

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2020.01.001

拉曼光谱技术在深海原位探测中的研究进展

杜增丰^{1,3}, 张鑫^{1,2,3*}, 郑荣儿⁴

(1 中国科学院海洋研究所中国科学院海洋地质与环境重点实验室深海极端环境与生命过程研究中心,
山东 青岛 266071;

2 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237;

3 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071;

4 中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 拉曼光谱是一种分子指纹光谱, 在物质成分识别和定量分析领域已得到广泛应用, 近年来也逐渐应用于深海极端环境的原位探测。回顾了激光拉曼光谱技术的发展历程, 介绍了国内外已经研发的深海激光拉曼光谱探测系统, 并着重介绍了各系统在深海冷泉、热液等极端区域对喷口流体、沉积物孔隙水、自生碳酸盐岩、水合物等目标物的原位探测和应用, 最后总结了限制拉曼光谱技术在深海取得更多应用的因素, 可以为拉曼光谱技术未来的发展提供参考。

关键词: 拉曼光谱; 冷泉; 热液; 原位探测

中图分类号: P715.5 文献标识码: A 文章编号: 1673-6141(2020)01-0002-011

Research Progress and Prospect of Laser Raman Spectroscopy for *In-situ* Detection in Deep Ocean

DU Zengfeng^{1,3}, ZHANG Xin^{1,2,3*}, ZHENG Ronger⁴

(1 Key Lab of Marine Geology and Environment & Center of Deep Sea Research, Institute of Oceanology,
Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2 Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology,
Qingdao 266237, China;

3 Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

4 College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: As a molecular fingerprint technique, Raman spectroscopy has been widely used in the qualitative identification and quantitative analysis for the targets, and it has also been gradually applied to the *in situ* detection of deep-sea extreme environment in past decades. The development of the laser Raman spectroscopy for deep ocean *in situ* detection is reviewed. The kinds of deep ocean Raman spectrometers developed by

基金项目: Supported by Natural Science Foundation of Shandong Province (山东省自然科学基金博士基金, ZR2019BD029), National Key Research and Development Program of China (国家重点研发计划项目, 2016YFC0302103)

作者简介: 杜增丰 (1986 -), 男, 河北保定人, 博士, 助理研究员, 主要从事激光光谱探测研究。 **E-mail:** duzengfeng@qdio.ac.cn

收稿日期: 2019-09-29; **修改日期:** 2019-12-09

* **通信联系人.** E-mail: xzhang@qdio.ac.cn

now are introduced, and the applications of the spectrometers for *in situ* detection of the seepage fluids, the sediment pore water, the carbonate minerals, and the hydrate are also presented. Finally, the factors that limit the broader application of the Raman spectroscopy in the deep ocean are summarized and discussed, which provides a reference for the future development of Raman spectroscopy.

Key words: Raman spectroscopy; cold seep; hydrothermal vent; *in situ* detection

1 引言

拉曼光谱是一种基于拉曼散射效应的分子指纹光谱, 尤其是激光器、光电感应器件 (Charged-couple device, CCD) 和电子计算机发明以来, 拉曼散射日益受到科研人员的重视, 激光拉曼光谱技术也逐渐发展成为一种研究分子结构的强大工具^[1-2]。

由于拉曼光谱具备实时、连续、非接触并可同时探测多组分的优点, 近年来激光拉曼光谱技术逐渐应用到水下, 尤其是深海极端环境下的原位物质成分探测与分析, 数套适用于深海环境的深海激光拉曼光谱探测系统已经得到初步应用。本文综述了近年来激光拉曼光谱技术在深海原位探测领域的发展历程和最新应用, 并对激光拉曼技术在深海原位探测领域可能的发展趋势进行了展望。

2 拉曼光谱技术的发展

1928 年印度科学家 Raman 和他的学生 Krishnan 以及前苏联科学家 Landsberg 和 Mandelstam 分别独立发现了拉曼散射效应^[3]。当光照射到样品表面时, 除了大部分直接透射或者反射外, 还有极少部分光子可能与样品分子发生碰撞, 使入射光的传播方向偏离原来入射光的方向, 即光的散射。散射光频率未发生变化, 即入射光子与样品分子未发生能量转移, 这种散射称为弹性散射, 主要包括瑞利散射 (Rayleigh scattering)、米散射 (Mie scattering)^[3-4]; 散射光频率产生变化, 即入射光子与样品分子发生了能量转移, 这种散射称为非弹性散射, 主要包括拉曼散射 (Raman scattering)、布里渊散射等 (Brillouin scattering)^[5-7]。

拉曼散射可以通过经典电磁理论和量子力学两种角度进行解释: 经典电磁理论认为在入射光电场的作用下样品分子产生诱导偶极矩而导致极化, 从而产生拉曼散射光子; 量子观点认为入射光子与样品分子相互作用, 激发样品分子发生跃迁 - 回落过程, 在这一过程中少量样品分子与入射光子发生能量转移, 从而产生拉曼散射光子^[1]。

