



# 烃和烃类包裹体的拉曼特征

张 鼎<sup>①\*</sup> 田作基<sup>①</sup> 冷莹莹<sup>②</sup> 王汇彤<sup>①</sup> 宋孚庆<sup>①</sup> 孟建华<sup>①</sup>

(<sup>①</sup> 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; <sup>②</sup> 中国冶金地质总局山东正元资源勘查研究院, 济南 250014)

**摘要** 通过大量烃标样拉曼分析发现: 饱和烃以甲基、亚甲基在  $2700\sim 2970\text{ cm}^{-1}$  区域有强烈的拉曼谱峰为特征; 异构骨架在  $748\text{ cm}^{-1}$  处有一强的拉曼效应; 环六环在  $804\text{ cm}^{-1}$  处有一个强的拉曼效应; 苯环有二个拉曼特征峰( $988, 3058\text{ cm}^{-1}\pm$ ), 以  $988\text{ cm}^{-1}\pm$  为主; 己烯在  $1294, 1635$  和  $2996\text{ cm}^{-1}\pm$  有三个烯键( $\text{C}=\text{C}$ )拉曼特征峰, 以  $1635\text{ cm}^{-1}\pm$  为主. 论证了: (1) 烃类的拉曼图与烃类的含碳个数无关, 只与烃类分子结构和基团特征有关; (2) 相同的烃类如正构烷烃类的拉曼光谱图相同; (3) 不能简单地由烃类的特征峰来判断烃种类(如  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$ )和某烃相对含量, 尤其在混合烃类或烃类包裹体中. 对比石油四大组分总的拉曼光谱图特征, 将烃类包裹体的拉曼光谱图分成五种: 饱和烃型拉曼光谱图、烷烃+沥青型拉曼光谱图、沥青型拉曼光谱图、荧光型拉曼光谱图、甲烷型拉曼光谱图. 据烃类包裹体的拉曼光谱图特征将烃类包裹体分成五大种类: 高饱和烃(气或液)烃类包裹体、含沥青饱和烃(气或液)烃类包裹体、低饱和烃(气或液)烃类包裹体、沥青质(气或液)烃类包裹体、高甲烷盐水包裹体.

**关键词** 拉曼 拉曼光谱图 石油 烃类包裹体

印度物理学家拉曼于 1928 年发现在散射光中除了有与入射光频率相同的谱线外, 还有与入射光频率发生位移且强度极弱的谱线, 前者是已知的瑞利散射光, 后者称拉曼效应. 拉曼效应是光子与分子发生非弹性碰撞而发生的. 每个分子或基团产生的拉曼光谱谱带的数目多少、位移大小、谱带强度和形状等都直接与分子或基团的振动及转动相关联, 即同一个基团如甲基基团的拉曼效应是具独特性, 也可以理解为不同的有机物中甲基基团的拉曼效应是相同的. 近年很多学者利用拉曼分子微探针(LRM)成功地测定了单个包裹体内气液相中各类分子基团的相对摩尔百分比, 尤其在冷冻下定量测试盐水包裹体中的阴离子团( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等)<sup>[1,2]</sup>. 以前人们认为烃类包裹体中的低碳烃类如  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  等可用拉曼检测

出来<sup>[3-6]</sup>. 但烯烃和炔烃类( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  和  $\text{C}_4\text{H}_6$ ) 在成熟的石油中一般没有, 因为它们在沉积物中很快用氢还原为链烷烃或用硫化氢还原为硫赶<sup>[7]</sup>, 即烃类包裹体中应该没有烯烃和炔烃类组分, 用拉曼检测出烃类包裹体中的  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  和  $\text{C}_4\text{H}_6$  组分的真实性有待认证. 另外  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  都是由甲基亚甲基组成, 理论上讲共同的基团组成其拉曼特征应是相同的, 并且在石油中低碳烃含量很低, 大部分高碳烃类具有与低碳烃类相同的基团, 怎样从如此多的烃类混合物中分析出几个低碳烃? 烃类包裹体是被包裹在矿物中的石油、天然气、或石油和天然气的混合, 在对大量的烃类包裹体测试中发现, 多数烃类包裹体拉曼光谱图是以荧光宽缓拉曼峰为特征, 少量是有明显拉曼峰, 但也大体相似, 并不是每一个烃类包裹体都有一个特征的拉曼光谱图. 从理论上

讲不同时期不同地区的烃类包裹体都会有各自烃组分特征, 应该有不同的拉曼效应才对. 可为什么会只有几种拉曼光谱图呢?

