

文章编号: 0253-2239(2010)s100501

拉曼光谱在碳酸盐岩储层流体包裹体研究中的应用

李 静^{1,2} 查 明¹ 周汉国³ 陈银³

¹ 中国石油大学(华东)地球资源与信息学院, 山东 青岛 266555
² 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266555
³ 胜利油田分公司新疆勘探开发中心, 山东 东营 257017

摘要 利用共焦显微技术和空间扫描方法对碳酸盐储层流体包裹体进行了拉曼光谱研究。在实验过程中,以流体包裹体为中心进行了横向 X-Y 扫描和纵向 Z 扫描(光学层析)拉曼光谱测量,样品温度分别为:20 ℃, -40 ℃, -80 ℃和-170 ℃。当流体包裹体尺寸相对比较较小或深藏在样品内部时,它们的拉曼光谱信号常被其它特别是来自主矿物的干扰信号所淹没。为改善包裹体拉曼光谱的信噪比,对于流体包裹体的拉曼光谱测量作为一个三维成像问题来处理,从理论分析和实验测量两方面全面分析了共焦拉曼显微镜物镜的数值孔径(NA)、填充因子和像差以及共焦孔径等参数各自对空间横向分辨率和纵向分辨率的影响。

关键词 光谱学;拉曼光谱;流体包裹体;共焦孔径

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201030.s100501

Application of Raman Spectra in Fluid Inclusion of Carbonate Reservoir

Li Jing^{1,2} Zha Ming¹ Zhou Hanguo³ Chen Yin³

¹ College of Resources and Information, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China
² College of Storage and Architecture Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China
³ Xinjing Exploration and Development Center of Shengli Oilfield Branch Company, Dongying, Shandong 257017, China

Abstract The spatial scanning Raman spectra method is applied in the study of fluid inclusion of carbonate reservoir. Some inclusions of carbonate reservoir are examined by microscopic confocal Raman spectral methods. In experimental process, X-Y scanning and depth profile(Z scanning) have been finished around the inclusion, with sample temperature of 20℃, -40℃, -80℃ and -170℃. Because the size of some inclusions are relatively small or hidden deeply in sample, their Raman spectra signals are often buried in some noises and other disturbing signals which stem from main mineral. The experimental results show that the original experimental spectral curve of the inclusion does not almost distinguish from the original experimental spectral curve of pure main mineral(rock core) when relative large size of confocal pinhole is used. It is found that the number aperture (NA) and the fill factor of objective are important to the performance of lateral resolution, whereas the size of confocal pinhole is critical to the longitudinal resolving ability of microscopic confocal Raman spectroscopy.

Key words spectroscopy; Raman spectra; fluid inclusion; confocal pinhole

OCIS codes 300.6440; 300.6170

收稿日期: 2010-03-02; 收到修改稿日期: 2010-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(40772081)和中国石油股份有限公司重点科技攻关项目(HBYT-WTY-2008-JS-1)资助课题。

作者简介: 李 静(1967—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事地学方面的微观研究。E-mail: jingli@upc.edu.cn

导师简介: 查 明(1958—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事油气成藏机理的宏观及微观研究。

E-mail: mzha@upc.edu.cn

1 引 言

地壳构造活动中捕获的流体包裹体,基本上完整地记录了并长期保留至今整个构造发生、发展和演化过程,所以它反映了当时地质环境中的各种地质地球化学信息。业已证明,利用流体包裹体的特征去推断油气注入史是研究油气成藏过程的一个有效途径和手段^[1~6]。虽然显微共焦拉曼已得到广泛应用^[7,8],但是,在利用拉曼微探针分析法对气液包裹体成分分析的实际测量中经常遇到信噪比低的情况:首先,包裹体的体积过小或包裹体的气液相密度很小,使得拉曼散射光信号本身很小;其次,包裹体位于样品内部距岩心薄片表面的距离大,不仅激发光和包裹体的拉曼散射光易被主矿物吸收而衰减,并且基体主矿物若具有强的荧光和拉曼散射,将严重干扰包裹体的拉曼信号。为克服上述问题,本文将流体包裹体的拉曼光谱测量作为一个三维成像空间分辨光谱问题来处理,从理论上分析了影响共焦显微拉曼光谱仪的横向和纵向空间分辨能力的主要仪器参数,同时在拉曼光谱实验中适当调整和选择上述仪器参数,提高了信噪比。

