

文章编号: 1001-6112(2008)03-0307-04

显微激光拉曼光谱仪的地质应用

张美珍, 施伟军, 张志荣

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 显微激光拉曼光谱仪作为一种新型的微区分析仪器, 其高精度、方便、快捷、无损的特点, 为地质研究中新技术、新方法的应用提供了最先进的手段。通过研究不同物质拉曼光谱的变化特征, 可以帮助确定流体包裹体中流体的成分和盐度, 同时利用激光诱导荧光还可以获得显微组分的荧光变化特性。因此, 激光拉曼光谱分析可以为流体性质、沉积环境及成藏期次研究提供重要依据。

关键词: 拉曼位移; 显微激光拉曼光谱; 成分; 盐度; 水合物; 流体包裹体

中图分类号: TE135.1

文献标识码: A

LASER RAMAN MICROSCOPE AND ITS APPLICATION IN GEOLOGY

Zhang Meizhen, Shi Weijun, Zhang Zhirong

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Laser Raman microscope is a new microanalysis device. With characteristics of high accuracy, convenience, high speed and no damage, it has provided the most advanced way for applications of new techniques in geology. Studies of Raman spectra characteristics of different materials help to determine fluid composition and salinity in fluid inclusions. Fluorescence variance of maceral may also be obtained by laser-induced fluorescence. Laser Raman microscopy can provide important evidences for fluid characteristics, sedimentary environment and accumulation stage research.

Key words: Raman shift; laser Raman spectra; composition; salinity; hydrate; fluid inclusion

激光拉曼光谱仪分析是一种非破坏性的微区分析手段, 液体、粉末及各种固体样品均不需特殊处理即可用于拉曼光谱的测定。拉曼光谱可以单独, 或与其他技术(如 X 衍射谱、红外吸收光谱、中子散射等)结合起来应用, 方便地确定离子、分子种类和物质结构。其应用主要是对各种固态、液态、气态物质的分子组成、结构及相对含量等进行分析, 实现对物质的鉴别与定性^[1]。

1 拉曼光谱原理

任何物质受单色电磁辐射源激发时, 辐射线都可能以 3 种方式被散射: 瑞利散射、荧光和拉曼散射。由于入射激光引起分子(或晶格)产生振动而损失部分能量, 致使散射光频率发生变化, 这种现象即为拉曼散射。对散射的分析即为激光拉曼光谱分析。即使是最强的拉曼散射物质, 也要比瑞利

散射或荧光弱几个数量级。

拉曼位移是拉曼光谱法的基础, 它们与散射分子特定的振动能量或旋转跃迁相对应, 而与辐射光源无关, 通常呈现鲜明的光谱特征^[1]。这种拉曼效应的基本内涵, 决定了对物质拉曼光谱的测定能够鉴定和研究物质分子基团的结构^[2]。

与显微镜相结合的激光拉曼光谱仪, 将单色可见激光引入改装后的光学显微镜, 并通过高倍玻璃物镜聚焦于载物台上的样品, 被同一物镜同步收集拉曼信号, 再由光谱仪进行分析。本实验室的拉曼光谱仪配备有 488, 514.5, 785 nm 共 3 个不同波长的激光器, 能够满足不同条件的激光拉曼光谱测定和有机组分荧光光谱测定的需求(图 1)。

2 地质应用及进展

近年来, 流体包裹体研究已成为油气勘探和油

收稿日期: 2008-01-18; 修订日期: 2008-05-04。

作者简介: 张美珍(1956—), 女, 高级工程师, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: zhangmz@mail.wuxisuo.com。

