

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

陈勇, 周瑶琪

中国石油大学(华东)地球资源与信息学院, 地球化学与岩石圈动力学开放实验室, 山东 东营 257061

摘要 准确获取流体包裹体中气体水合物的生成条件一直是传统包裹体分析方法面临的一个难题。文章采用原位拉曼光谱技术分析了天然流体包裹体中甲烷水合物的生成条件。并由常温拉曼光谱分析表明, 研究流体包裹体的流体组成为 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系。通过三种方法控制实验温度的变化, 在第三种方法实验条件下获得了 $-170\text{ }^\circ\text{C}$ 时甲烷水合物与冰的拉曼光谱, 逐渐升温原位观测甲烷水合物的消失温度。原位拉曼光谱检测结果表明, 研究包裹体中甲烷水合物的生成温度为 $7.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。结合 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系水合物形成条件相平衡计算, 得到包裹体中甲烷水合物生成时的压力为 5.5873 MPa 。研究结果表明, 原位拉曼光谱技术是准确获取流体包裹体中气体水合物生成条件的一种有效方法。

关键词 流体包裹体; $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系; 甲烷水合物; 原位拉曼光谱

中图分类号: P599; O657.3; O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)08-1547-04

引言

流体包裹体分析在地质学领域有着广泛的应用, 但是包裹体中气体水合物的出现往往导致显微测温分析时难以准确区分到底是冰的融化还是水合物的融化, 如果因为识别不出包裹体中甲烷的存在会导致对压力的错误估计^[1-4], 这个问题越来越受到包裹体分析和研究者所关注。国外学者已做了大量关于水合物相平衡及其地质地球化学特征的研究^[5-9], 而流体包裹体中水合物的研究主要集中在含 CO_2 体系^[10-16], 关于包裹体中甲烷水合物主要是在实验模拟和人工合成条件的研究^[17]。由于拉曼光谱是基于对物质分子及其内部振动模式的检测, 通过原位变温拉曼光谱检测可以清楚地判别水合物出现或消失, 这为准确获取水合物的生成条件提供了理论依据。因此, 相对直接目测的显微测温来说, 拉曼光谱获得的结果就更为准确可靠^[4]。近年来原位拉曼光谱分析得到了广泛的重视和应用^[18, 19], 国内外已有不少关于人工合成甲烷水合物生成实验条件的拉曼光谱研究^[17, 20, 21], 而本文选用 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系天然流体包裹体进行研究, 通过原位拉曼光谱技术和相平衡计算来准确获取包裹体中甲烷水合物的生成条件, 该研究结果对天然流体包裹体定量分析和地质条件下甲烷水合物相平衡预测都具有重要的意义^[4, 22-24]。

1 样品与实验条件

研究样品取自南黄海盆地常州(CZ)35-2-1井的钻井岩芯, 属于二叠系栖霞组灰岩地层。该灰岩发育大量石英脉, 矿物组合为石英、方解石和绿泥石。本次研究的流体包裹体赋存于石英脉中。实验所用仪器为法国 Jobin Yvon 公司生产的 LabRam-010 激光拉曼光谱仪, 该仪器采用显微共焦系统, CCD 信号检测系统, 灵敏度高, 仪器光学分辨率约 1.5 cm^{-1} , 实验前用单晶硅标准样对拉曼光谱仪进行校正。实验条件为: 激光光源波长 514.5 nm , 共焦孔 $1000\text{ }\mu\text{m}$, 狭缝 $400\text{ }\mu\text{m}$, 积分时间为 60 s , 积分次数为 3 次, 环境温度为 $19\text{ }^\circ\text{C}$ 。温度控制采用英国 Linkam 公司生产的 THMS-600 冷热台, 经过标准物质校正, $-196\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的误差为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

室温下 ($19\text{ }^\circ\text{C}$) 对本次研究的流体包裹体拉曼光谱分析显示, 包裹体中流体组成为 CH_4 和 H_2O , 如图 1 所示。气相成分以甲烷为主, 未检测到水蒸气信号; 液相以水为主要, 溶解有部分甲烷气体。水的伸缩振动拉曼光谱特征分析表明^[25], 该体系盐度非常低, 盐度几乎为零, 所以包裹体可作为 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系处理。

2 实验过程及结果

为准确获取包裹体中甲烷水合物的生成温度, 本次研究

收稿日期: 2006-05-15, 修订日期: 2006-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40072042)和中国石油大学博士基金(Y060132)项目资助