2 理论分析

共焦扫描显微术具有三维空间成像能力,并且可以根据传递函数的概念统一定义三维共焦成像的分辨率及其与扫描共聚焦显微镜的光路排布、物镜像差、针孔尺寸和透镜孔径函数等的内在关系^[9]。结合本工作的实际情况,对仪器的横向和纵向空间分辨能力予以分析。

2.1 仪器横向空间分辨率

共焦显微拉曼光谱仪大都采用无穷远共轭方式的显微镜,物镜使用无限远像差校正型,被测样品放置在物镜焦平面上。人们首先认识到它的横向分辨率是相同孔焦比的普通显微镜的1.4倍。其中,激发光路中的针孔起到一个空间滤波器的作用,使激光成为一个高斯能量分布的TEM₀₀模式的光束,经显微物镜聚焦后,其光斑内能量分布为

$$I = I_0 \exp(-2r^2 / \omega_0^2), \quad (1)$$

式中 I_0 为光斑中心处光强, r 为计算点到光斑中心的距离, ω_0 为高斯光束束腰半径。由于预先被扩展的激光光束对物镜的填充程度可能有所不同,故引入填充因子 Φ 来表征这种填充效应。若 $\Phi > 1$,则表明过填充,会造成激光束过截取;而 $\Phi = 1$,则表明物镜的入瞳正好被激光束适度填充,这时(1)式可改

写为

$$I(r, \omega_0) = I_0 \exp(-2r^2 / \omega_0^2 \Phi^2), \quad (2)$$

若 Φ 逐渐增大,可将激光近似为平行光,样品上的激光束如同平行光被聚焦后衍射所形成的艾里(Airy)光斑,其直径为

$$d = 1.22 \lambda / NA, \quad (3)$$

式中 NA 为物镜的数值孔径,是物空间的折射率 n 和孔径角 u 的正弦的乘积 $n \sin u$ 。对于给定波长的光,物镜的数值孔径愈大,则其分辨本领愈高。实际上,高倍的显微物镜,其数值孔径值一定也大。如此,为提高横向空间分辨率则要求物镜的焦距短和相对孔径大,但为获得较完善的像,常须使物镜的结构复杂化,而且在某些情况下,例如变温拉曼需要与冷热台联用,也不允许使用焦距很短的显微物镜。

通过仪器对一个具有明显阶跃边界的样品的响应特性的分析,可以判断仪器的横向分辨率,系统对阶跃边界的响应越尖锐,横向分辨率越高^[9]。简单计算分析可以看出,填充因子 Φ 值仅影响聚焦光斑内部能量的分布,当 Φ 值增大后可间接使横向分辨率减弱,而物镜的数值孔径却直接决定光斑大小,数值孔径越大则光斑直径越小横向分辨能力越高。同时还需指出,测量光路共焦针孔开大,对横向分辨能力并无影响,但若针孔开得过小不但达不到减小样品上收集面积的作用,反而造成杂散光增大使信噪比降低。

2.2 仪器纵向空间分辨率

普通光学显微镜除了平面像分辨率受到衍射极限的限制之外,另一个限制就是它的有限焦深。自从共焦显微术提出以后,人们很快认识到它具有很强的纵向深度的分辨能力,而且可大大减小杂散光所形成的噪声。分析仪器有关参数对空间分辨率的影响时,必须注意到,在实际的共焦显微镜中,使用的既不是理想的点光源也不是理想的点探测器,它们都是具有有限大小的。共焦系统中在光源光路中的第一个针孔的作用仅作为空间滤波器给样品提供一个衍射受限的照明,它对共焦成像质量并不具有关键性作用,但放在探测器前的第二个针孔对于共焦明场显微成像则有重要的影响。为此,对于一个给定的物镜,可以将探测器前面所加的共焦针孔的尺寸调节到同样品上拉曼散射光束通过显微镜系统在针孔平面上所成的像大小相同,从而使得共焦系统得到优化^[10~12]。

