

祁连山冻土区天然气水合物激光拉曼光谱特征

孟庆国^{1,2}, 刘昌岭^{1,2}, 贺行良^{1,2}, 业渝光^{1,2}, 祝有海³, 夏 宁^{1,2}

MENG Qing-guo^{1,2}, LIU Chang-ling^{1,2}, HE Xing-liang^{1,2},

YE Yu-guang^{1,2}, ZHU You-hai³, XIA Ning^{1,2}

1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, Shandong, China;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, Shandong, China;

3. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

摘要: 采用显微激光拉曼光谱技术在 77K 和常压下对祁连山木里煤田聚乎更矿区钻获的冻土区天然气水合物进行了测试, 得到中国冻土区天然气水合物典型的激光拉曼谱图, 从微观角度证实 DK3 孔的 133.30m、139.52~139.92m 和 141.00m 3 段不同埋深的岩心中均有天然气水合物存在。对冻土区水合物的拉曼谱图进行详细研究, 结合文献资料, 初步判定 3 段不同埋深的水合物结构均为 s 型, 并参照不同客体气体分子的特征振动信号对谱线的归属进行分析, 得出了水合物中大致所含的气体组分。

关键词: 天然气水合物; 显微激光拉曼光谱; 祁连山冻土区

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2011)12-1863-05

Meng Q G, Liu C L, He X L, Ye Y G, Zhu Y H, Xia N. Laser-Raman spectroscopy characteristics of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12):1863-1867

Abstract: Natural gas hydrates recovered from the Juhugeng ore district in the Muli coalfield of the Qilian Mountain were investigated by micro-Raman spectroscopy at 77K and ambient pressure, and the representative Raman spectra of the natural gas hydrates in the permafrost were obtained. The measurements prove the existence of hydrates at the depths of 133.30m, 139.52~139.92m and 141.00m in the hole of DK3. Based on a detailed analysis of the Raman spectra and consulting the literatures available, the authors preliminarily judge that all of the hydrates at three different depths are of s . Furthermore, the spectral lines of different gas molecules trapped in the hydrates were identified by their characteristic vibration signatures, and the approximate components of the guest gases were determined.

Key words: natural gas hydrate; laser micro-Raman spectroscopy; Qilian Mountain permafrost

天然气水合物, 又称笼形水合物, 俗称可燃冰。水与能够生成水合物的甲烷、乙烷等“客体”分子在合适的温度和压力条件下, 水分子借助氢键形成三维网状结构(笼子)并通过范德华力将客体分子捕获

包裹形成笼形水合物^[1-2]。天然气水合物作为一种潜力巨大的新能源, 越来越受到世界各国的重视, 针对天然气水合物的资源调查和基础研究工作蓬勃发展。中国从 1999 年起启动了海洋天然气水合物资源

收稿日期: 2011-09-16; 修订日期: 2011-10-21

资助项目: 中国地质调查局项目《青藏高原冻土带天然气水合物调查评价》(编号: 1212010818055)和国家自然科学基金项目《祁连山冻土区天然气水合物的结构特征及其控制因素》(编号: 41072037)

作者简介: 孟庆国(1983-), 男, 硕士, 从事天然气水合物模拟实验研究。E-mail: mengqing@126.com

调查,并在随后几年开展了冻土区水合物资源潜力调查。2007年5月中国地质调查局组织在南海北部陆坡进行了水合物的钻探工作,并在南海神狐海域成功地钻获了水合物样品。

天然气水合物主要分布于海底沉积物中和陆地永久冻土区。现已发现陆地冻土天然气水合物产区共有9处,主要分布在高纬度的环北冰洋冻土区。中国冻土区区域广阔,陈多福等^[3]、吴青柏等^[4]、卢振权等^[5]的研究成果表明,青藏高原冻土区具备天然气水合物形成和赋存的条件。2008~2009年中国地质调查局组织实施的“祁连山冻土区天然气水合物科学钻探工程”成功地钻获了天然气水合物,并于2009年6~9月经青岛海洋地质研究所水合物实验室采用显微激光拉曼光谱技术对所钻获样品进行测试,进一步证实了冻土区天然气水合物的存在。这是中国首次发现陆地冻土区水合物,也是世界范围内中纬度冻土区首次发现天然气水合物^[6]。