拉曼光谱是一种分子光谱, 可以反映分子内部的能级结构^[8-9], 表征了分子振动、转动能级的信息。但拉曼信号是一种弱信号, 平均 $10^6 \sim 10^8$ 个入射光子才能产生一个拉曼光谱信号^[8]。直到上世纪 60 年代强单色光源激光器被发明并作为激发光源引入拉曼散射研究之后, 基于拉曼散射效应的光谱分析技术才得以迅速发展并且在物质结构研究、成分识别等领域得到了越来越广泛的应用。

2.1 拉曼光谱信号强度

由玻尔兹曼分布可知, 斯托克斯散射和反斯托克斯散射两者的跃迁几率相差极大, 因此斯托克斯线的强度远远大于反斯托克斯线的强度。一般而言, 拉曼光谱探测中所说的拉曼信号强度指的是斯托克斯谱线的强度^[10]。斯托克斯拉曼谱线强度可以表达为

$$I = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\nu_0 - \nu)^2}{\nu [1 - \exp(-h\nu/kT)]} g_n \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)^2, \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常数, c 为光在真空中的速度, ν_0 为入射光的频率, ν 为斯托克斯散射光的频率, k 为玻尔兹曼常数, T 为介质的热力学温度, g_n 是介质分子振动的简并度, $(\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)$ 是极化率张量分量随简

正坐标的变化。

从式 (1) 可以看出, 斯托克斯散射的强度与 $(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k)$ 的平方成正比, 近似的与入射光频率的四次方成正比相关^[10-12]。Placzek 等人^[13] 基于分子极化理论量化了斯托克斯散射强度的表达式为

$$A \propto \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \sigma_a(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{\text{vib}}) d\bar{\nu} N(V) I(\bar{\nu}_0) \Omega_C, \quad (2)$$

式中 $\bar{\nu}_0$ 是激发光的波数, $\bar{\nu}_{\text{vib}}$ 是分子振动辐射波的波数, σ_a 是介质分子的拉曼散射截面, $N(V)$ 是拉曼散射体积内的分子数量, I 是样品辐照度, Ω_C 是接收立体角。

进一步推导, 可得入射光经过一块厚度为 l 的介质, 在 ω_s 频率上发射的散射光的功率 $P(\omega_s)$ 为

$$P(\omega_s) = P(\omega_L) N l \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega. \quad (3)$$

式中, $P(\omega_L)$ 为入射光的总强度, N 为单位体积内的分子数, $\Delta\Omega$ 为收集立体角, $(d\sigma/d\Omega)$ 为介质的微分散射截面, 是一个表征拉曼散射能力的物理量。一般而言, 拉曼散射的微分散射截面都极小, 量级在 10^{-30} 左右。以 1 cm 长、气压为 1/76 个标准大气压的气体样品为例, 每立体角的拉曼信号强度约为入射光强的 10^{-14} , 由此可见, 自发拉曼散射是一种弱信号散射^[1]。

2.2 溶液中溶质的拉曼信号强度

根据前人的研究^[14-16], 对公式 (3) 进行简化可以得到溶液中溶质的拉曼信号强度公式为

$$A = K I_0 L C \sigma, \quad (4)$$

式中 A 为样品分子拉曼光谱峰的线下面积, K 为由仪器决定的参数, I_0 为入射激光强度, L 为激光与样品有效作用光程, C 为样品溶质的浓度, σ 为样品分子的拉曼散射截面。

为了降低仪器本身的不稳定性和激光输出强度等外界因素对定量分析的干扰, Dunk 等人^[16] 提出可以选取内定标峰作为参考。对于溶质浓度较低的水溶液来说, 水的含量一般可以认为是恒定的, 因此对溶质的拉曼光谱定量分析, 常选取水的拉曼特征峰作为内定标峰, 通过溶质的特征拉曼峰强度与溶剂水的拉曼峰强度的比值, 可以将溶质的拉曼强度标准化。

根据公式 (4) 可以得到溶质和水的拉曼峰强度为

$$A_{\text{sample}} = K I_0 L C_{\text{sample}} \sigma_{\text{sample}}, \quad (5)$$

$$A_{\text{water}} = K I_0 L C_{\text{water}} \sigma_{\text{water}}. \quad (6)$$

根据内定标法, 可得溶质标准化后的拉曼光谱强度 A_{sample}^* 表达式为

$$A_{\text{sample}}^* = \frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{water}}} = \left(\frac{C_{\text{sample}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{\sigma_{\text{sample}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = S C_{\text{sample}}. \quad (7)$$