综上所述,就流体包裹体研究实际情况而言,在影响空间分辨率的诸多仪器参数中,放在探测器前

的第二个针孔的孔径大小,对纵向空间分辨本领(层析性)的影响是最关键的。在具体的流体包裹体拉曼光谱实验研究中应该注意到不同共焦针孔大小对实验结果的影响。

3 实验和结果分析

3.1 实验仪器和测试条件

实验所用典型岩心样品取自冀中坳陷任丘油田任 28 井,样品所属地层系统为中上元古界—蓟县系—雾迷山组,主要沉积相为浅海相,属于储集层,其岩性为灰褐色或褐灰色白云岩夹深灰色页岩和泥质白云岩,流体包裹体主要出现在方解石脉及次生石英中。预先将含有流体包裹体的岩心样品制成光片,厚度为 $30\ \mu\text{m}$,以供拉曼光谱测量之用。

在拉曼光谱测试中,采用的仪器是法国 Jobin Yvon 公司生产的 LabRam-010 激光拉曼光谱仪和英国 Renishaw 公司生产的 inVia 激光显微拉曼光谱仪,测量采用激发激光波长为 $514.5\ \text{nm}$,激光输出功率为 $0.1\ \text{W}$ 。上述两个谱仪都与扫描共聚焦显微镜联用,备有数值孔径分别为 $0.90(100\times)$, $0.75(50\times)$ 和 $0.25(10\times)$ 的显微物镜;并配有 X-Y 自动扫描平台,还具有 Z 扫描功能。变温拉曼光谱测量时,联用了英国 Linkam 公司生产的 THMS-600 冷热台,该冷热台温度范围可达 $-196\ ^\circ\text{C}\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 。

3.2 实验结果和讨论

通常在流体包裹体的拉曼光谱图中,包括包裹体本身和其周围的基体主矿物的拉曼散射光谱两部分。图 1 中,数值孔径为 0.90 ,温度为 $20\ ^\circ\text{C}$,其中拉曼位移波数小于 $1500\ \text{cm}^{-1}$ 的锐拉曼峰均来自基体主矿物 α -石英晶体拉曼活性光学模 A_1, E_T 和 E_L ;位于拉曼位移波数 $3200\sim 3600\ \text{cm}^{-1}$ 之间的宽峰则来自于流体包裹体内的液态水。在实际的拉曼光谱测试过程中,即使将激发激光聚焦在流体包裹体上,随着探测器前的共焦针孔孔径的逐渐开大,例如到 $400\ \mu\text{m}$ 时,流体包裹体周围的基体主矿物的很强的荧光和拉曼散射大量进入光谱总信号中,而真正属于包裹体的拉曼信号则受到严重压制和干扰,几乎看不到,如图 1 中光谱曲线 *a* 所示,其共焦孔径为 $400\ \mu\text{m}$ 。而当将共焦针孔孔径逐渐缩小到 $50\ \mu\text{m}$ 时,流体包裹体周围的基体主矿物的荧光和拉曼散射光信号在光谱总信号中逐渐减弱,而真正属于包裹体的拉曼信号则逐渐增强,如图 1 中光谱曲线 *b* 所示,其共焦孔径为 $50\ \mu\text{m}$ 。需要指出,在图 1 中的

光谱曲线 *a* 和光谱曲线 *b* 的水平基线原本是一致的(接近数值 18.0),但为观察方便和明晰起见,将光谱曲线 *a* 纵坐标数值上移了 150 。通过两条光谱曲线 *a* 和 *b* 对比可以明显看出,共焦针孔缩小后,位于 $464\ \text{cm}^{-1}$ 的 α -石英晶体拉曼活性光学模 A_1 峰强降低了一半($155:340$),而表征包裹体内的液态水的宽峰反而增强了近一倍($62:31$)。同时也表明,为了得到更纯净的流体包裹体的拉曼光谱,还需要进一步缩小共焦针孔,当然也就需要付出更长的测量时间为代价,而具体的仪器参数的选择则视研究的需要而定。