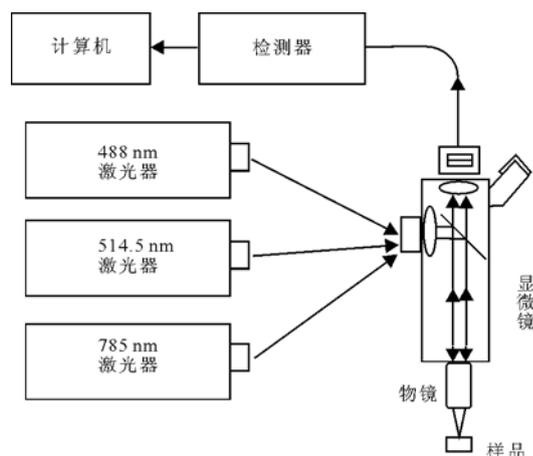


图1 激光拉曼光谱仪结构原理

Fig. 1 Structure of the laser Raman spectrometer

气藏成藏领域研究中的热点,显示出广阔的应用前景。地质样品中的包裹体根据其成分的不同可分为盐水包裹体和有机包裹体两大类。有机包裹体主要含有烷烃(甲烷、乙烷、丙烷等)、芳香族化合物、原油以及沥青等。对于有机包裹体的研究,可以为含油气盆地分析、油气资源评价以及判断油气成藏期次^[3]和运移通道等提供依据。

2.1 流体包裹体成分分析

包裹体成分分析一直是地球化学研究关注的焦点,也是研究难点。实现对单个包裹体的成分分析,以获得较为完整、实际的成分数据,是人们试图达到的理想目标。应用聚焦微束技术分析单个包裹体成分的方法,近年来有了很大发展。激光拉曼光谱分析技术是目前最为先进的包裹体成分分析方法,对矿物中气相、液相、水溶液相和固体包裹体成分,特别是对单个有机包裹体成分的研究提供了较为简单可靠的测试手段,避免了样品污染,有利于对不同期次、不同世代、不同成因包裹体的地球化学研究^[4~6]。

显微激光拉曼光谱仪的激光可聚焦到大小约为 $3\ \mu\text{m}$ 的束斑,因此可用于鉴定大于 $3\ \mu\text{m}$ 的流体包裹体中的子矿物、水合物和气体(CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 , H_2S , C_2H_6)等,确定流体所属体系(如 Na-K-Cl 等)^[7]。拉曼光谱的定性分析简单方便,根据不同成分的特征拉曼峰值就可以判断,而定量分析相对复杂得多,必须用标样做校正。

为了得到较好的结果,用于测定激光拉曼光谱的包裹体一般应该大于 $7\ \mu\text{m}$,当流体包裹体大于 $10\ \mu\text{m}$ 时一般都能得到很好的测定结果。

有机包裹体一般呈不规则状或椭圆形状,有的没有明显边界,单偏光下液态包裹体一般为黄色、

褐黄色,气态包裹体一般为黑色、灰黑色,固态沥青质包裹体一般为黑色^[8]。

2.1.1 流体包裹体盐度的拉曼光谱测定

包裹体中水溶液盐度通常是利用显微热台来测定。过饱和的盐水流体包裹体可通过测定包裹体中不同盐类子矿物的熔化温度来确定盐度,而不饱和盐水溶液流体包裹体盐度则可利用冷热台测定冰点获得。但是对于溶液的亚稳态、冷冻时包裹体固液边界的模糊以及个体小或气液比过大等情况,显微测温有时容易产生较大误差。

近年来,显微激光拉曼光谱开始被引入包裹体盐水溶液中离子特征及盐度的测定。但水是一种比较特殊的物质,一般认为其拉曼光谱特征是由 OH^- 离子键的特殊构型所致。纯水的拉曼光谱主要反映 O-H 键的伸缩振动分子光谱特征,表现为一个较宽的复杂谱带,主要位于 $2\ 800\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ^[9]。而拉曼光谱对水分子结构的变化非常敏感,溶液中不同盐类的阳离子都会被 OH^- 所包围而形成复杂的分子键链,从而导致水的振动光谱变形;并且随着阳离子浓度的变化,拉曼光谱也随之变化。

盐度的拉曼光谱测定就是基于常温下水的这种变化特征,以纯水与不同浓度盐水溶液的拉曼光谱谱线的交点 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 为分界点,将其光谱分为 $2\ 800\sim 3\ 300$, $3\ 300\sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 这 2 个区域,分别求出其峰面积和强度等特征参数,从而推导出盐度与这些特征参数之间的函数关系式^[9]。