对于某一特定浓度的溶液, 可以认为溶剂水的浓度保持不变, 并且当温度、压强等外界条件不变时, 溶质和溶剂水的拉曼散射界面也不发生改变, 此时认为系数 S 为恒定常数。由此可见, 溶液中溶质的浓度与其标准化后的拉曼光谱强度成正比, 这是内定标法用于定量分析的理论基础。

在实验室条件 (常温常压) 下的拉曼光谱定量分析方法已经比较成熟, 除了内定标法外还有主成分回归分析法、偏最小二乘法等多种方法^[16-18]。由于深海环境的压强、温度以及浑浊度等因素带来的困难, 因而拉曼光谱技术常被用于深海原位探测中的定性分析。最近几年, 随着实验室深海极端环境模拟实验工

作的进展, 在掌握 SO_4^{2-} 、 CH_4 、 CO_2 等探测目标物在深海极端环境 (高压, 高 / 低温) 的拉曼光谱特性的基础上^[19-21], 拉曼光谱技术才逐渐向深海环境下的原位定量分析的应用迈进。

3 拉曼光谱技术在深海原位探测中的应用

由于深海环境的极端性和复杂性, 深海原位探测面临着极大的挑战。基于拉曼光谱技术的原位探测方法具有非接触、不需要样品预处理、可同时探测多组分等优点, 因此拉曼光谱技术在深海原位探测中得到了越来越广泛的应用。美国蒙特利湾海洋研究所、中国海洋大学、中国科学院海洋研究所、中国科学院大连化学物理研究所、法国海洋开发研究院、德国柏林工业大学等先后研发出用于浅海、深海乃至深渊进行原位探测的拉曼光谱系统^[22-27]。

3.1 深海渗漏流体的拉曼光谱原位探测

20 世纪八十年代相继在海底发现热液、冷泉渗漏以来^[28], 随着研究的深入, 人们逐渐认识到海底冷泉及热液系统连通了大洋岩石圈、海洋水圈以及底栖生物圈, 是深海物质与能量的运输通道^[29]。深海渗漏现象对生物地球化学过程的反应机理^[30] 乃至深海不同圈层的相互影响^[31] 都具有极为重要的意义, 而对冷泉、热液系统的研究往往是从渗漏流体中具有指示意义的各类成分的分析开始。

之前常用取样然后带回实验室分析的方法对深海渗漏流体 (冷泉、热液喷口流体等) 中的成分进行研究, 然而由于取样过程中温度、压强以及氧化还原条件的改变, 会导致流体中的成分逸散或者发生化学反应, 从而导致实验室内分析结果无法获得流体中各成分的真实的原位浓度。

美国蒙特利湾海洋研究所 (Monterey bay aquarium research institute, MBARI) 的科研人员在激光拉曼光谱技术的深海原位探测领域做出了开拓性的工作。他们研发了国际上首台深海原位激光拉曼光谱仪 (Deep ocean Raman *in situ* spectrometer, DORISS)^[22,32], 并且将 DORISS 系统用于深海渗漏流体的原位拉曼光谱探测。Sheri White 等人将 DORISS 系统用于深海热液喷口流体的原位探测, 成功获取了约 2700 m 深的高温热液流体的原位拉曼光谱 (如图 1 所示)^[33], 但由于进样装置是开放式的, 导致热液流体与周围海水不可避免的混合, 热液喷口流体成分的原位探测精度仍有待提升。



图 1 DORISS 系统在 Sea Cliff 原位探测热液喷口高温流体^[33]

Fig.1 DORISS was deployed to *in situ* detect the hydrothermal vent fluids in the Sea Cliff^[33]

张鑫等人为 DORISS 系统研发了拉曼探针 (如图 2 所示)^[34], 并将该探针用于深海沉积物孔隙水中各成分的原位探测与分析, 发现不同深度处的沉积物孔隙水中甲烷和硫酸根的变化规律, 验证了深海沉积物中甲烷厌氧氧化反应 (Anaerobic oxidation of methane, AOM) 的存在^[34,35]。

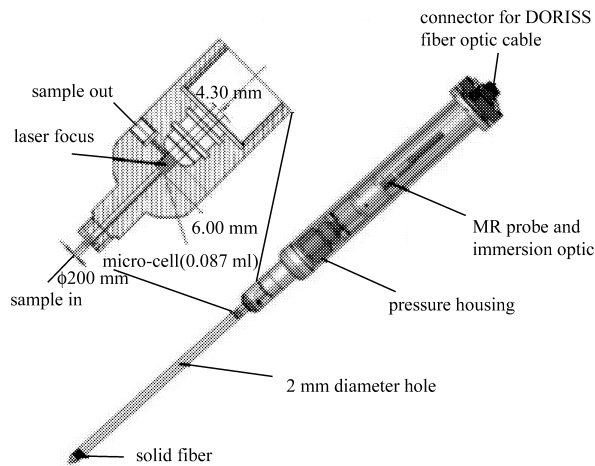


图 2 DORISS 系统上用于原位探测孔隙水的拉曼探针^[34]

