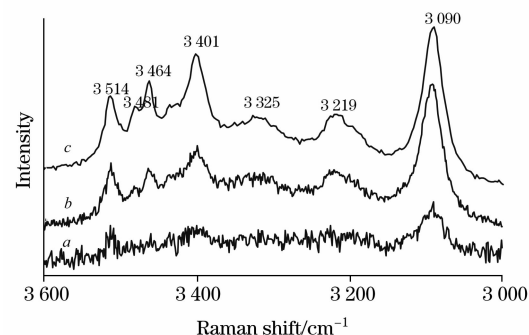


Fig. 3 Raman spectrum of 9.37% MgCl<sub>2</sub> solution with different cooling methods to cool down to  $-180^\circ\text{C}$

a: Rapid freezing to  $-180^\circ\text{C}$ ; b:  $-20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  to  $-180^\circ\text{C}$ ; c: Secondary cooling process to  $-180^\circ\text{C}$

$\text{MgCl}_2$  溶液所得到的二次冷冻谱图与 Dubessy 等<sup>[1]</sup>得到的  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  谱图十分相似, 而与  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  谱图(图4)差别较大。

图中曲线 *a* 为快速降温至  $-180^\circ\text{C}$  时的谱图, 可以看到除了  $3090\text{ cm}^{-1}$  冰的拉曼特征峰可以分辨外, 其余水合物特征峰无法分辨。说明在快速降温的条件下  $\text{MgCl}_2$  水合物基本没有产生。

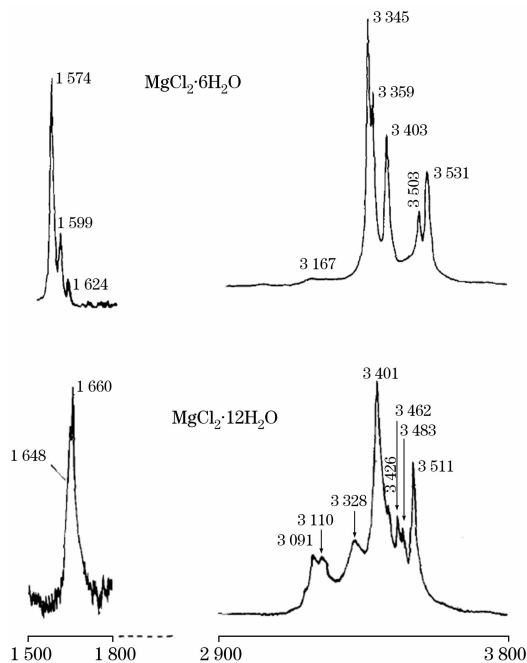


Fig. 4 Raman spectrum of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  at  $-170^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>

*b* 是以  $-20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率缓慢降温至  $-180^\circ\text{C}$  时的谱图, 在整个降温过程中未观察到类似水石盐生成时的相变。从谱图中可以看到,  $3401, 3464, 3514\text{ cm}^{-1}$  峰可以分辨出来但很微弱,  $3325$  和  $3481\text{ cm}^{-1}$  被噪声淹没无法分辨。说明在缓慢降温条件下  $\text{MgCl}_2$  水合物产生很少或者说结晶程度较低。

*c* 是二次冷冻的方式<sup>[6, 9, 11]</sup>, 即迅速降温至  $-180^\circ\text{C}$  然后缓慢升温至  $-20^\circ\text{C}$ , 最后快速降温至  $-180^\circ\text{C}$  时收集的谱图。在这一过程中仍未观察到明显相变。但从图中可以看出  $3325, 3401, 3464, 3481, 3514\text{ cm}^{-1}$  峰形清晰, 说明有水合物生成, 虽然未观察到明显的相变, 但对于  $\text{MgCl}_2$  溶液来说二次冷冻方式是有利于  $\text{MgCl}_2$  水合物生成的实验条件。