2.1.2 不同温度下盐水包裹体的拉曼光谱研究

拉曼效应依赖于共价键的散射,因而对单原子离子没有响应。如果共价键化合物是弱的拉曼散射体,其拉曼信号也很难检测到。因此常温下水溶液的拉曼光谱显示为一个宽大的包络线,很难精确确定其拉曼强度和离子成分特征。根据 Dubessy^[10] 的实验理论,用纯水包裹体标样、10% NaCl 包裹体标样(图 2)和实际地质样品中的盐水包裹体在不同温度下进行了拉曼光谱测定。实验所用激光源采用 $514.5\ \text{nm}\ \text{Ar}^+$ 激光器,输出功率 $20\ \text{mW}$,束斑约 $7\ \mu\text{m}$,物镜为 $\times 50\ \text{LD}$,冷热台为 Linkam TMS94 型。测定了上述样品在 $200\sim -175\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内的拉曼光谱。

结果显示,纯水溶液的拉曼光谱对温度变化未见响应,常温和高温下盐水包裹体的拉曼光谱均呈现出包络峰的形状,但盐水包裹体快速过冷却到 $-170\ ^\circ\text{C}$ 后,固态水的拉曼光谱在 $3\ 000\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 之间都呈现出一系列明显的特征峰,其中尤以 $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 附近最为强烈稳定,以此即可较为精确

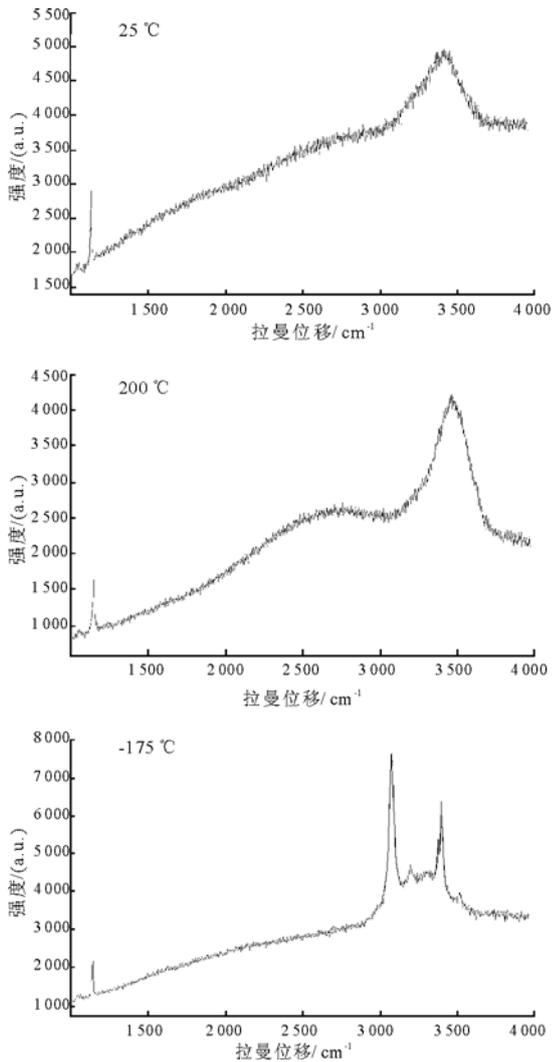


图 2 不同温度下 10% NaCl 溶液拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of 10% NaCl fluid inclusion at different temperatures

地测定冰的拉曼光谱强度。显然这样的变化是由于阳离子的参与所造成的。但是随着温度的升高, 固态水的特征峰又逐渐变为水溶液的拉曼包络峰。利用无机盐低温下水合物所具有的独特分子光谱特征, 就可以确认单个包裹体中的盐水化合物^[9,10]。拉曼特征峰的变化能够反映体系的离子特征及其相变特征(初熔、水合物溶化等), 有效确定流体包裹体实际的成分体系。