Fig.2 Raman probe for DORISS to *in situ* detect the sediment pore water^[34]

中国科学院海洋研究所的张鑫等人研发了国内首套探针式深海激光拉曼光谱探测 (Deep ocean *in situ* spectrometer with Raman insertion probes, 简称 RiP) 系统^[24], 并将之用于深海渗漏流体的原位探测。

通过研发适用于深海热液喷口高温、强腐蚀性、高浑浊度等极端条件的拉曼探头 (Raman insertion probe for hydrothermal vent fluids, RiP-Hv), 在国际上首次对温度高达 290 °C 的高温热液流体进行了精确的原位定量探测与分析 (如图 3 所示)^[24]。结合实验室内的定标工作和目标物在模拟深海热液条件下的拉曼光谱特性研究, RiP 系统已经可以对高温热液喷口流体的温度、成分 (如 CO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, H_2 等) 等物理化学参数进行原位探测与分析^[36-40]。

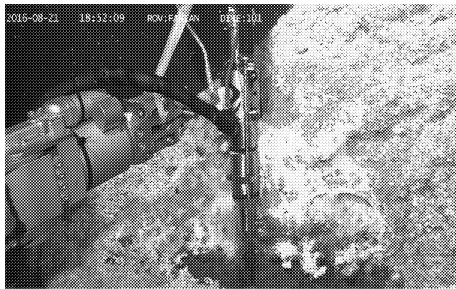


图 3 RiP-Hv 系统对冲绳海槽热液喷口流体进行原位探测^[24]

Fig.3 RiP-Hv system was deployed to *in situ* detect the hydrothermal vent fluids in the Okinawa Trough^[24]

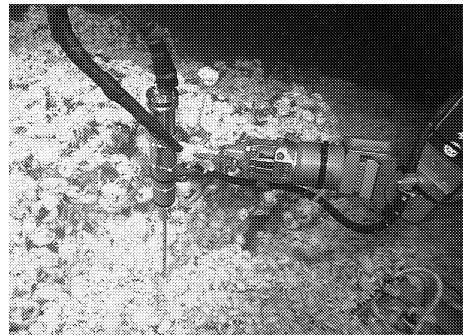


图 4 通过 RiP-Pw 探头对冷泉喷口附近生物群落下覆水进行原位探测^[41]

Fig.4 RiP-Pw system was deployed to *in situ* detect the fluids under the chemosynthetic communities^[41]

杜增丰等人通过研发的适用于深海沉积物孔隙水的原位拉曼探针 (Raman insertion probe for pore water, RiP-Pw), 对我国南海冷泉喷口附近生物群落内部下覆水进行了原位拉曼探测与分析 (如图 4 所示)^[41]。通过获取的原位拉曼光谱获得了生物群落下覆水中溶解态甲烷、硫酸根和悬浮态自然硫随所处深度的分布特征, 推断在生物群落内部可能存在类 AOM 反应。

中国海洋大学郑荣儿等人研发了国内首套深海自容式激光拉曼光谱探测 (Deep ocean compact autonomous Raman spectrometer, DOCARS) 系统。杜增丰等人利用 DOCARS 系统在国际上首次获得了 4003 m 深度的自带样品的双波长激发的深海原位拉曼光谱 (如图 5 所示)^[23], 并验证了 DOCARS 系统对常见酸

根离子 (如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^-) 的定量探测能力。

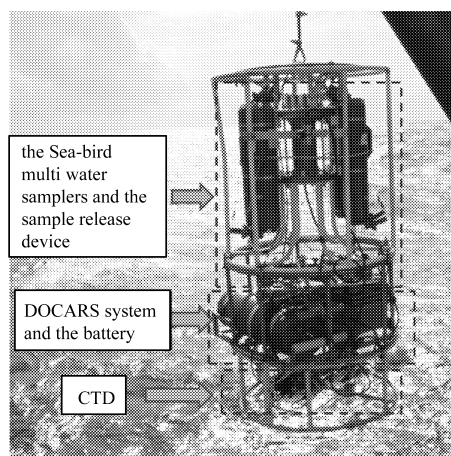


图 5 DOCARS 系统搭载采水器进行原位探测^[23]

Fig.5 DOCARS system in conjunction with CTD, multi water samplers and the sample release device for *in situ* detection^[23]