浓度为  $2.34\%, 9.37\%, 16.40\%$   $\text{MgCl}_2$  溶液的实验过程中均未观察到明显的相变, 但在  $23.43\%$   $\text{MgCl}_2$  溶液快速冷冻至  $-180^\circ\text{C}$  后升温到  $-70 \sim -64.5^\circ\text{C}$  时观察到了明显相变, 现象是最先出现六边形小晶体, 很快小晶体变成黑色团状物并迅速长大最终充满整个视野(见图5)。在这一过程中非常清晰地观察到了  $\text{MgCl}_2$  水合物的生成过程, 但在相变刚刚结束时  $-64.5^\circ\text{C}$  的谱图(图6*a*)  $\text{MgCl}_2$  水合物特征峰不如继续降温至  $-180^\circ\text{C}$  时(图6*b*) 清晰; 说明回温到  $-70 \sim -64.5^\circ\text{C}$  水合物开始生成, 但结晶较差, 在二次继续降温的

过程中水合物发生动态重结晶调整, 形成了较好的水合物晶体, 因此, 在  $-180^\circ\text{C}$  时  $\text{MgCl}_2$  水合物特征峰峰形更尖锐、突出、对称。

对于  $\text{MgCl}_2$  溶液来说迅速降温至  $-180^\circ\text{C}$ , 然后缓慢升温至  $-70^\circ\text{C}$  左右相变结束, 最后迅速降温至  $-180^\circ\text{C}$ , 是有利于  $\text{MgCl}_2$  水合物生成的实验条件。

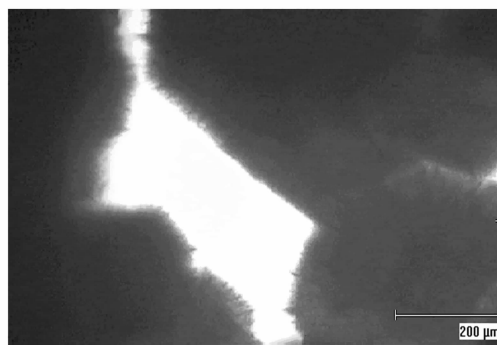
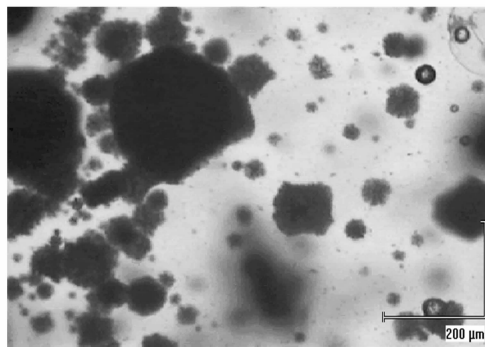


Fig. 5 Hydrate formation process of  $23.43\%$   $\text{MgCl}_2$  solution during  $-70 \sim -64.5^\circ\text{C}$

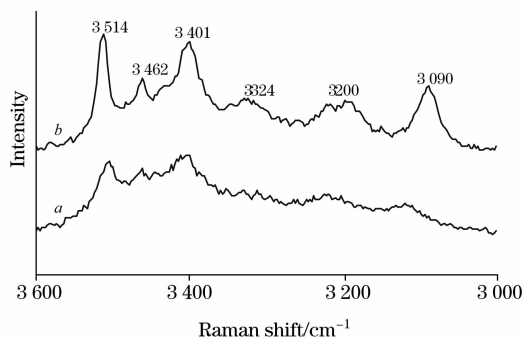


Fig. 6 Comparison of spectra of  $23.43\%$   $\text{MgCl}_2$  solution at  $-64.5^\circ\text{C}$  and  $-180^\circ\text{C}$  during the secondary cooling process

*a*:  $-64.5^\circ\text{C}$ ; *b*:  $-180^\circ\text{C}$

### 3 NaCl- $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 体系

#### 3.1 实验条件和现象

从前面 2.2 节  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  体系和 2.3 节  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系的实验结果可以看到, 二次冷冻方式即迅速降温至  $-180^\circ\text{C}$

℃, 然后缓慢升温至相变结束, 最后迅速降温至  $-180$  ℃, 是有利于 NaCl 和  $MgCl_2$  水合物生成的实验条件, 因此, 在 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系的实验中我们采用了这一实验条件。NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系的系列溶液与 NaCl- $H_2O$  体系和  $MgCl_2$ - $H_2O$  体系类似, 在迅速降温至  $-180$  ℃ 后的升温过程中  $-50$  ℃ 左右观察到了水合物生成的现象。

