

激光拉曼光谱技术在获取流体包裹体内压中的应用及讨论

陈勇 周瑶琪 颜世永 刘超英 王强

石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室, 山东东营, 257061

摘要 本文详细介绍了二氧化碳、甲烷、氮气及其混合物拉曼位移与压力的关系。对实验数据进行拟合发现, 不管是纯组分还是混合体系中, 气体的拉曼位移基本上是随压力增加呈一级指数递减。在混合体系中, 压力对拉曼位移的影响最大, 含量次之。氮气与甲烷混合由于分子相互作用发生变化, 结果使得氮气拉曼位移随压力变化的灵敏度增加, 而甲烷的灵敏度却是降低。随压力增加, 峰面积、峰半高宽、峰高等参数也将随之变化。实际的应用结果表明, 激光拉曼光谱技术是一种获取复杂体系流体包裹体内压的新方法。

关键词 拉曼光谱 流体包裹体 内压

The Application of Laser Raman Spectroscopy to Obtaining Internal Pressure of Fluid Inclusions

CHEN Yong ZHOU Yaoqi YAN Shiyong LIU Chaoying WANG Qiang

Open Laboratory of Geochemistry and Lithosphere Dynamics, Petroleum University, Dongying, Shandong, 257061

Abstract The relationship between the Raman shift and the pressure of CO_2 , CH_4 , N_2 , and their mixtures is described in this paper. The fitting of the experimental data shows that all Raman shifts decrease by one order exponential with increasing pressure, no matter the material is pure gas or mixtures. The pressure exerts a much more effect on Raman shifts than the content. Raman shifts of N_2 become more sensitive to pressure because of mixing with methane. However, things are just opposite for methane. Such a phenomenon can be explained by molecular interaction. Peak area, peak width, and peak height all change with increasing pressure. The practical applications indicate that the laser Raman spectroscopy is a new means for obtaining the internal pressure of fluid inclusions with complex systems.

Key words Raman spectroscopy fluid inclusion internal pressure

激光拉曼光谱技术已成为广为熟知的一种包裹体分析技术, 可以实现对单个包裹体的非破坏性分析(I-Ming Chou et al., 1990)。包裹体内压是描述包裹体特性的一个主要参数, 如果可以准确获取, 对流体包裹体的研究无疑具有重要的意义(Roedder et al., 1980)。

前人的一些重要研究工作表明, CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气体及其混合物的拉曼特征峰随压力增加出现明显的变化(Garrabos et al., 1989; Thomas et al., 1990; Fabre et al., 1992; Seitz et al., 1993; Jeffery

et al., 1993, 1996; Rosso et al., 1995; Brunsgaard et al., 2001, 2002a, 2002b)。最初的研究工作主要集中在压力对单组份气体拉曼峰位的影响, 比如早期的 May 等对 H_2 和 N_2 的研究, 以及 Bertran, Garrabos 等对 CO_2 的研究(Jeffery et al., 1993)。特别是到上个世纪 80 年代, Fabre 等(1992)对 CH_4 单组份研究压力达到了 300 MPa, 这使得用拉曼光谱来推测纯 CH_4 流体包裹体的压力成为可能。但是当包裹体中有其它的气体成分出现时就无法进行预测。而后来 Jeffery 等(1993, 1996)对 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等气

本文为石油大学研究生院创新基金项目(编号: B2004-05)资助成果。

改回日期: 2005-10-18; 责任编辑: 刘淑春。

第一作者简介: 陈勇, 男, 1976 年生, 在读博士生, 地球化学专业; E-mail: chyhdpu@yahoo.com.cn。

体及其混合体系的拉曼特征随压力变化做了研究,并尝试利用拉曼特征峰求取天然流体包裹体内压。Thomas 等(1990)采用显微测温、拉曼光谱和气相色谱等方法对天然流体包裹体的内压及成分进行了综合研究,进一步证明了拉曼光谱技术可以作为获取包裹体内压的一种手段。本文在前人研究成果的基础上进行了归纳和总结,并仔细分析了气体拉曼位移随压力变化的函数特征,同时对该方法的应用前景和存在的困难进行了讨论。