此后, 通过对 DOCARS 系统进行后续改造与升级, 中国海洋大学研制完成了两套用于海底观测网搭载的激光拉曼光谱仪器节点, 其中第一套 (OUC-Raman-I) 作为观测网试运行的测试机, 于 2016 年 8 月底布放并接入观测网运行。第二套 (OUC-Raman-II) 作为观测网长期工作的运行机, 采用双机备份设计, 同时配备两套拉曼光谱探测舱, 分别在可见 (532 nm) 和近红外 (785 nm) 激光激发下运行。根据需要, 两探测舱可交替运行或并行工作。该仪器节点于 2017 年 6 月 15 日布放并接入海底观测网运行 (如图 6 所示), 两套节点自入网之后皆已运行一年之久, 并获取了大量连续观测数据。

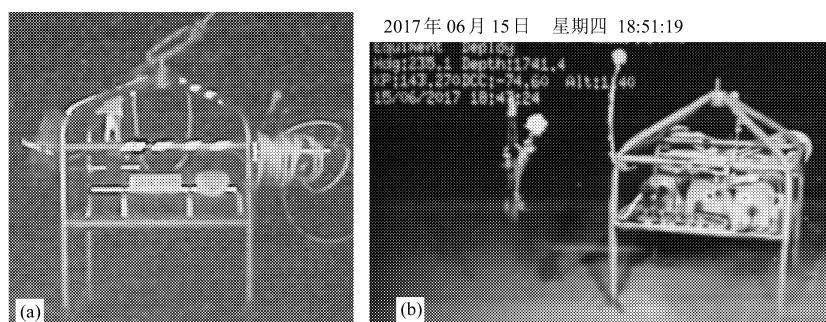


图 6 两套 OUC-Raman 节点在海底观测网搭载布放图

Fig.6 Two OUC-Raman instrument nodes were located on the seafloor observatory network

2018 年中国海洋大学推出了面向深海极端环境探测的新一代小型水下拉曼光谱系统, 该系统采用一体化设计, 系统尺寸 $\text{Dia}172 \times \text{L}362 \text{ mm}$, 体积与 DORISS 系统探头相当, 采用机械手夹持方式作业, 该系统已成功在深海冷泉、热液区进行了测试和应用。该系统有望作为深海极端环境的常规探测装置在远程缆控水下机器人 (Remote operated vehicle, ROV) 和水下载人潜水器 (Human occupied vehicle, HOV) 上进行配备。

中国科学院大连化学物理研究所李灿、范峰滔团队在深海紫外激光拉曼光谱领域进行探索^[42], 研发了国际上首台以紫外激光作为激发光源的深海拉曼光谱仪, 成功通过了在马里亚纳海沟进行的 7000 m 海

试验证, 创造了最大工作水深记录, 并且获取了原位光谱数据^[25]。

3.2 海底天然气水合物的拉曼光谱原位探测

天然气水合物广泛分布在极地、永久冻土带及深海沉积物中^[43-44]。研究天然气水合物是全球气候变化问题的重要组成部分, 同时深海沉积物中埋藏的天然气水合物分解会直接导致海底麻坑、海底冷泉渗漏等地质现象^[45]。同时的甲烷渗漏也为海底化能合成菌提供了碳源和能量, 进而维系了化能生态系统^[46]。已有研究表明, 海底冷泉、热液等深海流体渗漏现象与天然气水合物的成藏与分解直接相关, 并且气源充足时深海渗漏流体会在原位快速生成天然气水合物^[47-48]。由此可见, 深海是研究天然气水合物物理化学特性的天然试验场。拉曼光谱技术被越来越多的应用到海底天然气水合物的原位探测与分析领域。

美国 MBARI 的 Keith Hester 等人将甲烷、二氧化碳等气体样品带到冷泉环境下在深海生成了天然气水合物, 并通过 DORISS 系统对生成的水合物样品进行了原位探测与分析^[49-51], 基于获取的原位拉曼光谱数据, 对快速生成的天然气水合物样品的物理化学特性进行了分析。

张鑫等人通过研发的适用于海底天然气水合物的原位拉曼探针 (Raman insertion probe for gas hydrate, RiP-Gh) 在国际上首次对我国南海冷泉喷口区域裸露在海底的天然气水合物进行了原位探测与分析 (如图 7 所示)^[52]。

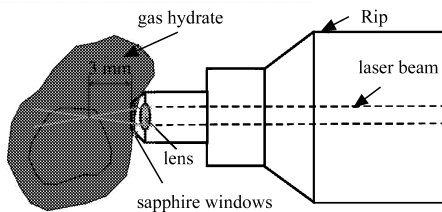


图 7 RiP-Gh 探头原位探测天然气水合物示意图^[52]

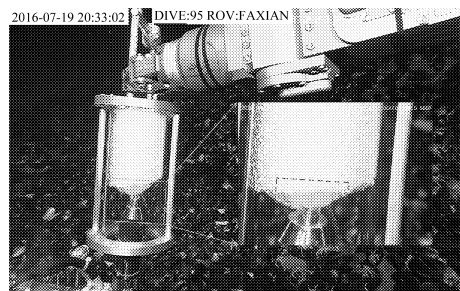


Fig.7 Schematic diagram of *in situ* detection of natural gas hydrate using RiP-Gh system^[52]