## 1 烃类标样的拉曼特征

### 1.1 实验测试条件

本文所有拉曼测试都是在北京石油勘探开发研究院实验中心引进的 JY 公司显微激光拉曼仪(RM-1000)上测试的, 并在常温常压下用  $514.32\ \mu\text{m}$  激光测试样品, 因考虑激光打在有机样品上的时间长了可能会引发有机质的分解, 故多用短时间(1 s)测试; 为了有利于对比, 所有样品及下面的烃包裹体样都是在此条件下进行的. 为确保测试样品的准确性, 在开始测试拉曼标样时, 首先都对仪器用国际统用的单晶硅进行了校对.

### 1.2 饱和烃拉曼特征

作者曾对一些烃类标样(所有用的标样都是在中国计量科学院所购的国家标准样品)进行过实验, 提出饱和烃最显著拉曼特征是在  $2700\sim 2970\ \text{cm}^{-1}$  区域有一系列强烈的拉曼效应<sup>[8]</sup>. 图1中的正戊烷、正己烷、正庚烷, 它们的含碳数是不同的, 但因为它们的分子都是由甲基( $-\text{CH}_3$ )( $2871\ \text{cm}^{-1}\pm$ )和亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )( $2933\ \text{cm}^{-1}\pm$ )组成, 分子结构又相同, 而拉曼光谱图是由分子结构或基团离子决定的, 故它们的拉曼光谱图是一样的, 即拉曼峰的波数是相同的. 在1 s、激光斑  $10\ \mu\text{m}$ , 激光强度4 W的同样条件下测试, 碳数大的正构烷烃基团特征拉曼峰强度相对要强, 这是因为基团个数多的原因.

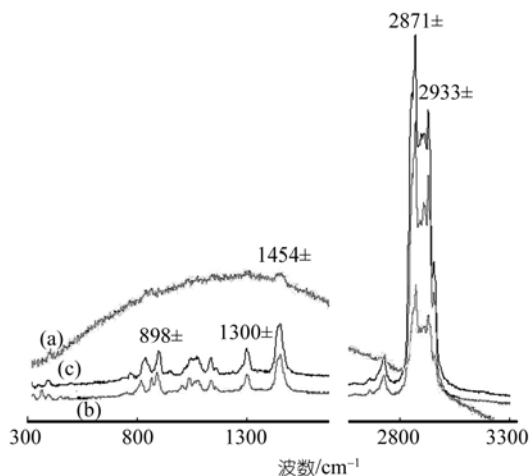


图1 正构烷烃类的拉曼光谱图特征

(a) 正戊烷; (b) 正己烷; (c) 正庚烷

在《石油中饱和烃类的拉曼特征》一文中已详细阐明异构烷烃类的拉曼特征<sup>[8]</sup>. 图2中的3个实例更进一步说明: 在  $748\ \text{cm}^{-1}\pm$ 处都有异构骨架拉曼位移, 在异构烷烃类拉曼谱图中  $2911\ \text{cm}^{-1}\pm$ ( $\equiv \text{CH}$ 亚甲基)特征峰拉曼强度增强. 前人一般将  $2911\ \text{cm}^{-1}\pm$ 认定是甲烷的特征峰, 在混合烃组分(或烃类包裹体)的拉曼光谱图中  $2905\sim 2921\ \text{cm}^{-1}$ 之间拉曼峰应是亚甲基烃基团的特征峰, 而不能单作甲烷存在证据, 更不能由此处的拉曼峰的峰值判定甲烷相对含量,  $2905\sim 2921\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰强度只能是混合烃中所有烃类的亚甲基烃基团总量体现. 当然单组分甲烷或与在  $2905\sim 2921\ \text{cm}^{-1}$ 之间没有拉曼谱峰的组分(主要是非烃类)混合的甲烷, 是可以利用  $2905\sim 2921\ \text{cm}^{-1}$ 之间的拉曼峰来判定的.