作者简介: 陈勇, 1976年生, 中国石油大学(华东)地球资源与信息学院讲师 e-mail: yongchen@hpu.edu.cn * 通讯联系人

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用原位拉曼光谱对该样品进行分析以避免直接显微测温肉眼观察带来误差。由于甲烷水合物优先在气液相界面生成^[4]，所以拉曼光测的测试点选择靠近气液相界面附近的液相。首先尝试以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 缓慢降温，在每个温度点稳定 5 min 以上，并在每个温度点进行拉曼光谱原位监测，但温度一直降到 $-13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 也未检测到甲烷水合物出现，这可能与体系处于过饱和的亚稳态有关。为确保水合物生成，我们另外采用了两种温度控制过程进行测量：一种是快速冷冻到 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后升温进行拉曼光谱检测水合物的消失温度。这个过程未得到很好的水合物拉曼光谱信号，可能是由于快速冷冻使体系处于过冷的亚稳定状态未能形成大量水合物^[1, 4]，即便是在 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 也没有很好的水合物信号。另一种方法是先快速冷冻到 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后升温到 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后再冷冻到 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后缓慢升温进行拉曼光谱分析。升温速率均采用 $2\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，当接近水合物生成温度时采用 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，在每个测试温度点稳定 10 min 以上。由于这个过程经过反复的冷冻和升温过程，在 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下获得了非常明显的甲烷水合物信号，如图 2 所示。甲烷水合物的最强拉曼峰在 2903.07 cm^{-1} ，其肩峰位于 2914.37 cm^{-1} ，可以清楚判定该水合物为 I 型甲烷水合物^[17]。图 2 中 3097.33 cm^{-1} 为冰的拉曼峰^[26, 27]，在该温度下没有检测到气相甲烷的拉曼信号，说明在 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下只有冰和水合物两相共存，

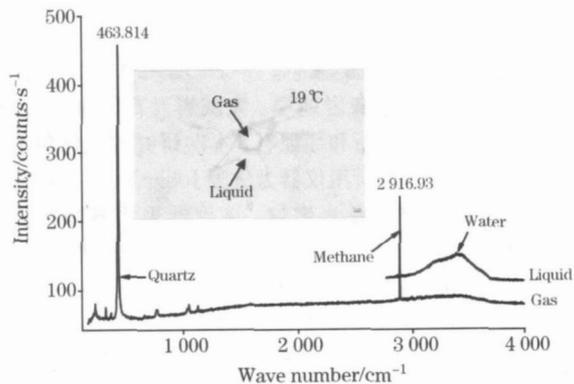


Fig 1 The photo and Raman spectra of studied fluid inclusion at room temperature

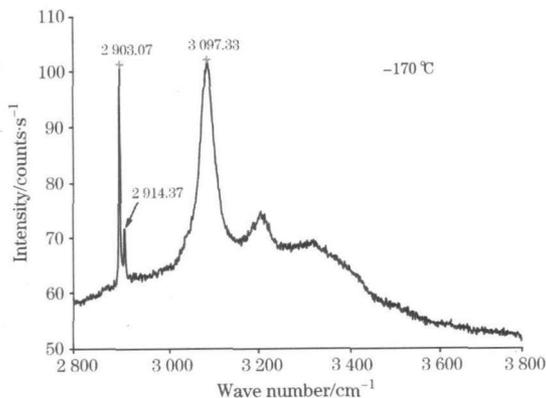


Fig 2 Raman spectra of methane hydrate and ice in fluid inclusion at $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$

没有气相物质，从包裹体的显微照片(见图 3)中也可以看出不存在气相(气泡)，这说明该体系相对水合物生成来说水是过量的。此外，在低温条件下未检测到任何盐类水合物的拉曼信号，说明流体的盐度非常低^[26, 27]，再次证实把该体系当作 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 处理是合理的。

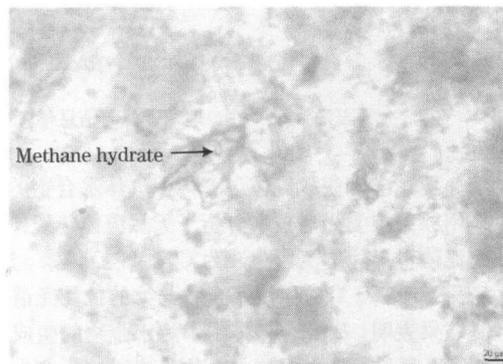


Fig 3 The photo of methane hydrate in fluid inclusion at $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 甲烷水合物生成条件分析