1 单组分气体拉曼位移与压力的关系

物质拉曼峰的频率、峰形和强度等特征取决于该振动模式分子极化率的变化情况。而极化率是每个分子的内在特征,它代表了一个分子在电磁场中能够诱导偶极矩的能力。因此,往往根据分子相互作用引起振动模式的改变来解释拉曼位移的变化,而反过来可以从拉曼位移的变化来分析分子振动模式的改变,进而研究环境条件(温度和压力或密度)的变化。尽管拉曼位移是由物质内部的分子振动模式所决定,但受温度、压力(密度)等因素的影响。压力是影响分子振动的主要因素之一,当压力变化时,分子的拉曼位移也随之发生变化。大量研究结果表明,大多数气体分子的拉曼位移随压力增加而减小。

1.1 CO₂ 拉曼位移与压力的关系

对于任何原子数为 N 的分子,其分子振动的自由度为 3N-6,又因为 CO₂ 为线形分子,因此,CO₂ 分子的振动自由度为 3N-5,即有 4 种振动模式。这 4 种振动模式包括对称拉伸振动 ν_1 ,非对称拉伸振动 ν_3 ,以及两个具有相同频率弯曲振动 ν_2 和 ν_4 。在

拉曼活性预测中只有对称拉伸振动具有拉曼活性,因为只有这种振动的总分子极化率不为零,其频率是 1332.87 cm⁻¹。但由于费米共振引起混合激发态分裂,在拉曼光谱中表现出两条强 CO₂ 特征谱线,而不是一条谱线,每一条都是 ν_1 和 2 ν_2 激发能级的混合作用结果,频率分别为(高频)1388.2 cm⁻¹和(低频)1285.4 cm⁻¹。很多学者关于 CO₂ 各激发态对高频峰和低频峰的贡献做过研究,最早是 May 在 1959 年的研究结果发现 CO₂ 的峰位在 600~10000 MPa 之间是压力的函数(Garrabos et al., 1989;Rosso et al., 1995)。尽管所涉及的压力范围很宽,但低频和低频峰随压力增加移动的波数分别为 6 cm⁻¹和 4 cm⁻¹。CO₂ 低频峰和高频峰拉曼位移随压力的变化如图 1 所示,图中实验数据来自 Jeffery 等(1993,1996)发表的论文,由图可见随着压力的增加,CO₂ 拉曼特征峰的波数减小。低压区波数减小较快,当压力超过 20 MPa 时,波数减小速度变缓。图中曲线是对数据进行的曲线拟合,基本上呈一级指数递减。图中右上方方框中是拟合函数的相关参数,图 2 中亦如此。

在正常情况下,峰位的移动与分子环境变化有关,如分子碰撞的次数变化。然而,对于 CO₂,由于费米共振使得峰位移动和强度变化问题复杂化。Rosso 等(1995)研究发现,费米二重峰之间的距离(X)与密度(ρ)近似成线形关系,即: $X = 2.49\rho + 102.68$ 。所以,可以根据 CO₂ 费米二重峰的距离(X)可以估算包裹体中 CO₂ 的密度,由于气体的密度与压力密切相关,进一步可以由密度求取包裹体的内压。Rosso 等(1995)指出 CO₂ 的检测下限为