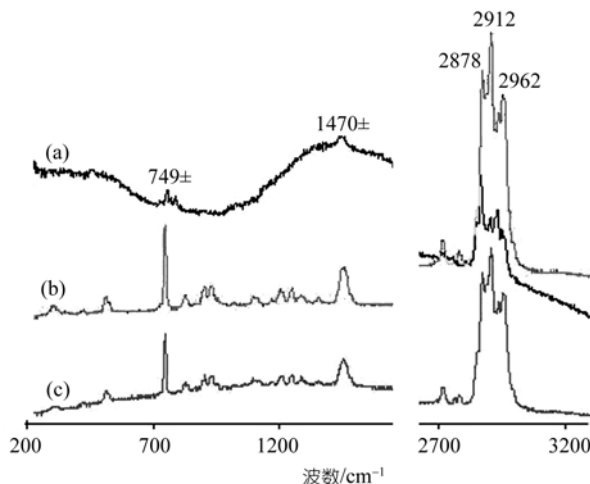


图2 异构烷烃类的拉曼光谱图特征

(a) 异戊烷; (b) 异辛烷; (c) C13以上饱和烃混合标样

### 1.3 苯、环烃和烯烃拉曼特征

图3是一组碳数都是6的烃类标样拉曼光谱图. 对比正构烷烃类(图3(a))发现, 苯的拉曼光谱图中(图3(b))不仅有前人讲的在  $3058\ \text{cm}^{-1}\pm$ 处有苯环特征峰, 而且在  $988\ \text{cm}^{-1}\pm$ 有一更明显的苯环拉曼特征峰, 即苯环有2个拉曼特征峰( $988, 3058\ \text{cm}^{-1}\pm$ ), 以  $988\ \text{cm}^{-1}\pm$ 为主.

己烯在  $1294, 1635$  和  $2996\ \text{cm}^{-1}\pm$ 有3个烯键( $\text{C}=\text{C}$ )拉曼特征峰(图3(c)), 以  $1635\ \text{cm}^{-1}\pm$ 为主, 对比正己烷拉曼光谱图己烯的亚甲基拉曼峰( $2914\ \text{cm}^{-1}\pm$ )强度增强. 以前一般认为低碳稀烃  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_6$  的拉曼特征峰是  $3013\sim 3020$  和  $1292\sim 1297\ \text{cm}^{-1}$ , 由己烯标样

的拉曼光谱图上可看出 3013~3020 和 1292~1297  $\text{cm}^{-1}$  更可能是烯键的拉曼特征峰之一的一个表现。

环六烷的六元环(图 3(d))在 804  $\text{cm}^{-1}\pm$ 处有一明显的拉曼特征峰,且甲基( $-\text{CH}_3$ )特征峰(2855  $\text{cm}^{-1}\pm$ )比正己烷的(2871  $\text{cm}^{-1}\pm$ )向前位移了 16 个  $\text{cm}^{-1}$ 。

苯环、烯键、六元环在拉曼光谱图的低波数区内都有各自明显的拉曼特征峰;苯、烯烃、环烷和烷烃相似的是在 2700~2970  $\text{cm}^{-1}$  区域有一系列强烈的拉曼效应,但甲基、亚甲基、亚甲基的拉曼特征峰位移可能会发生前后移动。

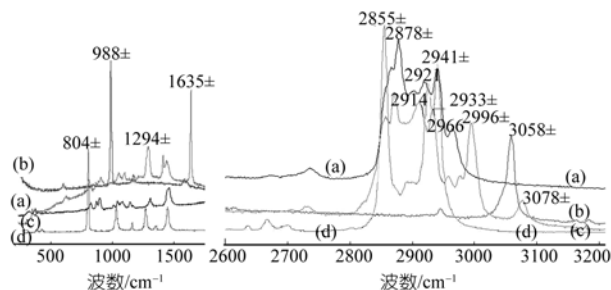


图 3 苯、环六烷、烯烃的拉曼特征  
(a) 正己烷; (b) 苯; (c) 己烯; (d) 环六烷

由以上标样分析还发现: (1) 烃类组分的拉曼图与烃类的含碳个数无关, 只与烃类分子结构及基团特征有关; (2) 相同的烃类如图 1 的正构烷烃类或图 2 的异构烷烃类的拉曼光谱图相同; (3) 不能简单地由烃类的特征峰来判断烃种类和烃相对含量, 尤其在混合烃类和烃类包裹体中。

## 2 石油四大组分拉曼特征

通过对石油天然气及石油分解组分饱和烃、芳烃、非烃和沥青大量测试分析发现, 这四种烃组分集合体拉曼光谱图特征明显(图 4)。

### 2.1 饱和烃拉曼特征

张鼎等<sup>[8]</sup>曾对具很好的拉曼显示的饱和烃类进行了详细的研究, 加上上面分析结果认为饱和烃具很好的拉曼峰谱图, 基本没有荧光干扰, 并有以下特征:

(1) 拉曼效应表现为在 2700~2970  $\text{cm}^{-1}$  区域有强烈的拉曼谱峰(图 4(a)), 其中: ①直链烷烃类是以甲基对称拉曼效应(2872  $\text{cm}^{-1}\pm$ )最强; ②带异构骨架烷烃类是以亚甲基拉曼效应(2911  $\text{cm}^{-1}\pm$ )最强; ③环烷烃类是以亚甲基对称拉曼效应(2857  $\text{cm}^{-1}\pm$ )最强;