激光拉曼光谱是一种基于分子振动或转动能级的散射光谱,其应用主要是对各种固态、液态、气态物质的分子组成、结构、相对含量等进行分析,实现对物质的鉴别与定性^[7]。由于其精度高、方便、快捷、无损的特点被广泛应用于实验地学研究中^[8]。在国外,拉曼光谱技术已成功应用到水合物研究中,1993年在Sloan实验室由Long^[9]采用该技术测定了THF(四氢呋喃)水合物,1996年又由Sum等^[10-11]借助拉曼光谱测定了气体水合物的s、s、sH三种常见结构,并计算了纯气体组分的水合指数及相对笼占有率。随着激光拉曼技术的发展,拉曼光谱在水合物研究中的应用越来越深入,并成为公认的能够有效测定水合物的测试手段。激光拉曼光谱技术用于表征天然气水合物样品的结构和组成具有重要的意义,Hester等^[12-13]分别采用深海原位和室内拉曼光谱技术对来自巴克利海峡和采自ODP204航次、IODP311航次的水合物进行测试,并对水合物的结构和组成进行了解析。Chazallon等^[14]也对取自南大西洋西非边缘和挪威海的天然样品进行了拉曼测试。青岛海洋地质研究所水合物实验室采用显微激光拉曼光谱仪先后成功地测试了人工合成的多种气体水合物^[15-17],还对取自ODP204航次和中国南海神狐海域的天然气水合物进行了测定(另文报道),并对中国冻土区天然气水合物实物样品进行了跟踪

测试。

本文采用显微激光拉曼光谱对祁连山冻土区天然气水合物进行了测试,探讨了水合物样品的处理和测定方法,对水合物的拉曼峰进行了详细分析,为激光拉曼光谱技术在冻土区水合物资源勘探方面提供技术服务做了积极的探索。

1 样品处理和测试

冻土区样品中的水合物多存在于岩心裂隙中,肉眼难辨,而且岩心硬度较大,需经前处理进行富集之后才能进行拉曼测试。由于水合物极易分解,样品的处理必须在液氮保护下进行,样品处理有一定的难度。样品处理方法主要有2种,一种是直接刮取岩心自然断面的表层;另一种方法是对样品进行筛选、浮选或者研磨。实践表明,分别采用2种方法处理过的样品都能够成功地进行拉曼测试。

测试采用Reni Shaw公司生产的in Via型显微激光拉曼光谱仪。光谱仪有专为水合物测试配置的高精度XYZ自动平台、开放式显微镜和快速扫描系统。测试台固定在自动控制平台上,设置温度为77K,控温精度为 ± 0.1 K。谱仪共焦效果可以达到横向小于 $1\mu\text{m}$ 、深度约 $2\mu\text{m}$ 的空间分辨率。实验中采用 Ar^+ 激光作为激发光源,波长为514.5nm,最大功率20mW;光栅刻线数:2400线/mm;50倍长焦镜头;狭缝宽度为 $65\mu\text{m}$ 。实验前用单晶硅(520cm^{-1})和50倍短焦镜头对谱仪进行校正。由于样品中的水合物晶体分布较为分散,在普通显微镜下很难快速找到并聚焦在水合物晶体上,因此测试过程中采用开放式显微镜系统和快速扫描系统。借助谱仪控制软件WiRE3.1上的streamline image acquisition功能,选择一个较大的扫描范围,通过自动控制平台的步进式移动,对样品进行地毯式快速扫描,进而可以通过实时的拉曼谱图对镜下的水合物位置精确定位和测试。

2 冻土区水合物拉曼光谱特征分析

笔者采用显微激光拉曼光谱对DK3站位的样品进行了测定,图1为光谱仪显微镜下冻土区水合物晶体的照片,图2为该站位133.30m、139.52~139.92m和141.00m 3个不同埋深的冻土区水合物样品拉曼特征谱图,波数范围在 $100\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 之间。3种不同埋深的冻土区水合物的拉曼谱图基本