采用第三种温度控制方法对甲烷水合物生成过程进行了原位拉曼光谱研究。通过原位拉曼光谱反复监测，共测试了 100 多个温度点，获得了甲烷水合物完全消失温度(生成温度)点附近的拉曼光谱，如图 4 所示。由图 4 中可以看到，随着温度升高，I 型甲烷水合物在 2903.81 cm^{-1} 处的拉曼峰强度明显减弱，最后在 $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完全消失，仅有液相溶解甲烷的拉曼光谱信号，峰位中心在 2908 cm^{-1} 。因此，包裹体中甲烷水合物完全消失的温度为 $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，该温度即为该包裹体中甲烷水合物的生成温度。

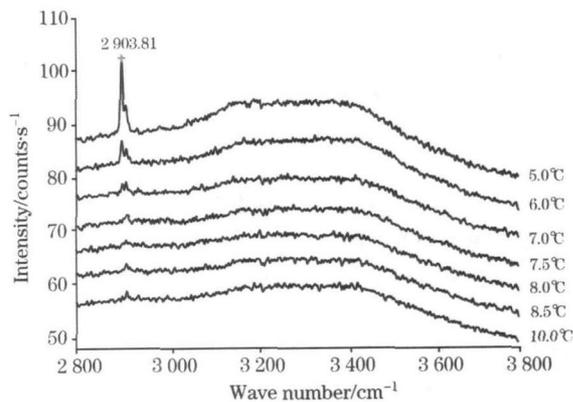


Fig 4 *In situ* Raman spectra of methane hydrate at different temperature

梅东海等^[28]研究了甲烷水合物在 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的平衡，笔者对其数据进行曲线拟合得到纯水中甲烷水合物的生成温度与压力的关系，如图 5 所示。由图 5 中可以看出，随着压力增加，水合物的生成温度升高，压力与温度之间存在很好的线性关系。由原位拉曼光谱分析知道本次研究包裹体中甲烷水合物的生成温度为 $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (280.65 K)，利用图 5

中的公式计算得到包裹体中甲烷生成的压力为 5 587.3 MPa。所以本次研究包裹体中甲烷水合物的生成条件为: 7.5 °C, 5 587.3 MPa。

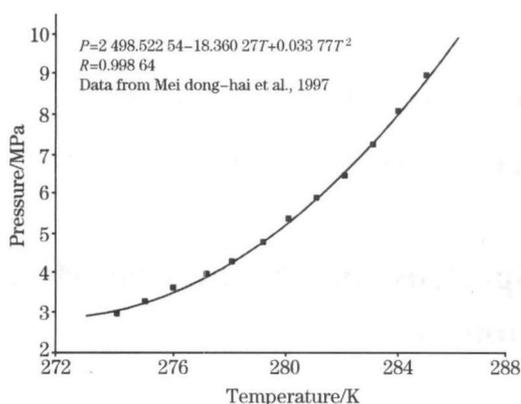


Fig 5 The relationship between pressure and temperature under the formation condition of methane hydrate in $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ system

4 结论和认识

准确测定包裹体中甲烷水合物生成条件的对包裹体物理化学性质研究有着重要的意义。本文通过原位变温拉曼光谱技术对 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系天然流体包裹体中甲烷水合物的生成条件进行了监测, 成功获得了甲烷水合物生成温度, 并根据 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中甲烷水合物生成的温度-压力相平衡关系计算了流体包裹体中甲烷水合物的生成压力, 最终得到了本次研究包裹体中甲烷水合物生成的温压条件为: 7.5 °C, 5 587.3 MPa。研究表明, 原位拉曼光谱是获取包裹体中水合物生成条件的一种有效方法。在原位拉曼光谱分析技术基础上, 结合相平衡关系不仅可以准确获取包裹体中甲烷水合物的生成条件, 而且为进一步计算包裹体中甲烷在气液两相的绝对浓度提供了重要参数, 这为流体包裹体拉曼光谱定量分析指出了一个新的方向。