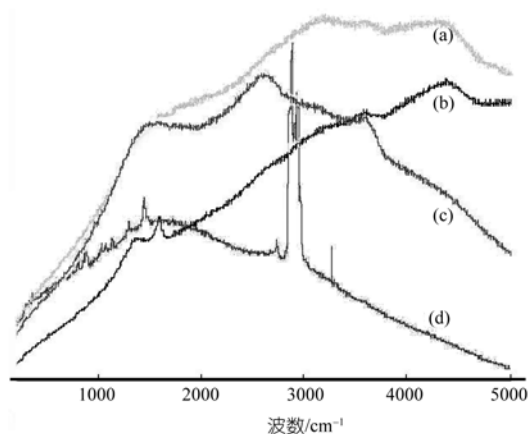


图 4 石油组分的拉曼特征

(a) 芳烃类拉曼谱线; (b) 沥青类拉曼谱线; (c) 非烃类拉曼谱线; (d) 饱和烃类拉曼谱线

(2) 异构骨架在 748  $\text{cm}^{-1}$  处有一强的拉曼效应;  
(3) 烷烃六环基在 804  $\text{cm}^{-1}$  处有一个强的拉曼效应;

(4) 不同的烃或烃混合物, 一定有不同的碳数, 但若结构基团相同, 其拉曼光谱图也相同。

饱和烃主要是甲基、亚甲基、异构烷基、环烷基等几个有限的烃基团组成无限种饱和烃, 但拉曼谱图是由烃基团决定的, 所以可以将无限的饱和烃混合物变成有限的烃基团拉曼特征峰谱图, 从而解读出拉曼谱图中的有用信息。上面标样测试中不同的正构烷烃(图 1)和不同的异构烷烃(图 2)因含基团种类相同而拉曼谱图一样也证明了这一点。石油中分解出的饱和烃是多个直链烃、异构链烃、环烷烃的混合物, 以及不同烃类含相同烃基团, 故不可能通过特征峰将混合饱和烃中的具体烃类分析出来, 更不可能分析其含量。

### 2.2 沥青质拉曼特征

油气中的沥青质虽然是结构复杂、分子量大的烃类组分。通过大量的测试发现, 不同的沥青质拉曼谱图荧光宽缓拉曼峰可能在不同的波数上, 但总有 2 个成对(1360 和 1620  $\text{cm}^{-1}\pm$ )的拉曼峰值是一致的(图 4(b)), 这二个拉曼峰值非常稳定, 尤以 1620  $\text{cm}^{-1}\pm$  拉曼峰突出, 这是高碳碳化沥青的拉曼特征, 此峰可以作为烃类包裹体沥青组分的象征。

### 2.3 芳烃类拉曼特征

油气中的芳烃类的分子结构在有侧链、直链、饱



合环同时还含有芳香环,理论上应是拉曼谱峰很丰富,苯环的2个拉曼特征峰( $988, 3058\text{ cm}^{-1}\pm$ )是芳烃典型代表。但因芳烃类荧光特强,由于荧光干扰而使拉曼光谱曲线拱起,反而不易测到有尖峰的拉曼谱线。芳烃的拉曼谱图就是荧光宽缓拉曼峰,并多以3个宽缓隆起为主特征,可能荧光宽缓拉曼峰的拉曼波数会不一样,这就体现了烃组分的复杂性,但进一步分析出荧光宽缓拉曼峰所在位置原理或预示什么样的组分特征就非常困难了。石油中芳烃组分的存在,是导致烃类包裹体因荧光效应而不能检测出有效的拉曼谱峰的重要原因,这也就是许多烃类包裹体拉曼光谱图为荧光宽缓拉曼峰的问题所在。若烃包裹体中含有一定量的芳香烃,其拉曼谱图必会以荧光宽缓拉曼峰的形式出现,反之有荧光宽缓拉曼峰拉曼谱图的烃包裹体一定含芳香烃类较高。

## 2.4 非烃类拉曼特征

油气中的非烃组分主要是含氧、氮、硫三种无素的有机化合物,分子结构上的最大特征是:有了一些O, N, S, 卤族与C, H结合的键,这些键的拉曼峰强度是比较弱的。前人认为烃类含卤族元素杂质,多在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间有一系列弱拉曼峰<sup>[9,10]</sup>,—SH多在 $2590\sim 2560\text{ cm}^{-1}$ 之间有一系列弱拉曼峰,—CS多在 $600\sim 760\text{ cm}^{-1}$ 之间有一系列弱拉曼峰,—C=N多在 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 之间有一系列弱拉曼峰,—C=O多在 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 之间有一系列弱拉曼峰。以上拉曼峰本来就弱,又因非烃类中的芳香环的荧光干扰,使非烃类拉曼光谱图总体上以荧光宽缓拉曼峰为主。