### 3.2 实验结果和谱图分析

图 7a 是 15% NaCl 溶液的二次冷冻- $-180$  ℃ 下的拉曼光谱。其中,  $3\ 090$  和  $3\ 216\text{ cm}^{-1}$  是冰在  $-180$  ℃ 下的特征峰,  $3\ 406$ ,  $3\ 423$ ,  $3\ 437$ ,  $3\ 537\text{ cm}^{-1}$  均是 NaCl 水合物中 O—H 伸缩振动特征峰<sup>[1]</sup>。图 7e 是 9.37%  $MgCl_2$  的低温拉曼光谱, 其中  $MgCl_2$  水合物的 O—H 伸缩振动特征峰为  $3\ 401$ ,  $3\ 464$ ,  $3\ 481$ ,  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$ , 与 Dubessy 等<sup>[1]</sup> 采用饱和溶液作出的  $MgCl_2 \cdot 12H_2O$  类似。

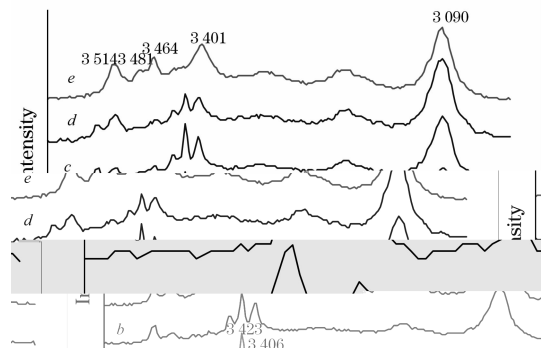


Fig. 7 Raman spectrum of NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  system at  $-180$  ℃

a: 15% NaCl; b: NaCl :  $MgCl_2$  = 2 : 1;  
c: NaCl :  $MgCl_2$  = 1 : 1; d: NaCl :  $MgCl_2$  = 1 : 2; e: 9.37% NaCl

图 7b, c, d 是将上述 2 种溶液分别按 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 混合配制的, 从谱图中可以看到  $3\ 423\text{ cm}^{-1}$  水石盐的特征峰随着  $Mg^{2+}$  浓度加大而逐渐下降(图 7a~d)。NaCl 水合物的特征峰  $3\ 406\text{ cm}^{-1}$  和  $MgCl_2$  水合物的特征峰  $3\ 401\text{ cm}^{-1}$  在混合物中叠加在大约  $3\ 404\text{ cm}^{-1}$ ; NaCl 水合物的特征峰  $3\ 437\text{ cm}^{-1}$  在不同比例的混合溶液中都出现了, 而且在  $Na^+$  浓度高的溶液中这一特征峰明显高于  $Na^+$  浓度低的溶液(图 7b, c, d); NaCl 水合物独有的特征峰  $3\ 537\text{ cm}^{-1}$  在各个混合溶液中都出现了, 且随浓度增高而增高(图 7b, c, d);  $MgCl_2$  水合物的特征峰  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  在混合溶液中均有出现, 且与浓度是正相关关系(图 8)由此可见。在 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系的低温拉曼谱图中,  $3\ 437$  和  $3\ 537\text{ cm}^{-1}$  可以指示 NaCl 的存在,  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  可以指示  $MgCl_2$  的存在。

从图 8 我们可以看到, NaCl+ $MgCl_2$ =2 : 1 的混合溶液的二次冷冻谱图中  $3\ 537\text{ cm}^{-1}$  峰高于  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  峰; NaCl+ $MgCl_2$ =1 : 1 谱图中  $3\ 537$  与  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  峰相当; NaCl+ $MgCl_2$ =1 : 2 谱图中  $3\ 537\text{ cm}^{-1}$  峰低于  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  峰。在 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系的低温拉曼谱图中通过  $3\ 537$  和  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  峰的相对高低可以大致判断出 NaCl 和  $MgCl_2$  的相对多少。