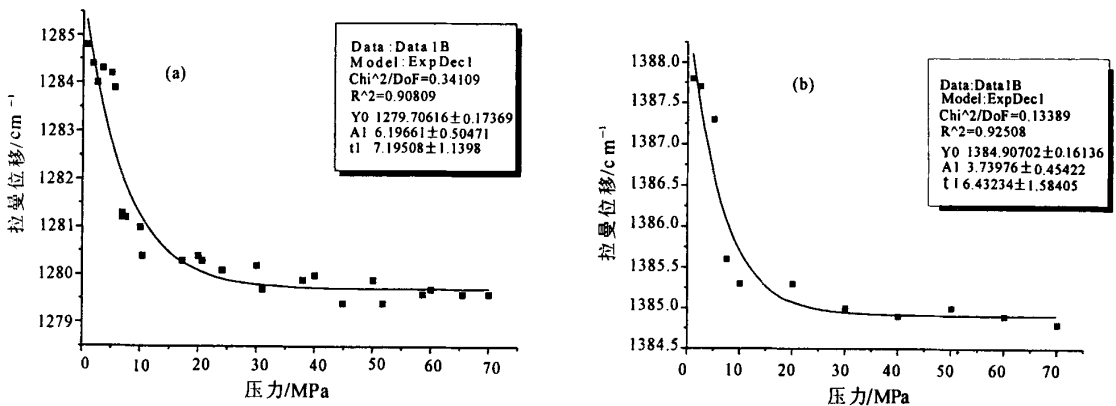


图 1 CO₂ 低频峰拉曼位移与压力的关系(a)和 CO₂ 高频峰拉曼位移与压力的关系(b)
Fig. 1 Relationship between Raman shift of low frequency of CO₂ and pressure (a) and relationship between Raman shift of high frequency of CO₂ and pressure (b)

0.1 MPa,也就是一个大气压。

1.2 CH₄ 拉曼位移与压力的关系

前人研究结果显示,CH₄ 不管是与 CO₂ 还是与 N₂ 混合,在低压时其峰位都在 2916.8 cm⁻¹。大量的实验研究表明,甲烷拉曼信号中最强的 ν_1 振动随压力增加而拉曼位移减小。对于气相甲烷来说,随压力增加, ν_1 拉曼振动的拉曼位移可以由 2917.0 cm⁻¹减小到 2909.5 cm⁻¹。前人的大量实验结果表明,在 0~50 MPa 范围内,拉曼位移随压力减小速度较快,而超过 50 MPa 后减小速度变缓。Brunsgaard 等(2001,2002)对天然气中的甲烷研究表明,特别是在 20 MPa 以下,甲烷 ν_1 振动的拉曼位移与压力几乎成直线关系。此外,Brunsgaard 等(2002b)还对甲烷 ν_3 和 2 ν_2 振动拉曼强度比值随压力的变化做了研究,结果证实可以用该比值来获取研究体系的总压力。在目前发表的数据中,甲烷的最小实验压力为 0.07 MPa,也就是不到一个大气压,这基本上是拉曼光谱仪的检测下限。从图 2 中可以看出甲烷在 0~70 MPa 之间, ν_1 振动拉曼峰位随压力增大而减小,对数据曲线拟合注意到,拉曼位移随压力增加呈现一级指数递减的趋势。

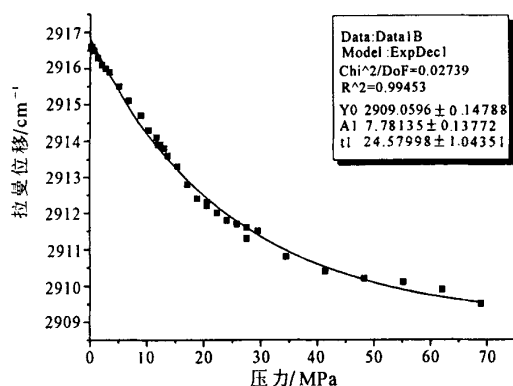


图2 CH₄ 拉曼位移与压力的关系(据 Jeffery 等,1996)

Fig. 2 Relationship between Raman shift of CH₄ and pressure (after Jeffery et al., 1996)

1.3 N₂ 拉曼位移与压力的关系

Farbre 等(1992)、Jeffery 等(1993,1996)都对 N₂ 及 CH₄-N₂ 体系进行过研究,并发现不管是纯 N₂ 还是其混合物,在低压下 N₂ 的 ν_1 拉曼位移维持在 2328.2 cm⁻¹左右。但纯 N₂ 随压力增大,波数呈一级指数变小,但是变化范围在 3 cm⁻¹左右。而在