在上面单个饱和烃标样拉曼测试时,未见荧光干扰,如苯的拉曼特征峰也很突出。但在石油组分拉曼测试中,除饱和烃外,基本都有荧光效应,推测荧光效应主要是大链芳香烃基的影响,由于芳烃和非烃类中都含有大量的大链芳香烃基,强烈的荧光效应是拉曼测试这两类烃类的最大障碍(图4(a), (c))。

## 3 烃类包裹体拉曼特征

自然界烃包裹体种类较多,现在对烃包裹体的分类一种是从相态上分:液相烃包裹体、气相烃包裹体、气液相烃包裹体,另一种是由烃包裹体颜色荧光特征分<sup>[11]</sup>:重油包裹体、中质油包裹体、轻质油包裹体、凝析油气包裹体、湿气包裹体、干气包裹体。至今没有一个由烃包裹体组分特征的分类方案,这是

因为至今没有有效地分析出烃包裹体的组分特征。本文试据烃包裹体的拉曼谱图总特征及所预示的烃类组分特征,对烃包裹体拉曼谱图及烃包裹体组分进行分析和分类。

由于烃类包裹体烃组分的复杂性和共同基团特征,通过拉曼测试不能简单地由烃类的特征峰来判断烃类包裹体中的烃种类和烃相对含量。但是通过烃类包裹体拉曼测试还是能显示出有意义的信息。烃类包裹体也是由饱和烃、芳烃、非烃和沥青组成,其拉曼光谱图基本受这四大组分含量的影响。虽然这四大烃类组分分子复杂,但复杂中又有共性,由上面分析可知:饱和烃类因所含基团有限并没有荧光干扰而有很好的特征拉曼谱图;沥青质有二个明显的特征峰;而芳香烃和非烃类以拉曼荧光宽缓拉曼峰为特征。故可根据拉曼谱图总特征来分析烃类包裹体中的饱和烃、沥青、芳香烃的含量高低。

在通过对全国各大油田近千个烃类包裹体拉曼测试分析的基础上,本文试将烃类包裹体拉曼光谱图及烃类包裹体分成以下五大类:

### 3.1 饱和烃型拉曼光谱图

荧光干扰是烃包裹体拉曼测试最大的障碍,因为烃包裹体中含有大量的芳香烃、非烃类。但经过大量的样品测试,还是有一些烃包裹体拉曼谱图具有很好的拉曼特征峰(图5, 6),因为这些烃包裹体内含有大量的饱和烃。这类拉曼谱图总特征是在 $2700\sim 2970\text{ cm}^{-1}$ 区域有强度强的拉曼峰,是最理想的烃类包裹体拉曼光谱图,总体上看这种拉曼光谱图与饱和烃拉曼光谱图相似,说明在这类烃类包裹体中饱和烃组分含量高,具这种拉曼光谱图的烃类包裹体定名为高饱和烃烃类包裹体。

总体上说,①这类谱图拉曼峰特征极乎不受流体烃类包裹体颜色(图5(a)~(c))、相态(气、液或气液,如图5, 6)、产状(图5(a)~(c)和图6(b))的影响,但一般浅色的并在紫外激光下不发荧光的液烃类包裹体更易具有烷烃类拉曼光谱图(图5(e)和图7(a))。②液烃类包裹体和气烃类包裹体烷烃类拉曼光谱图可很相似,如青海马北8井黑色液烃类包裹体(图5(b))和四川罗家6井的气烃类包裹体(图6(e), 图7(b))。③2个完全不同的烃类包裹体可能具有很相似的烷烃类拉曼光谱图,如塔里木满东1井浅褐色液烃类包裹体(图5(a))和青海马北8井黑色液烃类包裹体(图5(b))。