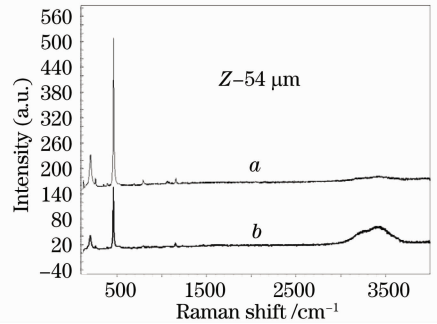


图 1 流体包裹体拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of fluid inclusion

图 2 中,数值孔径为 0.90 ,共焦孔径为 $50\ \mu\text{m}$,其中不同光谱曲线是样品于室温($20\ ^\circ\text{C}$)下直接在拉曼谱仪显微镜样品台上在 Z 扫描过程(步长为 $2\ \mu\text{m}$)中样品处于不同高度(图中标注高度是相对仪器选定基准而言的)时得到的,其中 $Z-54\ \mu\text{m}$ 表示聚焦激光束腰纵向高度正位于包裹体内的情况,在该拉曼光谱曲线上,峰值 $3419.52\ \text{cm}^{-1}$ 被指认为液态水的拉曼散射。从图 2 中可以看出,属于包裹体的拉曼信号随着 Z 扫描过程发生明显的有规律的变化。

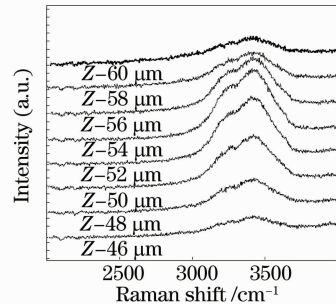


图 2 流体包裹体室温拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of fluid inclusion

流体包裹体纵向 Z 扫描的低温拉曼光谱实验结果如图 3 所示,其数值孔径为 0.75 ,共焦孔径为

50 μm , 温度为 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于显微拉曼光谱仪在与冷热台联用时, 样品必须置于冷热台内, 使用 $100\times$ 短焦显微物镜受到了限制, 改用 $50\times$ 的显微物镜(数值孔径为0.75)。从图3中可以看出, 属于包裹体的拉曼信号随着Z扫描过程同样发生明显的有规律的变化。在Z-54 μm 拉曼光谱曲线上, 峰值 3094.49 cm^{-1} 被指认为固态水(冰)的拉曼散射, 由于处于低温下的结晶, 峰宽显著变窄。

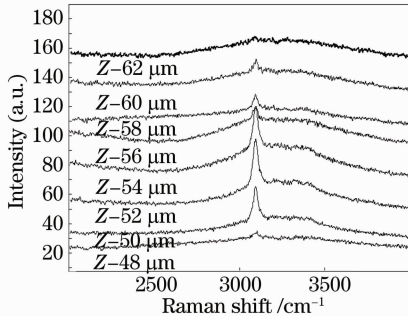


图3 流体包裹体低温拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of fluid inclusion

在具体某一个包裹体的拉曼光谱实验过程中, 前述的共焦针孔缩小的步骤不可能选择一步到位的作法。因共焦针孔很小时, 可接收的光通量也就很小, 在样品中的每一个空间位点就必须耗费很长时间采用多次累加方法才能得到一条光谱曲线, 这对包裹体空间扫描光谱是不利的。所以, 应当采用逐次将共焦针孔缩小, 同时结合空间扫描过程观察光谱曲线的共焦效果和确定包裹体的准确空间位点, 达到既提高了光谱信噪比同时又不耗时过长的目标。

4 结 论

本文通过理论分析以及实验对比研究, 明确了在碳酸盐岩流体包裹体拉曼光谱研究中影响共焦显微拉曼光谱仪的横向和纵向空间分辨能力的主要仪器参数, 研究结果表明, 放在探测器前的共焦针孔的孔径大小, 对纵向空间分辨本领(层析性)的影响是最关键的, 而显微物镜的数值孔径是次要的。在拉曼光谱实验中适当调整 and 选择相关仪器参数, 可以得到相当满意的信噪比。

致谢 对南开大学张存洲教授在拉曼光谱测量方面及本文撰写过程中给予的热情支持与帮助, 表示诚挚的谢意!