图 8 通过 RiP-Gh 探头对冷泉流体快速生成的甲烷水合物样品进行原位探测^[47]

Fig.8 RiP-Gh system was deployed to *in situ* detect the synthetic gas hydrate formed by cold seep flow^[47]

杜增丰等人通过 RiP-Gh 探头对我国南海冷泉喷口流体及流体快速形成的天然气水合物进行了原位探测与分析 (如图 8 所示)^[47]。通过分析快速生成的天然气水合物的原位光谱数据, 提出了富含自由气体的冷泉流体快速生成水合物的两个促进因素: 冷泉喷口附近普遍存在的自生碳酸盐岩屑或有机物碎屑充当了天然气水合物快速生成所需的成核颗粒; 大量气泡形成的气-液界面大大增加了接触面积从而促进水合物快速生成。

3.3 海底岩石的拉曼光谱原位探测

White 等人通过研发水下精准定位装置 (Precision underwater positioner, PUP), 将 DORISS 系统应用于海底热液烟囱体及附近的岩石、菌席等目标的原位探测, 初步获知了以上目标物中含有的主要成分^[33]。White 还对取自不同海区的冷泉、热液喷口附近的多类矿物样品进行了实验室内显微拉曼光谱分析, 建立了基于拉曼光谱的岩石识别、分类方法^[53]。

席世川等人将适用于海底岩石矿物的拉曼探头 (Raman insertion probe for mineral and rocks, RiP-Mr) 应用到水下岩石矿物的原位探测与分析领域, 通过对我国南海两个活跃度不同的冷泉喷口附近的岩石进行原位拉曼光谱探测与分析, 证明了冷泉渗漏强度对周围自生碳酸盐岩的结晶度有直接的影响^[54]。他们还

将 RiP-Mr 探头用于不同位置的热液烟囱体的原位探测, 结果表明, 不同位置的热液烟囱体的拉曼光谱特征峰具有较为显著的差异, 为热液系统演化等问题的研究提供了一种新方法。

4 总结与展望

拉曼光谱技术具备实时、连续、非接触并可同时探测多组分等独到的优点, 因此被越来越多的应用到深海极端环境下的原位探测分析。但是, 由于常规拉曼散射效应是一种弱散射, 导致激光拉曼光谱技术对目标物的探测灵敏度较低, 到现在为止激光拉曼光谱技术多应用在冷泉、热液等探测目标物浓度较为异常的区域, 尚未在更大范围内取得理想的应用成果。激光拉曼光谱技术的另一大局限性在于对没有拉曼活性的探测目标物 (如海水中阳离子、烟囱体中的金属元素等) 不具备探测能力, 单次测量无法得到足够丰富的有效信息。为了进一步拓展激光拉曼光谱技术在深海原位探测领域的应用范围, 科研人员针对以上两处局限做出了不懈的努力。

针对现有常规拉曼光谱探测技术灵敏度较低这一问题, 科研人员提出了各种拉曼信号增强方法以提高拉曼光谱技术的探测灵敏度。根据公式 (3) 可知, 在探测仪器和待测样品确定的情况下, 样品的拉曼信号强度与入射激光强度 $P(\omega_L)$ 、有效作用光程 l 、微分散射截面 $d\sigma/d\Omega$ 、收集立体角 $\Delta\Omega$ 正相关。多次反射腔拉曼信号增强方法通过腔内的多次反射增强 $P(\omega_L)$, 可以将拉曼信号增强 10^2 倍; 液芯光纤拉曼光谱增强方法通过液芯光纤内激发激光的多次全反射, 使 l 和 $\Delta\Omega$ 大大增加, 可以将拉曼信号增强 10^3 倍; 共振拉曼光谱增强方法通过共振大大提高 $d\sigma/d\Omega$, 可以将拉曼信号增强 $10^4 \sim 10^6$ 倍; 表面增强拉曼光谱技术通过物理增强和化学增强两方面的作用极大地提高 $d\sigma/d\Omega$, 可以将拉曼信号增强 $10^{14} \sim 10^{15}$ 倍。

针对探测能力不足这一问题, 拉曼光谱技术与其他水下原位传感技术联用, 成为当今深海原位探测技术的发展趋势之一。通过不同原理的水下探测技术的联用, 可以实现对阴阳离子、气液固态等不同类型探测目标物的有效探测。

各类拉曼光谱增强方法, 在实验室内已有较为成熟的研究基础, 但是由于深海复杂环境带来的困难和挑战, 到目前为止尚无基于以上几种增强技术的深海原位激光拉曼光谱仪; 将拉曼光谱技术与其他水下传感技术联用, 虽然拥有着广阔的应用前景, 但到目前为止还未有较多的应用实例。以上两个方向也正是激光拉曼光谱技术在深海原位探测领域的主要发展趋势。