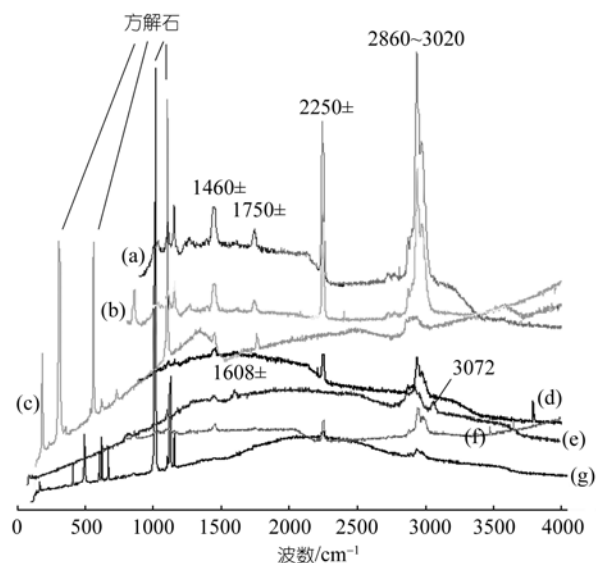


图5 高饱和烃液烃类包裹体拉曼光谱图

(a) 塔里木满东1井5597 m 浅褐色液烃类包裹体拉曼谱线; (b) 青海马北8井5500 m 黑色液烃类包裹体拉曼谱线; (c) 辽河安71井2782 m 无色液烃类包裹体拉曼谱线; (d) 辽河沈119井3720 m 黄灰色液烃类包裹体拉曼谱线; (e) 塔里木塔中117井4404 m 极浅色液烃类包裹体拉曼谱线; (f) 塔里木乡3井5702 m 无色液烃类包裹体拉曼谱线; (g) 塔里木迪那201井4893 m 无色液烃类包裹体拉曼谱线

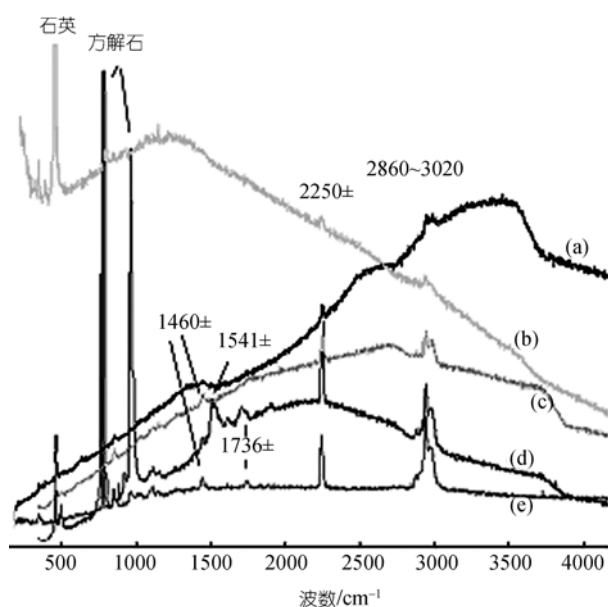


图6 高饱和气烃类包裹体拉曼光谱图

(a) 塔里木哈得4井5074 m 黑色气烃类包裹体拉曼谱线; (b) 四川充深2井2425 m 黑色气烃类包裹体拉曼谱线; (c) 四川黑2井2567 m 黑色气烃类包裹体拉曼谱线; (d) 四川磨24井2144 m 黑色气烃类包裹体拉曼谱线; (e) 四川罗家6井1126 m 黑色气烃类包裹体拉曼谱线

在这类型的谱图中可解读出甲基、亚甲基、杂基、环基、烯键、异构骨架和沥青质。本次试将烷烃类拉曼光谱图中  $1620\text{ cm}^{-1}$  特征峰代表烃类包裹体中沥青质(代号 A), 苯基( $988\text{ cm}^{-1}$ )特征峰代表烃类包裹体中芳香烃(代号 B), 杂基及其他杂基的和为非烃含量(代号 C), [(甲基+亚甲基)-(沥青质+杂基+苯基)] 代表烃类包裹体中饱和烃(代号  $\Sigma$ )。根据烃类包裹体拉曼光谱图特征、各大类相对含量和  $(A+B+C)/\Sigma$  可以对比分析烃类包裹体的期次、渊源和成熟度。

### 3.2 烷烃+沥青型拉曼光谱图

有一对  $1397$  和  $1614\text{ cm}^{-1}\pm$  强沥青拉曼特征峰, 在  $2700\sim 2970\text{ cm}^{-1}$  区域又有明显的拉曼隆起(图 8, 9)。一般深色如黑色和褐黑色(图 7(c))液烃类包裹体会显示烷烃+沥青型拉曼光谱图, 说明这些液烃类包裹体中以饱和烃为主又含有少量的沥青质, 定名这种烃类包裹体为含沥青饱和烃液烃类包裹体(图 8)。有些黑色气烃类包裹体(如图 7(d))也具有烷烃+沥青型拉曼光谱图(图 9), 气烃类包裹体一般是以甲烷为主的低碳烃组分的混合物, 沥青拉曼特征峰的出现显示有些气烃类包裹体含有沥青质组分, 这种气烃类包裹体的体壁常较黑, 可能是沥青附着在壁上而成, 定名这种烃类包裹体为含沥青饱和烃气烃类包裹体。因烃类包裹体沥青含量的高低不同,  $1397$  和  $1614\text{ cm}^{-1}\pm$  成对的沥青拉曼特征峰强度不同, 并两者呈正相关关系。