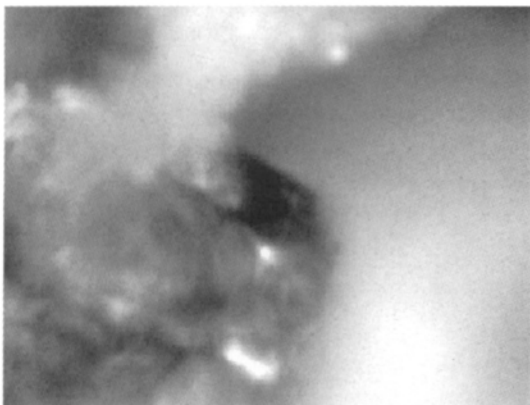


图1 激光拉曼光谱显微镜下冻土区天然气水合物晶体
Fig. 1 Raman spectroscopic micrograph of natural gas hydrate crystal from Qilian Mountain permafrost

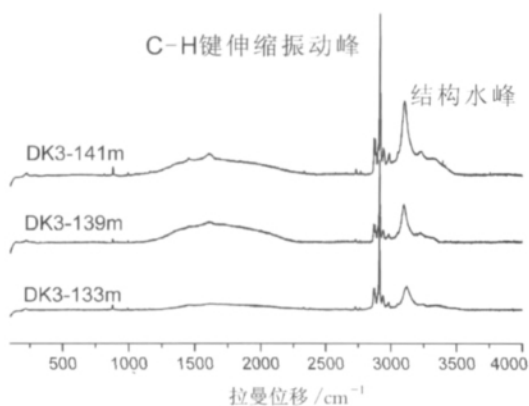


图2 祁连山冻土区水合物 100~4000cm⁻¹ 范围的拉曼谱图
Fig. 2 Raman spectrum in the range of 100~4000cm⁻¹ of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

一致。从图2中可以看出,2800~3000cm⁻¹波数范围内的强峰即烷烃中C-H键的伸缩振动峰十分明显,3000~3800cm⁻¹范围内的结构水峰由于水合物笼型结构中氢键的存在也明显向低波数迁移。另外,在700~2500cm⁻¹波数范围内的谱峰多为烷烃C-C骨架的伸缩和弯曲振动峰。冻土区水合物拉曼谱图的这些特征,使其能够区别于冰和单纯的烃,从而成为证明冻土区天然气水合物存在的有力证据。

为能够从谱图中获取更多的冻土区天然气水合物的有关信息,同时便于对3种不同埋深的水合物的拉曼谱图进行细节上的对比,将谱图分成750~1250cm⁻¹、1250~2500cm⁻¹、2500~2800cm⁻¹、2800~3000cm⁻¹和3000~3800cm⁻¹5个波数段进行详细解

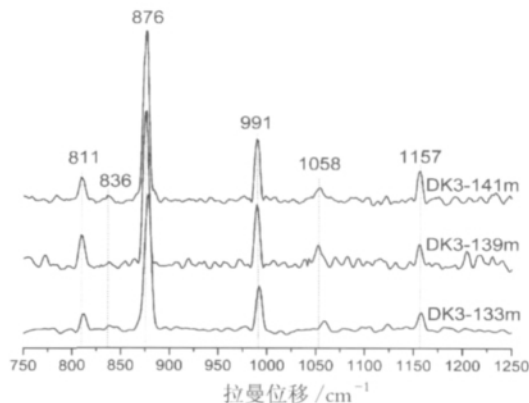


图3 祁连山冻土区水合物 750~1250cm⁻¹ 范围的拉曼谱图
Fig. 3 Raman spectrum in the range of 750~1250cm⁻¹ of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

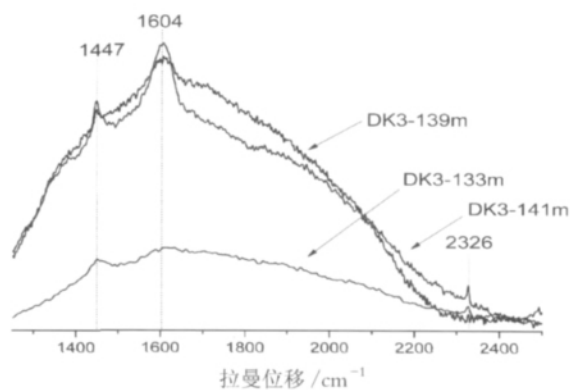


图4 祁连山冻土区水合物 1250~2500cm⁻¹ 范围的拉曼谱图
Fig. 4 Raman spectrum in the range of 1250~2500cm⁻¹ of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