N₂-CH₄ 体系中,两种气体的拉曼信号随压力变化的最大值都在 5 cm⁻¹左右。一个值得注意的特点是,当加入 CH₄ 后,N₂ 的峰位向低波数移动增加了 2 cm⁻¹,从而增加了 N₂ 峰位随压力变化的区间。所以,也可以认为 CH₄ 的出现提高了 N₂ 峰位随压力变化的灵敏度,可参见 Jeffery 等(1993)发表论文中的图 4。

2 混合物拉曼特征与压力的关系

2.1 混合作用对气体拉曼位移的影响

Brunsgaard 等(2001,2002a,2002b)对 CH₄-C₂H₆ 体系的研究表明,甲烷含量越小,随压力增加,拉曼位移减小速度越快,而对乙烷而言,正好与甲烷相反。Farbre 等(1992)对 N₂-CH₄ 体系研究发现,随甲烷含量降低,波数随压力变小的速度却减慢。而 CO₂ 对甲烷峰位的影响相对来说比 N₂ 要小一些。因为压力(总压)越大,分子间距离越小,范德华分子间作用力就越强,导致瞬间平均电荷重新分配,发生电荷转移,从而使得 C-H 键的强度减弱,所以发生位移,拉曼位移减小,这对甲烷分子之间是比较强的,对甲烷和乙烷之间甚至更强,但甲烷与氮气之间却很弱。所以随压力增加,在 CH₄-N₂ 体系中,CH₄ 的 ν_1 拉曼位移要比纯甲烷或 CH₄-C₂H₆ 体系中减小得慢,而 N₂ 的 ν_1 波数变化情况正好与甲烷相反,即在 CH₄-N₂ 混合物中要比纯 N₂ 中减小得快,这种情况在纯 H₂、CO、N₂ 及 H₂-He, H₂-Ar 中也有发现(Brunsgaard et al., 2002a)。

N₂ 的所有混合物在低压时,N₂ 的拉曼峰位基本稳定在 2328.2 cm⁻¹。但是混合物中 N₂ 的出现会使 CH₄ 的拉曼峰位随压力增加而减小的速率变缓,也就是说会使 CH₄ 峰位对压力的灵敏度降低,而且 N₂ 越多,N₂ 对 CH₄ 的这种阻碍效应越明显。

2.2 CH₄-CO₂ 体系拉曼位移与压力和含量的关系

Jeffery 等(1996)对 CO₂-CH₄ 体系进行了详细地研究,分析了不同含量条件下气体拉曼位移随压力的变化情况,在此笔者不用赘述。而笔者对 Jeffery 等(1993,1996)的数据进行分析发现,在压力一定的情况下,随气体摩尔含量增加,其拉曼位移的变化并不大,基本上不超过一个波数;而摩尔分数不变时,随压力增加拉曼位移明显减小。图 3a、b 分别是不同压力条件下甲烷和 CO₂ 的拉曼位移与摩尔分

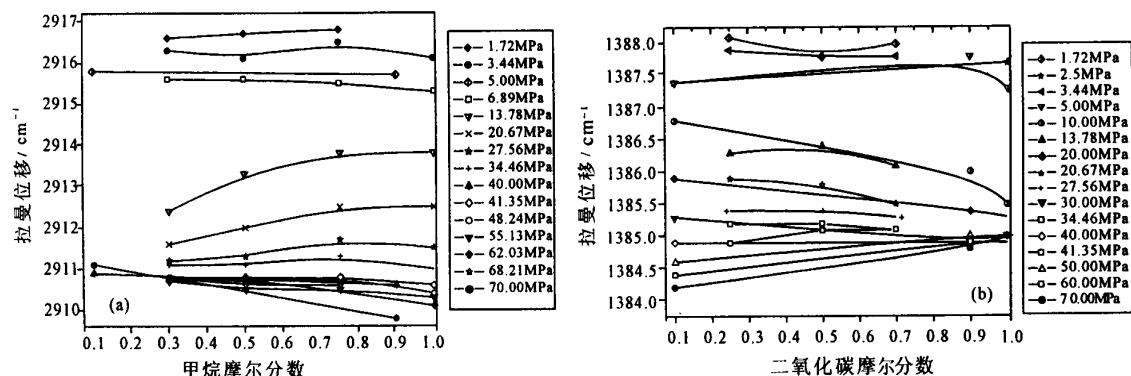


图3 不同压力下甲烷(a)和CO₂(b)拉曼位移与摩尔分数关系图(据 Jeffery 等, 1996)