### 3.3 沥青型拉曼光谱图

具有  $1360$  和  $1620\text{ cm}^{-1}\pm$  成对的沥青拉曼特征峰(图 10), 是开放体系的沥青最常见的拉曼光谱图(图 10(b)), 也是轻组分移走并沥青化的烃类包裹体最具有的拉曼光谱图(图 10(c), 7(e))。这类烃类包裹体拉曼光谱图有的在  $2970, 3200\text{ cm}^{-1}\pm$  有弱隆起, 为沥青中  $\text{CH}_2, \text{CH}_3$  链基伸缩振动拉曼特征, 具有沥青型拉曼光谱图的烃类包裹体定名为沥青质烃类包裹体。

另外, 在烃类包裹体拉曼光谱图中常见  $2250\text{ cm}^{-1}\pm$  拉曼峰(图 5, 6, 8~10), 此峰拉曼波数稳定, 并较尖锐。这个拉曼峰在前面标样和石油分解的四组分测试中未发现, 石英和方解石矿物也没有此峰, 对载玻璃进行了拉曼测试, 也未见此峰, 故推测为烃包裹体中的一个无机杂质基团的一个标志, 推测可能为

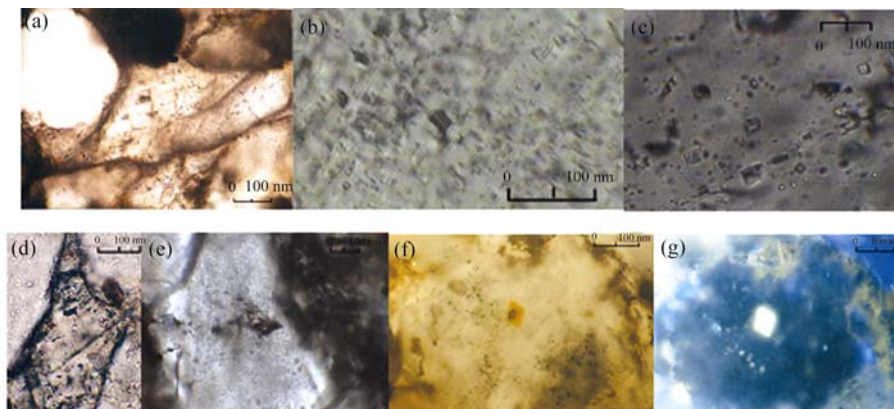


图7 不同种类烃包裹体

(a) 塔里木塔中 117 井 4404 m 极浅褐色液烃包裹体; (b) 四川罗家 6 井 1126 m 黑色气烃包裹体; (c) 塔里木英东 2 井 4420 m 白云石脉中褐色气液烃包裹体; (d) 塔里木满东 1 井 5597 m 气烃包裹体; (e) 塔里木英东 2 井 4418 m 黑色沥青包裹体; (f) 塔里木塔中 117 井 4434 m 褐色气液烃类包裹体, 单偏照片; (g) 塔里木塔中 117 井 4434 m 褐色气液烃类包裹体, 紫色荧光照片

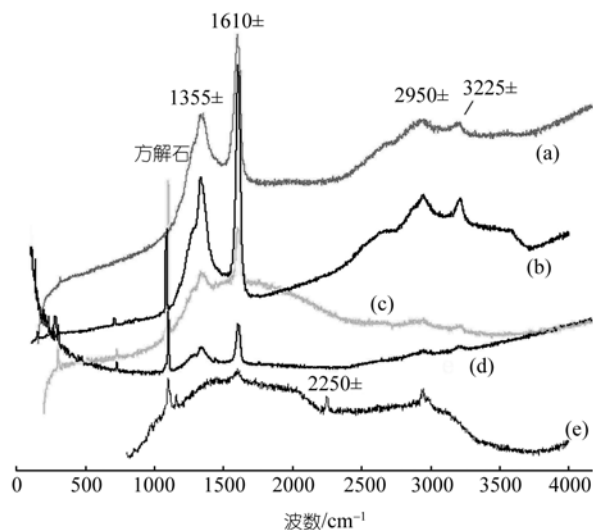


图8 含沥青液烃类包裹体拉曼光谱图

(a) 塔里木塔中 45 井 6064 m 方解石中褐色液烃类包裹体拉曼谱线; (b) 塔中石炭系黑色液烃类包裹体拉曼谱线; (c) 塔里木英东 2 井 4420 m 白云石脉中褐色气液烃类包裹体拉曼谱线; (d) 塔里木英东 2 井 4421 m 白云石脉中褐色气液烃类包裹体拉曼谱线; (e) 塔里木塔中 45 井 6064 m 方解石中褐色气液烃类包裹体拉曼谱线