致谢: 南京大学地球科学系胡文瑄教授无偿提供了本次研究样品, 美国国家地质调查研究所周义明教授提供了部分甲烷水合物研究资料, 在论文写作过程中得到南开大学张存洲教授的热情指导, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Roedder E. Review in Mineralogy, 1984, 12: 251.
- [2] Bakker R J. Bol. Soc. Esp. Mineral, 1995, 18(1): 15.
- [3] LU Hua-zhang, FAN Hong-ru, NI Pei, et al(卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等). Fluid Inclusion(流体包裹体). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2005. 228.
- [4] LIU Bin(刘斌). Thermodynamics of Hydrocarbon Fluid Inclusions(烃类包裹体热力学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2005. 149.
- [5] Robinson D B, Mehta B R. Canadian Petrol. Tech., 1971, 10: 33.
- [6] Ng H J, Robinson D B. American Institute of Chemical Engineers J., 1977, 23: 477.
- [7] Ng H J, Robinson D B. Fluid Phase Equilibria, 1985, 21: 145.
- [8] Dubessy J, Thierry R, Canals M. European J. of Mineral, 1992, 4(5): 873.
- [9] Kvenvolden K A. Organic Geochemistry, 1995, 23(11-12): 997.
- [10] Diamond L W. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 273.
- [11] Bakker R J, Thierry R. Application of Clathrates to Fluid Inclusions Studies. Short Course on Fluid Inclusions in Minerals(eds. de Vivo B, Frezzotti M L), Virginia Tech., 1994. 191.
- [12] Bakker R J, Dubessy J, Cathelineau M. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(10): 1658.
- [13] Bakker R J. Computer Geoscience, 1997, 23(1): 1.
- [14] Diamond L W. Introduction to Phase Relations of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Fluid Inclusions. In Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Application (eds. de Vivo B, Frezzotti M L), Short Course of the IMA Working Group "Inclusions in Minerals" (Pontignano-Siena, 1-4 September, 1994), Virginia Tech, 1994. 131.
- [15] Dholabhal P D, Kalogerakis N, Bishnoi P R. International, J. Chem. Eng. Data, 1993, 38: 650.
- [16] Yerokhin A M. Geochemistry International, 1993, 31: 107.
- [17] Subramanian S. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158-160: 813.
- [18] DUAN Ti-yu, SU N Qiang, ZHENG Ha-fei(段体玉, 孙楠, 郑海飞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 902.
- [19] LI Jing-feng, ZHENG Ha-fei, LI Wen-xia(李竞峰, 郑海飞, 李文霞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1257.
- [20] LÜ Wan-jun(吕万军), F Ming Chou, Robert G Burruss, et al. Geochemica(地球化学), 2005, 34(2): 187.
- [21] LEI Hua-yan, GUAN Bao-cong, LIU Jian-hui, et al(雷怀彦, 官宝聪, 刘建辉, 等). Geoscience(现代地质), 2005, 19(1): 83.
- [22] CHEN Duo-fu, ZHAO Zhen-hua, XIE Qi-lai, et al(陈多福, 赵振华, 解启来, 等). Geochemica(地球化学), 2001, 30(6): 585.

- [23] XU Hong, LIU Shou-quan, WANG Jian-qiao, et al(许红, 刘守全, 王建桥, 等). Marine Geology Letters(海洋地质动态), 2001, 17(7): 8.
- [24] Zatssepina O Y, Buffeu B A. Geophysical Research Letters, 1997, 24(13): 1567.
- [25] CHEN Yong, ZHOU Yao-qi, ZHANG Da-gang(陈勇, 周瑶琪, 章大港). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(4): 216.
- [26] Ni Pei, Ding Jun-ying, Rao Bin. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(1): 108.
- [27] ZHANG Nai, ZHANG Da-jiang, ZHANG Shui-chang, et al(张霖, 张大江, 张水昌, 等). Science in China(中国科学), 2005, 35(12): 1165.
- [28] MEI Dong-hai, LIAO Jian, WANG Lu-kun, et al(梅东海, 廖健, 王璐琨, 等). Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高校化学工程学报), 1997, 17(3): 225.

***In situ* Temperature-Dependent Raman Spectroscopic Studies on Methane Hydrate Forming in Natural Fluid Inclusion**

CHEN Yong, ZHOU Yao-qi

Resources and Information College, China University of Petroleum, Laboratory of Geochemistry and Lithosphere Dynamics, Dongying 257061, China

Abstract It is always a difficult problem to accurately identify the formation condition of gas hydrates in fluid inclusions in conventional ways. The present paper introduces a new method to get the formation condition of methane hydrate in natural fluid inclusion by *in situ* Raman spectroscopy. The researched fluid inclusion is in a $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ system identified by Raman spectroscopy at room temperature. In order to obtain the Raman spectra of methane hydrate, the experimental temperature was controlled in three ways, and the Raman spectra of methane hydrate and ice were obtained at $-170\text{ }^\circ\text{C}$ in the third way. The results of *in situ* Raman spectroscopy show that the temperature of methane hydrate forming in the authors' interested inclusion is $7.5\text{ }^\circ\text{C}$. According to the equilibrium between water and methane hydrate in the $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, the authors' computed the pressure for the methane hydrate formation to be 5.5873 MPa . The authors' study shows that the *in situ* Raman spectroscopy is an effective method to obtain the formation condition of gas hydrates in fluid inclusions.

Keywords Fluid inclusion; $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ system; Methane hydrate; *In situ* Raman spectroscopy

(Received May 15, 2006; accepted Aug. 16, 2006)