析。通过对谱图的分析,并结合有关文献,可以初步判断冻土区水合物为s₁水合物。图3为冻土区天然气水合物拉曼谱图的750~1250cm⁻¹范围。该波段内的拉曼峰主要是笼形水合物中客体分子的C-C键的伸缩振动峰。从图3中可以看出3种不同埋深的水合物在该波段内的信号基本一致。初步判断拉曼位移在811cm⁻¹附近的峰应为水合物大笼(5¹²6⁴)中的异丁烷的C-C键的伸缩振动峰,836cm⁻¹的弱信号为水合物大笼中的正丁烷的伸缩振动峰,876cm⁻¹、1058cm⁻¹和1157cm⁻¹处的信号可能为水合物大笼中丙烷碳骨架的伸缩振动峰,991cm⁻¹附近的信号应为水合物大笼中乙烷的C-C键的伸缩振动峰^[12-14]。

图4为冻土区天然气水合物 1250~2500cm⁻¹范

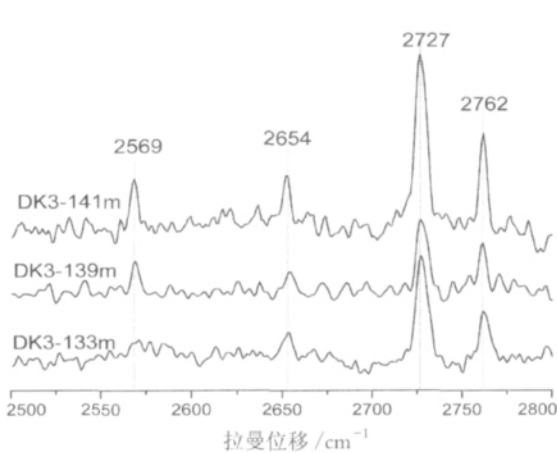


图 5 祁连山冻土区水合物 2500~2800cm⁻¹ 范围的拉曼谱图
Fig. 5 Raman spectrum in the range of 2500~2800cm⁻¹ of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

围的激光拉曼谱图,3 种埋深的水合物的谱图峰形整体一致。水合物中客体烷烃分子的 C-C 键的弯曲振动谱峰及其伸缩振动峰的倍频峰等在此波段范围内混合叠加,导致谱峰较宽。初步判断 3 处较为尖锐的峰 1447cm⁻¹、1604cm⁻¹、2326cm⁻¹,可能分别为烷烃甲基或亚甲基的弯曲振动峰、异丁烷 C-C 键伸缩振动谱带(约 811cm⁻¹)的倍频峰和丙烷碳骨架伸缩振动(约 1157cm⁻¹)的倍频峰。

图 5 为冻土区天然气水合物 2500~2800cm⁻¹ 的拉曼谱图。初步断定图 5 中 2569cm⁻¹ 附近的峰为水合物中甲烷的信号峰,2654cm⁻¹、2762cm⁻¹ 应为水合物中丙烷的信号峰,2727cm⁻¹ 可能为丁烷的峰^[12-13]。在世界多处发现的天然气水合物样品普遍在 2569cm⁻¹ 附近都有拉曼信号,但都未对该信号的归属做出判定,Chazallon 等^[14]采用理论计算的方法确定该信号为甲烷 C-H 键的弯曲振动峰(约 1306cm⁻¹)的倍频峰,周围水分子的干扰使其拉曼位移向低波数迁移,但是由于甲烷弯曲振动峰(约 1306cm⁻¹)这一基频带信号非常弱,即使在纯甲烷气体中都未能观测到。

图 6 为冻土区天然气水合物 2800~3000cm⁻¹ 范围的拉曼谱图,该区域主要为烷烃中 C-H 键的伸缩振动峰,信号比较强,是拉曼光谱法研究水合物的主要观测区域。但是天然的水合物样品成分较复杂,多种烷烃的 C-H 伸缩振动峰和部分倍频峰混合在一起,给分峰定性带来一定的困难。初步判定谱图中