2.1.3 不同温度下有机包裹体的拉曼光谱研究

很多地质上有重要意义的化合物所含有的键, 都是适中的或强的拉曼散射体, 如含硫化合物(H_2S , SO_4^{2-} , SO_2 等), CH_4 , CO_2 , N_2 和 O_2 等。这些物质在水溶液中其离子也具有较好的拉曼活性, 不再与水络合。但是, 因其溶解度随温度的不同会有变化, 拉曼特征峰峰位稳定但强度会随之改变。在上述完全相同的仪器条件下, 测定了实际地质样

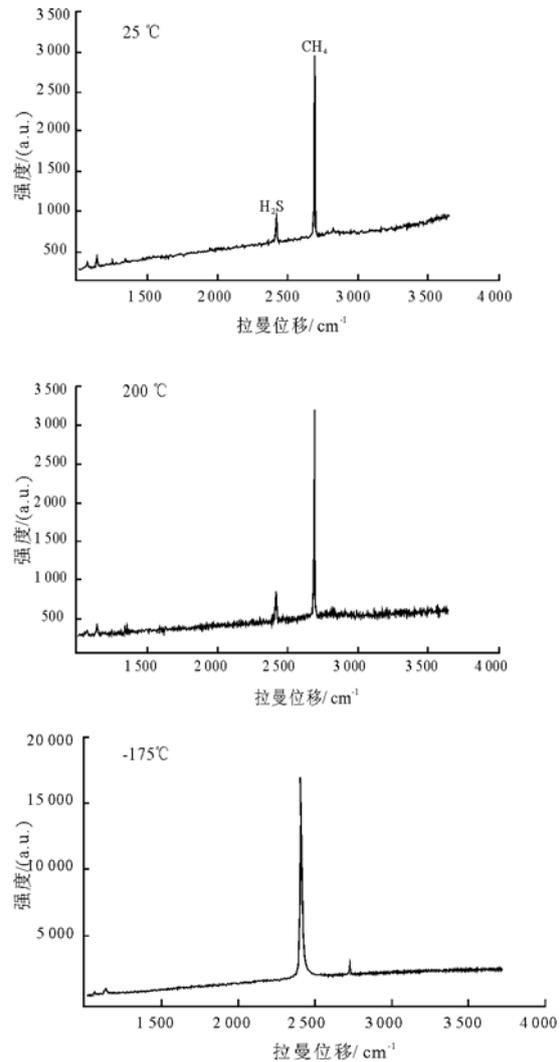


图 3 不同温度下有机包裹体拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of organic fluid inclusion at different temperatures

品中有机包裹体的拉曼光谱(图 3), 低温下不同成分的拉曼特征峰强度与 200 °C 时测定的结果有明显变化。这个结论与 V—X 相图对流体包裹体显微测温结果的解释相一致。包裹体成分的这种拉曼特性不仅有助于对其微量成分的定性, 而且对准确测定包裹体成分的相对含量也有重要意义。

2.2 显微组分荧光特性分析

通过对激发光源和检测波长等实验条件的设定, 激光拉曼光谱仪同样可以方便地进行荧光光谱采集。以拉曼光谱仪配备的 25 mW、波长 488 nm 的氩离子激光器作为激发光源, 将所需功率的激光束调节为约 2 μm 大小的束斑照射到样品上, 可以测定标准条件下组分荧光强度随激光束辐射时间而变化的荧光光谱(图 4)^[11]。这就是多组分荧光变化技术(FAMM)^[12]。FAMM 技术在显微组分研究中的运用^[11~13]能够解决荧光变化方法研究中