参 考 文 献

- G. Turrell, J. Corset Raman Microscopy: Developments and Applications[M]. London: Academic Press Limited, 1996. 329~342
- Ni Pei, Jean Dubessy, Ding Junying *et al.*. Application of in-situ cryogenic Raman spectroscopic technique to fluid inclusion study [J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, **16**(1): 173~180
倪培, Jean Dubessy, 丁俊英等. 低温原位拉曼光谱技术在流体包裹体研究中的应用[J]. *地学前缘*, 2009, **16**(1): 173~180
- Lü Xinbiao, Yao Shuzhen, He Mouchun. The determining of the salinity of the ore-forming fluid inclusions using MLRM [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, **8**(4): 429~433
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
- Chen Yong, Zhou Yaoqi, Yan Shiyong *et al.*. The application of laser Raman spectroscopy to obtaining internal pressure of fluid inclusion [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2006, **27**(1): 69~73
陈勇, 周瑶琪, 颜世永等. 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[J]. *地球学报*, 2006, **27**(1): 69~73
- Ge Yunjing, Chen Yong, Zhou Yaoqi. Advance in low temperature phase transition and Raman spectrum technique in composition determination of fluid inclusions [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, **27**(3): 207~210
葛云锦, 陈勇, 周瑶琪. 流体包裹体成分测定的低温相变和显微拉曼光谱分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2008, **27**(3): 207~210
- Xu Peicang, Li Rubi *et al.*. Raman Spectroscopy in Geosciences [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1996, 114~123
徐培苍, 李如璧等. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996. 114~123
- Chen Yu, Guo Shouguo, Shi Lingyun. Application of spectroscopy in identification of golden saltwater pearl [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1706~1709
陈育, 郭守国, 史凌云. 光谱学在金黄色海水珍珠鉴定中的应用[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1706~1709
- Heng Hang, Ke Weizhong. Research of blue ballpoint pen inkblot based on confocal micro-Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2305~2308
衡航, 柯惟中. 基于共焦显微拉曼光谱的蓝色圆珠笔迹的研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2305~2308
- Min Gu. Principles of Three-Dimensional Imaging in Confocal Microscopies [M]. Wang Guiging, Chen Zhen, Yang Lisong Transl. Beijing: New Times Press, 2000. 1~4, 112~114
M. 顾. 共焦显微术的三维成像原理[M]. 王桂英, 陈侦, 杨莉松译. 北京: 新时代出版社, 2000. 1~4, 112~114
- G Turrell, J. Corset. Raman Microscopy: Developments and Applications [M]. London: Academic Press Limited, 1996. 43~48
- Xu Xiaoxuan, Lin Haibo, Wu Zhongchen *et al.*. Resolution improvement of Raman depth profile [J]. *Journal of Infrared Millimeter Waves*, 2003, **22**(1): 63~67
徐晓轩, 林海波, 武中臣等. 提高深度剖析拉曼光谱的纵向分辨能力[J]. *红外与毫米波学报*, 2003, **22**(1): 63~67
- Xu Xiaoxuan, Wang Jiyou, Zhu Jian *et al.*. Analysis of fluorescent and Raman spectra with spatial resolution (depth analysis) method [J]. *Journal of Infrared Millimeter. Waves*, 2001, **20**(3): 169~173
徐晓轩, 王吉有, 朱箭等. 空间分辨(深度剖析)光谱法在拉曼和荧光光谱中的应用[J]. *红外与毫米波学报*, 2001, **20**(3): 169~173