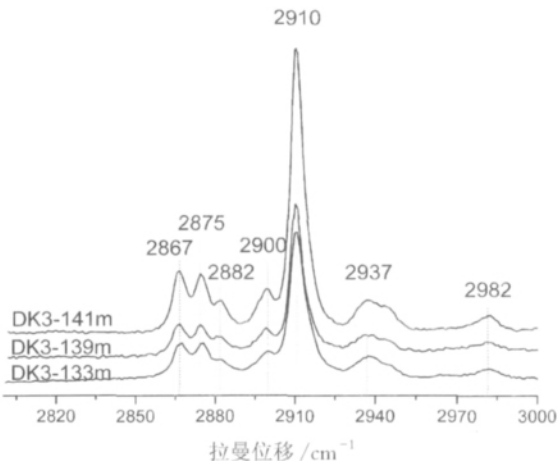


图 6 祁连山冻土区水合物 2800~3000cm⁻¹ 范围的拉曼谱图
Fig. 6 Raman spectrum in the range of 2800~3000cm⁻¹ of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

2867cm⁻¹ 和 2982cm⁻¹ 为水合物中丙烷的谱峰,2875cm⁻¹ 为水合物中丁烷的峰,2882cm⁻¹ 和 2937cm⁻¹ 为水合物中乙烷的伸缩振动峰。谱图中可以明显地看到 2900cm⁻¹ 和 2910cm⁻¹ 处分别处于大小笼中甲烷 C-H 键的伸缩振动峰。甲烷在 s 和 s 水合物中伸缩振动非常相似,峰的位置基本一致,但大小笼中甲烷的相对占有率与 s 水合物截然不同。笔者依据大小笼中甲烷 C-H 键伸缩振动峰的面积比值对 3 种不同埋深的天然水合物中甲烷在大小笼中相对占有率进行了计算(计算方法参见文献[14]和[18]),结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,3 种不同埋深的冻土区水合物中甲烷主要填充在小笼中,大笼中的填充量很少,这与冻土区水合物的煤层气成因有关。体积较大的分子如乙烷、丙烷甚至丁烷只能填充在大笼中,留给甲烷的空间较少,从而导致甲烷在大小笼中相对占有率非常小^[19-20]。

表 1 三种不同埋深的天然水合物中甲烷
在大、小笼中相对占有率

Table 1 Relative cage occupancy of methane
in the hydrates from three different depths

钻孔号	埋深/m	甲烷相对占有率(θ_L / θ_S)
DK3	133.30	0.069±0.004(4)
DK3	139.52~139.92	0.102±0.008(6)
DK3	141.00	0.105±0.010(4)

注: θ_L 、 θ_S 分别为水合物中大、小笼的占有率;()内为测量的次数

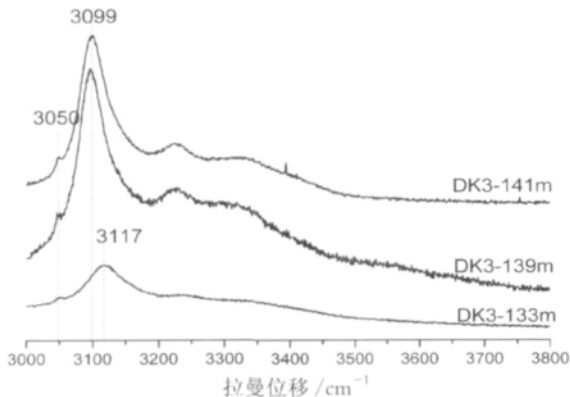


图7 祁连山冻土区水合物 3000~3800 cm^{-1} 范围的拉曼谱图
Fig. 7 Raman spectrum in the range of 3000~3800 cm^{-1} of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost