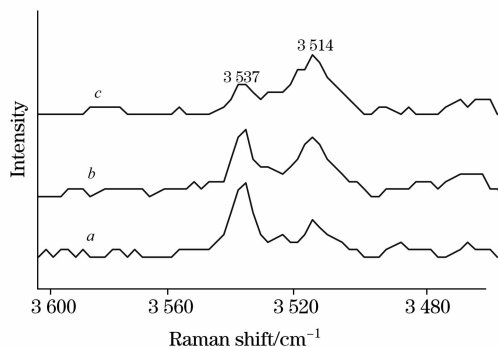


Fig. 8 Partial amplification of Raman spectra of NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  system at  $-180$  ℃

a: NaCl :  $MgCl_2$  = 2 : 1;  
b: NaCl :  $MgCl_2$  = 1 : 1; c: NaCl :  $MgCl_2$  = 1 : 2

### 3.3 讨论

图 7 和图 8 中的各个谱图能够清楚地显示, 从 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系系列标准溶液所获得的 O—H 伸缩振动区域的拉曼光谱中的水合物特征峰可以清楚的指示 NaCl 和  $MgCl_2$  的存在与否, 甚至关于 NaCl 和  $MgCl_2$  的相对多少可以给出半定量的判断, 但是用于 NaCl 和  $MgCl_2$  的定量还需要进一步的研究。

对于 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系来说, 采用标准溶液甚至人工合成包裹体构建一个定量标准曲线应该不难做到, 但是应用到天然包裹体中还要受到所获得的谱图质量的限制。因为天然包裹体体积较小, 信号很弱, 由于矿物本身的原因还往往出现强烈的噪声, 加之  $MgCl_2$  水合物区别于 NaCl 和  $CaCl_2$  水合物的特征峰  $3\ 514\text{ cm}^{-1}$  峰宽较宽, 峰高太低, 不够尖锐, 容易被噪声淹没; 因此, 还需要对 NaCl- $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - $H_2O$  体系低温拉曼光谱做详细的研究, 探索逼近天然包裹体成分的复杂体系的实验条件, 以期早日实现对天然包裹体的成分研究。

## 4 关于亚稳低共熔混合物形成过程的模式

Davis 等<sup>[11]</sup> 和 Vanko 等<sup>[12]</sup> 认为 NaCl- $H_2O$ , NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$ , NaCl- $CaCl_2$ - $H_2O$  体系在快速冷冻后的升温过程中  $-90$ ~ $-50$  ℃ 之间发生的相转变是亚稳的低共熔混合物的熔化过程。Samson 等<sup>[5]</sup> 认为 NaCl- $CaCl_2$ - $H_2O$  体系在迅速降温至  $-180$  ℃ 后的升温过程中在  $-70$ ~ $-50$  ℃ 之间的迅速结晶证明它们来源于液体而不是玻璃体, 是结晶过程而不是熔化过程, 并提出氯盐水合物(亚稳低共熔混合物)形成过程的模式: 冰在最初的冷却中形成, 在冰之间的空隙中剩余过饱和的盐溶液, 再次升温时, 盐的水合物从这个液体中结晶出来。

在各个体系的实验当中, 笔者发现在快速降温至  $-180$  ℃ 的谱图中仅 NaCl- $H_2O$  体系可看到很微弱的水石盐特征峰,  $MgCl_2$ - $H_2O$  和 NaCl- $MgCl_2$ - $H_2O$  体系完全看不到低温水合物的特征峰, 这说明在快速降温至  $-180$  ℃ 时低温水合物产生很少甚至没有产生, 那么在升温过程中观察到  $-90$

~-50 °C之间发生的相转变就谈不上是“低温水合物”的熔化过程了。还有一种可能是,快速降温至-180 °C时形成含盐玻璃体,然后在升温过程中含盐玻璃体去玻化形成低温水合物,但是“去玻化”应该是较缓慢的过程,而我们所观察到的一90~-50 °C之间发生的相转变是很迅速的。因此,低温水合物的形成应该是来源于液体的结晶过程而不是熔化过程。那么, Samson 等<sup>[5]</sup>所提出的模式是合理的,当然,还需要更进一步的实验证实。