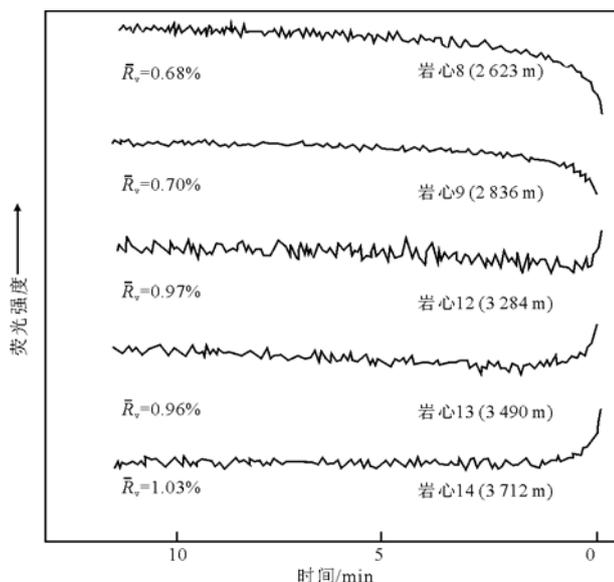


图4 不同深度烃源岩分散有机质典型镜质体荧光变化曲线形态^[11]
 \bar{R}_v 为等效镜质体反射率

Fig. 4 Shapes of fluorescence alteration curves from typical vitrinite in DOM for source rocks from different depth

出现的大部分难题。在 FAMM 技术研究中,除了利用组分荧光特性和成熟度之间的关系来解决单参数镜质体反射方法常常难于解决的问题,即分散有机质中原生镜质体的确定、崩落和再循环有机质的辨认以及镜质体反射率的抑制等问题外,还可以在对荧光强度和组分富氢程度之间的相关性研究的基础上,进一步对烃源岩的富氢程度和生烃潜力作出评价^[11~14]。

3 存在问题

3.1 拉曼光谱的荧光干扰

利用激光拉曼光谱法对石油进行分析时,可见激光照射芳香族化合物、共轭体系及芳香族有机杂环分子,趋向于引起强荧光,且荧光强度比拉曼散射强好几个数量级,会完全掩盖很弱的拉曼信号,严重干扰拉曼光谱的测定。

3.2 拉曼光谱的定性和定量分析

目前对流体包裹体成分的拉曼光谱研究还较

少,因此其分子基团、水合物结构等尚无统一、标准的拉曼谱库,只能依赖已知标样的分析结果来直接对比,使研究工作存在极大的局限性。

而定量分析主要依据拉曼谱图特征参数计算,求出不同相态中各种成分的相对含量,但是温度、分子浓度、离子特性以及激光强度、光斑大小等因素对光谱的测定和计算都有影响。如何确定合适的实验条件,还需要大量实验进行验证。

参考文献:

- 程光煦. 拉曼布里渊散射:原理及应用[M]. 北京:科学出版社,2001
- 徐培苍,李如碧,王永强等. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1996. 39
- 王雪玲,刘中戎. 江汉盆地西南缘油气运移和成藏期次[J]. 石油实验地质,2006,28(2):142~146
- 王莉娟. 流体包裹体成分分析研究[J]. 地质论评,1998,44(5):496~501
- 张文淮,陈紫英. 流体包裹体地质学[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1993. 68~82
- 许浩,汤达祯,魏国齐等. 川西北地区三叠系硫化氢分布及运移特征研究[J]. 石油实验地质,2007,29(1):78~81
- 孙青,曾贻善. 单个流体包裹体成分无损分析进展[J]. 地球科学进展,2000,15(6):673~678
- 卢焕章,范宏瑞,倪培等. 流体包裹体[M]. 北京:科学出版社,2004
- 吕新彪,姚书振,何谋春. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定[J]. 地学前缘,2001,8(4):429~433
- Dubessy J, Audeoud D, Wilkins R, et al. The use of the Raman microscopy mole in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusion[J]. Chemical Geology,1982,37:137~150
- Wilkins R W T, Wilmshurst J R, Hladky G, et al. Should fluorescence alteration replace vitrinite reflectance as a major tool for thermal maturity determination in oil exploration[J]. Organic Geochemistry,1995,22(1):191~209
- 李志明,秦建中,廖宗廷等. FAMM 技术及其应用进展[J]. 石油实验地质,2005,27(3):307~311
- Wilkins R W T, Wilmshurst J R, Russell N J, et al. Fluorescence alteration and the suppression of vitrinite reflectance [J]. Organic Geochemistry,1992,18(5):629~640
- 钟宁宁,张大江. 激光荧光显微探针:方法及应用[J]. 地球化学,2000,29(2):180~188

(编辑 韩 或)