图7为波数在3000~3800 cm^{-1} 范围内的冻土区天然气水合物的拉曼谱图,该谱带主要是水合物中水分子的O-H键的伸缩振动峰。从图7中可以看出,水合物中水分子之间以H键相互结合呈高度结构化状态,以及客体分子与水分子之间的相互作用导致其谱峰向低波数迁移,并且低波数段峰形发生窄化,在3100 cm^{-1} 附近出现尖峰。对比图7中3种不同埋深的水合物的结构水峰,峰形大致相同,埋深较浅的DK3-133m样品的尖峰出现的位置略高(约3117 cm^{-1}),这可能由三者客体分子的组成不同所致。3050 cm^{-1} 附近的峰应为甲烷弯曲振动(约1540 cm^{-1})的倍频峰,与甲烷C-H键伸缩振动基频带发生费米共振(Fermi resonance),从而信号得以增强^[14]。

3 结 论

显微激光拉曼光谱是提供水合物结构信息的强有力的工具。本文采用显微激光拉曼光谱对祁连山冻土区的天然气水合物样品进行测试,具有重要的理论和现实意义。

(1)激光拉曼光谱法从微观的角度为中国冻土区天然气水合物的存在提供了有力的证据。

(2)通过对冻土区天然气水合物特征拉曼光谱的解析,初步判定水合物的结构为s型,并得出了水合物中客体分子的基本组成。

(3)通过整理和分析冻土区天然气水合物的特征拉曼谱图,尝试建立中国冻土区天然气水合物的

特征拉曼光谱信息库,从测试方法、谱图解析等方面为中国冻土区天然气水合物资源勘探服务。

参考文献

- [1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd ed. Marcel Dekker, Inc: New York, 1998, 223-224.
- [2] 周怀阳, 彭晓彤, 叶瑛. 天然气水合物[M]. 北京: 海洋出版社, 2000.
- [3] 陈多福, 王茂春, 夏斌. 青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测[J]. 地球物理学报, 2005, 48(1): 165-172.
- [4] 吴青柏, 蒋观利, 蒲毅斌, 等. 青藏高原天然气水合物的形成与多年冻土的关系[J]. 地质通报, 2006, 25(1/2): 29-33.
- [5] 卢振权, 吴必豪, 饶竹, 等. 青藏铁路沿线多年冻土区天然气水合物的地质、地球化学异常[J]. 地质通报, 2007, 26(8): 1029-1040.
- [6] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J]. 地质学报, 2009, 83(11): 1762-1771.
- [7] 程光照. 拉曼布里渊散射: 原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [8] 张美珍, 施伟军, 张志荣. 显微激光拉曼光谱仪的地质应用[J]. 石油实验地质, 2008, 30(3): 307-310.
- [9] Long X P. Raman study of tetrahydrofuran clathrate hydrate [D]. Golden: Colorado School of Mines, 1993.
- [10] Sum A K. Measurements of clathrate hydrate properties via Raman Spectroscopy[D]. Golden: Colorado School of Mines, 1996.
- [11] Sum A K, Burruss B C, Sloan E D. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy[J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 7371-7377.
- [12] Hester K C. Probing hydrate stability and structural characterization of both natural and synthetic clathrate hydrates[D]. Golden: Colorado School of Mines, 2007.
- [13] 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: 2947-2959.
- [14] Chazallon B, Focsa C, Charlou J L, et al. A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites[J]. Chemical Geology, 2007, 244: 175-185.
- [15] Liu C L, Lu H L, Ye Y G, et al. Raman spectroscopic observations on the structural characteristics and dissociation behavior of methane hydrate synthesized in silica sands with various sizes[J]. Energy & Fuels, 2008, 22: 3986-3988.
- [16] 刘昌岭, 业渝光, 卢海龙, 等. 氮气、氧气和空气水合物的合成及其拉曼光谱特征[J]. 现代地质, 2008, 22(3): 480-484.
- [17] Liu C L, Lu H L, Ye Y G. Raman spectroscopy of nitrogen clathrate hydrates[J]. Chin. J. Chem. Phys., 2009, 22(4): 353-358.
- [18] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, et al. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1999, 45(12): 2641-2645.
- [19] Kuhs W F, Chazallon B, Klapproth A, et al. Filling isotherms in clathrate hydrates[J]. Rev. High Pressure Sci. Technol., 1998, 7: 1147-1149.
- [20] Udachin K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A. Structure, composition and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements[J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(19): 4200-4203.