无机—CN基团的一个特征峰 [9,10]。

### 3.4 荧光型拉曼光谱图

以一个( $3000\text{ cm}^{-1}\pm$ )或2个( $2000$ 和 $3000\text{ cm}^{-1}\pm$ )荧光宽缓拉曼峰为特征(图 11), 这是最为常见的烃类包裹体拉曼效应。不仅出现在发强荧光的液烃类包裹体(图 7(d), 7(f), (g)), 也出现在不发光的液烃类包裹体(图 11(c))和气烃类包裹体(图 11(a), (b))。烃类包

裹体除含有芳烃外, 还含有沥青和非烃类等, 因为非烃和沥青质中也含有芳香环, 也能使拉曼谱线出现荧光现象。具荧光拉曼光谱图的烃类包裹体一定是芳香烃、沥青、非烃含量较高, 而饱和烷烃含量相对是较少的, 故具荧光拉曼光谱图的烃类包裹体可称低饱和烃烃类包裹体。

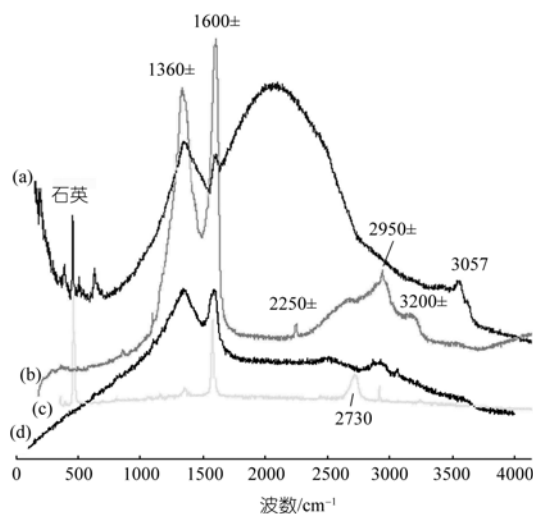


图9 含沥青气烃类包裹体拉曼光谱图

(a) 四川 G43 井自流井组气烃类包裹体拉曼谱线; (b) 四川渡 4 井气烃类包裹体拉曼谱线; (c) 四川磨 24 井 1998 m 气烃类包裹体拉曼谱线; (d) 塔里木满东 1 井 5597 m 气烃类包裹体拉曼谱线

总之, 荧光拉曼光谱图没有明显的拉曼峰, 不易分辨出有效的拉曼峰值, 也就无法从中解读出烃类包裹体组分信息。分析中发现大部分烃类包裹体具



## 参 考 文 献

- 1 张鼐, 张大江, 张水昌, 等. 在 $-170^{\circ}\text{C}$ 盐溶液阴离子拉曼特征及浓度定量分析. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(12): 1165—1173
- 2 张鼐, 张大江, 张水昌. 氯盐溶液的拉曼光谱特征及测试探讨. 岩矿测试, 2005, 1: 40—42
- 3 Levorsen A L. 拉曼在地学中的应用. 周家珩, 译. 北京: 石油地质学, 1975. 15—45
- 4 苏犁, 宋述光, 王志海. 北祁连山玉石沟地幔橄榄岩中富  $\text{CH}_4$  流体包裹体及其意义. 科学通报, 1999, 44(9): 855—858
- 5 孙樯, 谢鸿森, 郭捷, 等. 含油气沉积盆地流体包裹体及应用. 长春科技大学学报, 2000, 30(1): 42—45
- 6 陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 流体包裹体的拉曼光谱分析进展. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 2: 61—66
- 7 John M H 著, 石油地球化学和地质学. 胡伯良, 译. 北京: 石油工业出版社, 1986. 18—42
- 8 张鼐, 宋孚庆, 王汇彤. 石油中饱和烃类的拉曼特征. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(1): 33—36
- 9 Lin V D, Colthup N B, Fateley W G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Boston: Academic Press, 1991. 30—76
- 10 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳: 东北大学出版社, 1998. 71—171
- 11 卢焕章, 范宏瑞, 倪陪. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 2004. 137—146