参考文献:

- [1] Lu Tongxing, Lu Yiquan. *Principle and Application of Laser Spectroscopy* [M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2009 (in Chinese).
陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用. 第 2 版 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [2] Du Zengfeng. *Detection of Acid Radical Ions with DOCARS and LCOF-Raman System and Spectral Analysis of Sediment Pore Water* [D]. Qingdao: Doctoral Dissertation of Ocean University of China, 2015 (in Chinese).
杜增丰. 基于 DOCARS 和 LCOF-Raman 的酸根离子探测和沉积物孔隙水的光谱分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学博士论文, 2015.
- [3] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008, 93-101.
- [4] Cox A J, DeWeerd A J, Linden J. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections [J]. *American Journal of Physics*, 2002, **70**(6): 620-625.

- [5] Zhang Mingsheng. *Laser Light Scattering Spectroscopy* [M]. Beijing: Science Press, 2008 (in Chinese).
张明生. 激光光散射谱学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [6] Zhang Shulin. *Raman Spectroscopy and Low Dimensional Semiconductors* [M]. Beijing: Science Press, 2008 (in Chinese).
张树霖. 拉曼光谱学与低维纳米半导体 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [7] Gauglitz G, Vo-Dinh T. *Handbook of Spectroscopy* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [8] Smith E, Dent G. *Modern Raman Spectroscopy: a Practical Approach* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [9] McCreery R L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [10] Zhu Ziyang, Gu Renao, Lu Tianhong. *Application of Raman Spectroscopy in Chemistry* [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998 (in Chinese).
朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.
- [11] Colthup N. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [12] Grasselli J G, Bulkin B J. *Analytical Raman Spectroscopy* [M]. New Jersey: Wiley, 1991.
- [13] Placzek G. Handbuch der Radiologie, edited by Marx E. [J]. *Nature*, 1934, **6**(2): 205.
- [14] Pelletier M J. *Analytical Applications of Raman Spectroscopy* [M]. New Jersey: Wiley-Blackwell, 1999.
- [15] Gallagher A, Brewer P G, Peltzer E T, et al. Searching for CO₂ in marine seiment pore waters: Methods and detection limits using laser Raman spectroscopy [J]. *In MBARI report*, 2012.
- [16] Dunk R M, Peltzer E T, Walz P M, et al. Seeing a deep ocean CO₂ enrichment experiment in a new light: laser Raman detection of dissolved CO₂ in seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(24): 9630-9636.
- [17] Hutchinson E J, Shu D, Laplant F, et al. Measurement of fluid film thickness on curved surfaces by Raman Spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy*, 1995, **49**(9): 1275-1278.
- [18] Kontoyannis C G, Bouropoulos N C, Koutsoukos P G. Use of Raman spectroscopy for the quantitative analysis of calcium oxalate hydrates: application for the analysis of urinary stones [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(1): 64-67.
- [19] Lu W, Chou I M, Burruss R C. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sI methane hydrate in the absence of a vapor phase by *in situ* Raman spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(2): 412-422.
- [20] Lu W, Chou I M, Burruss R C, et al. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the CH₄-H₂O system with measured Raman shifts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(16): 3969-3978.
- [21] Wang X, Wang X, Chou I M, et al. Properties of lithium under hydrothermal conditions revealed by *in situ* Raman spectroscopic characterization of Li₂O-SO₃-H₂O (D₂O) systems at temperatures up to 420 °C [J]. *Chemical Geology*, 2017, **451**: 104-115.
- [22] Brewer P G, Malby G, Pasteris J D, et al. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2004, **51**(5): 739-753.
- [23] Du Z, Li Y, Chen J, et al. Feasibility investigation on deep ocean compact autonomous Raman spectrometer developed for in-situ detection of acid radical ions [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, **33**(2): 545-550.