## 5 结 论

(1)通过不同实验条件的尝试和谱图分析得到了 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系和 MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系水合物生成的最优实验条件。

NaCl-H<sub>2</sub>O 体系:二次冷冻方式——即迅速降温至-180 °C然后缓慢升温至-20 °C(观察到水合物生成过程结束),

最后快速降温至-180 °C。

MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系:二次冷冻方式——即迅速降温至-180 °C,然后缓慢升温至-70 °C(观察到水合物生成过程结束),最后快速降温至-180 °C。

(2)对于氯盐溶液来说,低温水合物在一次缓慢降温和二次冷冻方式下均可生成。

(3)NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的定性和半定量尝试

3 437 和 3 537 cm<sup>-1</sup>可以指示 NaCl 的存在,3 514 cm<sup>-1</sup>可以指示 MgCl<sub>2</sub> 的存在;3 537 和 3 514 cm<sup>-1</sup>峰的相对高低可以大致判断出 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 的相对多少。

(4)赞同 Samson 等<sup>[5]</sup>所提出的亚稳低共熔混合物形成过程的模式,认为 NaCl-H<sub>2</sub>O 和 NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在快速冷冻后的升温过程中-90~-50 °C之间发生的相转变是亚稳的低共熔混合物的结晶过程而不是熔化过程。

## 参 考 文 献

- [1] Dubessy J, Audeoud D, Wilkins R, et al. *Chemical Geology*, 1982, 37: 137.
- [2] Mernagh T P, Wilde A R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 765.
- [3] Winter C J, Roberts S. *Arch. Mineral.* 1993, 49(1): 246.
- [4] Grishina S, Dubessy J, Kontorovich A, et al. *Eur. J. Mineral*, 1992, 4: 1187.
- [5] Samson I M, Walker R T. *Can. Mineral*, 2000, 38: 35.
- [6] NI Pei, DING Jun-ying, RAO Bing(倪培, 丁俊英, 饶冰). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2006, 51(9): 1073.
- [7] Taylor M J, Whalley E. *Chem. Phys.*, 1964, 40: 1660.
- [8] Whalley E. *Can. J. Chem.*, 1977, 55: 3429.
- [9] Bertie J E, Calvert L D, Whalley E. *Chem. Phys.*, 1963, 38: 840.
- [10] Franks F. *Photosynthesis: From Light to Biosphere*. New York: Plenum Press, 1972. 115.
- [11] Davis D W, Lowenstern T K, Spencer R J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 591.
- [12] Vanko D A, Bodnar R J, Sterner S M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2451.

# Cryogenic Raman Spectroscopic Studies in the System of NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

YANG Dan<sup>1,2</sup>, XU Wen-yi<sup>2</sup>

1. School of Earth Sciences and Resources, University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. The Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

**Abstract** In the present paper, the best experimental conditions for producing hydrates in the NaCl-H<sub>2</sub>O and MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems were found through the cryogenic Raman spectroscopy. This experimental condition is rapidly cooling to -180 °C and slowly warming to observe hydrate formation process (that is manifested as a darkening of the vision in the microscope), and finally, rapidly cooling down to -180 °C. Moreover, a qualitative or semiquantitative analytical method for NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system was established. This method is that 3 537 cm<sup>-1</sup> may instruct the existence of NaCl hydrates, 3 514 cm<sup>-1</sup> may instruct the existence of MgCl<sub>2</sub> hydrates, and comparison of the intensity of 3 537 and 3 514 cm<sup>-1</sup> peaks can be used to estimate the ratio of NaCl and MgCl<sub>2</sub> in the system. All these are the foundations for quantifying the components of natural fluid inclusions. The author supports Samson's idea through observing the phenomenon of experiments in the controversy of the meta-stable eutectics formation model, that is ice forms on initial cooling, leaving a residual, interstitial, hypersaline liquid. On warming, the salt hydrates crystallize from this liquid.

**Keywords** Composition of fluid inclusions; Dual and multi-component salt-water systems; Low temperature; Raman spectroscopy

(Received Mar. 20, 2009; accepted Jun. 22, 2009)