Fig. 3 Relationship between Raman shift of CH₄(a) and CO₂(b) and mole fraction at different pressure (after Jeffery et al., 1996)

数的关系图。笔者曾对 Jeffery 等(1996)的数据进行曲线拟合观察到,不管含量如何变化,拉曼位移都基本上呈一级指数递减。

3 峰形参数与压力的关系

毫无疑问,随压力增加,气体拉曼特征峰除了位移变化外,其峰形也必将随压力变化而变化。拉曼峰的积分面积或者说峰面积往往是用来定量分析包裹体成分含量的重要参数。前人的研究表明,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(Jeffery et al., 1993, 1996)。而峰高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,因此峰高也会随压力增加而增加。Jeffery 等(1996)对 CO₂-CH₄ 体系的研究表明,峰面积与峰高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,拉曼峰的半高宽是增加的。Farbre 等(1992)的实验在 300 MPa 压力范围内证实了这点,而 Jeffery 等(1996)研究发现 CH₄ 拉曼峰的半高宽比 CO₂ 增大得快一些。CH₄ 与 CO₂ 的拉曼特征峰半高宽的比值是压力的函数,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。

4 讨论

通过对气体拉曼特征峰随压力变化的特征分

析,可以看出,在所有研究的气体及其混合物体系中,拉曼位移都随压力增加而减小。对单组分气体的实验数据进行拟合发现,拉曼位移随压力增加基本上是按照一级指数递减,在低压区变化速度很快,而在高压区峰位趋于稳定。综合前人的研究结果,在 100 MPa 压力范围内(特别是低于 50 MPa),无论是单组分还是混合体系中,气体拉曼信号随压力变化趋势是比较明显的,都可以用来指示包裹体的现实内压。在 0~70 MPa 的压力范围内,不同气体的最大拉曼位移是不一样的,对 CH₄ 来说大约是 7.5 cm⁻¹,而对 CO₂ 的低频和低频费米共振双峰分别是接近 6 cm⁻¹和 4 cm⁻¹,对 N₂ 却只有 3 cm⁻¹左右。所以,对一个误差假定是固定的(如 0.3 cm⁻¹)拉曼测试结果来说,用 CH₄ 的拉曼位移估计得到的压力就相对更准确一些。而且,在低压和富含 CH₄ 体系中,CH₄ 的拉曼位移随压力变化也更明显。而甲烷的峰特征更多地取决于压力而不是组成,所以甲烷是较为理想的压力指示剂。

另外,尽管在前人的所有研究结果中都显示气体的拉曼位移随压力增加向低频方向移动,但笔者对前人的结果分析发现一个值得注意的特殊现象是,不管是单组分还是混合物中的 CH₄ 拉曼位移在超过 150 MPa 后略有向高频方向移动的趋势。Farbre 等(1992)认为由于近场效应和分子间的相互作用,使得在高压和低压的拉曼散射截面积不同。这无疑又给分析带来一定困难。

除了拉曼位移,其他的峰参数,如峰半高宽、峰

高比值、峰面积以及峰形都会随压力的变化而变化,在获得较好拉曼信号的前提下,这些参数都可以作为获取包裹体内压的辅助条件。

5 应用及展望

Thomas等(1990)的研究发现,用拉曼光谱获得内压都小于用显微测温的结果,他们认为引起这种结果的原因主要有以下几点:①其他气体的存在会显著影响等容线的变化;② CH_4 拉曼位移随压力变化的校正曲线存在误差;③包裹体中水的存在会形成冰或水合物,这将影响由显微测温推测的压力结果;④把等容线外推到室温是不正确的。而Jeffery等(1996)应用结果表明拉曼光谱技术可以克服显微测温的困难,实现对复杂体系包裹体内压的估计。陈勇等(2002)利用 CO_2 的拉曼特征对火山岩包裹体内压进行了研究,获得了较好的结果。这些都显示了拉曼光谱技术是获取复杂体系包裹体内压的一种新方法。