- [24] Zhang X, Du Z, Zheng R, *et al.* Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, **123**: 1-12.
- [25] Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. The successful sea trial of the first UV laser Raman spectrometer for *in situ* detection in deep ocean [EB-OL]. (2007-04-04) [2019-12-09]. http://www.dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/201811/t20181119_5187722.html (in Chinese).
中国科学院大连化学物理研究所. 我所研发 7 千米级深海探测紫外激光拉曼光谱仪获得海试成功 [EB-OL]. (2007-04-04) [2019-12-09]. http://www.dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/201811/t20181119_5187722.html.
- [26] Lehaitre M, Charlou J L, Donval J P, *et al.* Raman spectroscopy: New perspectives for *in situ* shallow or deep ocean exploration [C]//*Geophys. Res. Abstr.* 2005, **7**: 03032.
- [27] Schmidt H, Ha N B, Pfannkuche J, *et al.* Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **49**(3): 229-234.
- [28] Paull C K, Hecker B, Commeau R, *et al.* Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa [J]. *Science*, 1984, **226**(4677): 965-967.
- [29] Levin L A, Baco A R, Bowden D A, *et al.* Hydrothermal vents and methane seeps: rethinking the sphere of influence [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2016, **3**: 72.
- [30] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, *et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, **407**(6804): 623-626.
- [31] Niemann H, Lösekann T, de Beer D, *et al.* Novel microbial communities of the Haakon Mosby mud volcano and their role as a methane sink [J]. *Nature*, 2006, **443**(7113): 854-858.
- [32] Pasteris J, Wopenka B, Freeman J J, *et al.* Raman spectroscopy in the deep ocean: successes and challenges [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, **58**(7): 195A-208A.
- [33] White S N, Dunk R M, Peltzer E T, *et al.* *In situ* Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge) [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, **7**(5): Q05023.
- [34] Zhang X, Walz P M, Kirkwood W J, *et al.* Development and deployment of a deep-sea Raman probe for measurement of pore water geochemistry [J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, **57**(2): 297-306.
- [35] Zhang X, Hester K C, Ussler W, *et al.* *In situ* Raman-based measurements of high dissolved methane concentrations in hydrate-rich ocean sediments [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(38): 134-144.
- [36] Xi Shichuan, Zhang Xin, DuZengfeng *et al.* A method based on Raman shift of sulfate for detection of the deep-sea hydrothermal fluid temperature [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(11): 76-80 (in Chinese).
席世川, 张 鑫, 杜增丰等. 硫酸根拉曼频移用于深海热液温度探测的方法探讨 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, **38**(11): 76-80.
- [37] Li L, Zhang X, Luan Z, *et al.* *In situ* quantitative Raman detection of dissolved carbon dioxide and sulfate in deep-sea high-temperature hydrothermal vent fluids [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, **19**(6): 1809-1823.
- [38] Li L, Zhang X, Luan Z, *et al.* Raman vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H₂ up to 400 °C and 40 MPa [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, **49**(10): 1722-1731.
- [39] Xi S, Zhang X, Luan Z, *et al.* A direct quantitative Raman method for the measurement of dissolved bisulfate in acid-Sulfate fluids [J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, **72**(8): 1234-1243.

- [40] Li L, Zhang X, Luan Z, *et al.* A new approach to measuring the temperature of fluids reaching 300° and 2 mol/kg NaCl based on the Raman shift of water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, **72**(11): 1621-1631.
- [41] Du Z, Zhang X, Luan Z, *et al.* *In situ* Raman quantitative detection of the cold seep vents and fluids in the chemosynthetic communities in the South China Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, **19**(7): 2049-2061.
- [42] Fan F, Feng Z, Li C. UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(12): 4794-4801.
- [43] Kvenvolden K A. Gas hydrates — geological perspective and global change [J]. *Reviews of Geophysics*, 1993, **31**(2): 173-187.
- [44] Lu H, Seo Y, Lee J, *et al.* Complex gas hydrate from the Cascadia margin [J]. *Nature*, 2007, **445**(7125): 303-306.
- [45] Sloan Jr E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. *Nature*, 2003, **426**(6964): 353-359.
- [46] Fisher C R. Chemoautotrophic and methanotrophic symbioses in marine invertebrates [J]. *Reviews in Aquatic Sciences*, 1990, **2**: 399-436.
- [47] Du Z, Zhang X, Xi S, *et al.* *In situ* Raman spectroscopy study of synthetic gas hydrate formed by cold seep flow in the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, **168**: 197-206.
- [48] Brewer P G, Orr F M, Friederich G, *et al.* Gas hydrate formation in the deep sea: *In situ* experiments with controlled release of methane, natural gas, and carbon dioxide [J]. *Energy & Fuels*, 1998, **12**(1): 183-188.
- [49] Hester K C, Dunk R M, Walz P M, *et al.* Direct measurements of multi-component hydrates on the seafloor: pathways to growth [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, **261**(1-2): 396-406.
- [50] Hester K C, White S N, Peltzer E T, *et al.* Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2006, **98**(2-4): 304-314.
- [51] Hester K C, Dunk R M, White S N, *et al.* Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(12): 2947-2959.
- [52] Zhang X, Du Z, Luan Z, *et al.* *In situ* Raman detection of gas hydrates exposed on the seafloor of the South China Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, **18**(10): 3700-3713.
- [53] White S N. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals [J]. *Chemical Geology*, 2009, **259**(3-4): 240-252.
- [54] Xi S, Zhang X, Du Z, *et al.* Laser Raman detection of authigenic carbonates from cold seeps at the Formosa Ridge and east of the Pear River Mouth Basin in the South China Sea [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, **168**: 207-224.