该方法获取包裹体内压的首要前提是能够获得良好的气体成分拉曼信号,其次是准确分析包裹体中的成分及其含量,再针对不同体系进行处理获取内压。然而需要注意的是,由于气体拉曼信号随压力的变化相对还是比较微弱的,所以拉曼信号精度对结果有着重要的影响。而信号精度的影响因素主要包括仪器的分辨率、样品背景、包裹体成分、温度效应以及混合效应等,其中仪器分辨率及样品背景影响相对更为重要。在仔细分析以上各种影响因素的基础上,如果还能够针对不同体系采取合适的状态方程,就有望获得较为准确的包裹体内压。

致谢 感谢石油大学(北京)邱楠生教授和南京大学地球科学系倪培教授在获取流体包裹体内压方面的指导和帮助。特别感谢王志海老师在审稿中提出的宝贵意见。

参考文献

- 陈勇,周瑶琪. 2002. 一种获取包裹体内压的新方法: CO_2 拉曼光谱法. 2002. 地球化学与岩石圈动力学开放实验室年报(2001/2002). 山东东营:石油大学出版社,86~91.

References

- Brunsgaard H S, Berg R W, Stenby E H. 2001. High-pressure measuring cell for Raman spectroscopic studies of natural gas. *Applied Spectroscopy*, 55(1):55~60.
- Brunsgaard H S, Berg R W, Stenby E H. 2002a. Raman spectroscopic studies of methane-ethane mixtures as a function of pressure. *Applied Spectroscopy*, 55(6):745~749.
- Brunsgaard H S, Berg R W, Stenby E H. 2002b. How to determine the pressure of a methane containing gas mixture by the means of two weak Raman bands, ν_3 and $2\nu_2^+$. *Journal of Raman spectroscopy*, 33: 160~164.
- Chen Yong, Zhou Yaoqi. 2002. A new method to get internal pressure of fluid inclusion: by Raman spectroscopy of CO_2 . *Annals of Geochemistry and lithosphere dynamics laboratory, DongYing: Petroleum University Press*, 86~91 (in Chinese with English abstract).
- Farbre D, Oksengorn B. 1992. Pressure and density dependence of CH_4 and N_2 Raman lines in an equimolar CH_4/N_2 gas mixture. *Applied Spectroscopy*, 46(3):468~471.
- Garrabos Y, et al. 1989. Density effect on the Raman Fermi resonance in the fluid phase of CO_2 . *Chem. Phys. Lett*, 160:250~256.
- I-Ming Chou, Jill D P, Jeffery C S. 1990. High-density volatiles in the system C-O-H-N for the calibration of a laser Raman microprobe. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 54:535~543.
- Jeffery C S, Jill D P, I-Ming Chou. 1993. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. I. Quantitative composition and pressure determination of CH_4 , N_2 , and their mixtures. *American Journal of Science*, 293:297~321.
- Jeffery C S, Jill D P, I-Ming Chou. 1996. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. II. Quantitative composition and pressure determination of CO_2 - CH_4 system. *American Journal of Science*, 296:577~600.
- Roedder E, Bodnar R J. 1980. Geological pressure determining from fluid inclusion studies. *Annual Review of Earth Planetary Science*, (8):263~301.
- Rosso K M, Bodnar R J. 1995. Microthermotric and Raman spectroscopic detection limits of CO_2 in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO_2 . *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 59(19):3961~3975.
- Seitz J C, Pasteris J D, Morgan G B. 1993. Quantitative analysis of mixed volatile fluids by Raman microprobe spectroscopy-a cautionary note on spectral resolution and peak shape. *Applied Spectroscopy*, 47(6):816~820.
- Thomas A V, Pasteris J D, Bray C J, et al. 1990. H_2O - CH_4 - NaCl - CO_2 inclusions from the footwall contact of the Tanco granitic pegmatite: Estimates of internal pressure and composition from microthermometry, laser Raman spectroscopy, and gas chromatography. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 54:559~573.