

流体包裹体压力计研究之二：高温高压下碳氢化合物的拉曼光谱*

乔二伟 郑海飞** 徐备

QIAO ErWei, ZHENG HaiFei** and XU Bei

造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2008-02-26 收稿, 2008-08-28 改回.

Qiao EW, Zheng HF and Xu B. 2008. No. 2 Study of pressure barometer for fluid inclusion: Raman spectroscopy of hydrocarbon at high temperature and high pressure. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9): 1981–1986

Abstract The Raman spectroscopy of n-heptane, cyclohexane, and their mixture were investigated in a diamond anvil cell at temperatures from 23 to 315°C and pressures up to about 2000MPa. The result shows that Raman shift of mean C-H stretching vibrational mode of n-heptane and cyclohexane changed, but the equation of $P-\Delta\bar{\nu}_p$ wasn't varied. Moreover, we obtained an equation $P=78.21\Delta\bar{\nu}_p+71.56$ as the correlation between pressure and Raman shift of the mean C-H stretching vibrational by fitting the data, and the equation can be used as pressure barometer of a fluid inclusion, especially petroleum inclusion.

Key words Diamond anvil cell; High temperature; High pressure; Raman spectroscopy; n-Heptane; Cyclohexane; Fluid inclusion; Pressure barometer

摘要 在温度 23~315°C、压力高达近 2000MPa 下用金刚石压腔下研究了正庚烷、环己烷及其混合物的拉曼光谱特征。结果表明：环己烷和正庚烷混合，只是改变了环己烷及正庚烷的平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移，但是并不影响其 $P-\Delta\bar{\nu}_p$ 关系式。另外，经过数据拟合，得到了平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移与压力的关系为： $P=78.21(\Delta\bar{\nu}_p)+71.56$ 。该公式可以用来作为流体包裹体尤其是油气包裹体的压力计。

关键词 金刚石压腔；高温；高压；拉曼光谱；正庚烷；环己烷；流体包裹体；压力计

中图分类号 P579; P599

地质压力是认识成岩成矿作用等以及岩石圈的形成、演化的重要参数。现今已有的压力确定方法主要有：基于元素分配和热力学关系而导出的共存矿物对压力计 (Merecier, 1976; 李兆麟, 1988) 及基于矿物中流体包裹体状态方程 (张儒瑗和从柏林, 1983; 刘斌和沈昆, 1999; 卢焕章等, 2004) 的压力估算方法。前者往往容易受到元素带进带出的影响而得出完全错误的结果；后者则存在着由于体系组成复杂而不能简单地用纯物质的状态方程来估算包裹体压力的问题。同时，上述各种方法亦存在着物质组成分析确定和数据处理上的复杂问题。近些年来一些作者提出了利用流体包裹体中子矿物的拉曼光谱来研究形成压力的方法 (乔二伟等 2005; 郑海飞等, 2005)，这为获得地质压力找到了一种新的

途径。然而，由于流体包裹体中的子矿物并非广泛存在，因此限制了其普遍应用。尽管既方便又可靠，但是却无法适用于流体包裹体中的烃类包裹体 (Blanchet *et al.*, 2003; Makhoukhia *et al.*, 2003; 刘斌, 2005) 或者油气包裹体 (Volk *et al.*, 2002; Grimmer Jörg *et al.*, 2003; 卢焕章等, 2004)。因此，作者提出了另外一种流体包裹体拉曼光谱压力计的方法。该方法主要是应用流体包裹体中碳氢化合物的拉曼光谱来进行压力的标定。

烃类包裹体或油气包裹体广泛存在于和油气有关的矿物和岩石中，这些包裹体中的主要组分也即油气的主要组分 (卢焕章等, 2004)，而烷烃和环烷烃则是油气中最重要的两类组分 (Tissot and Welte, 1984; 潘钟祥, 1986; Hunt, 1996)。

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目资助 (2006CB403508)。

第一作者简介：乔二伟，男，1970 生，博士后，主要研究方向为实验地球化学，E-mail: qewzq@163.com

** 通讯作者：郑海飞，男，教授，博士生导师，主要从事实验地球化学研究，E-mail: hfzheng@pku.edu.cn

因此它们是一种具有潜在意义的流体包裹体压力标定物质。目前,尽管已有一些学者对它们的拉曼光谱进行了研究,但并不系统。例如 Wang *et al.* (2005) 研究了正己烷在 23℃、2.0GPa 压力下的拉曼光谱特征,并认为其在 1.2GPa 时发生相变; Kavitha and Narayana(2006) 用拉曼光谱研究了正庚烷在 16GPa 压力下的光谱特征,认为其在 1.5GPa 左右发生液体到固体的相变,并在 7.5GPa 左右发生固体之间的相变; 乔二伟和郑海飞(2007) 研究了正十五烷从室温到 350℃ 的拉曼光谱特征,并讨论了荧光效应; Oguchi *et al.* (2006) 利用 anti-Stokes 拉曼散射在高达 2GPa 冲击波的作用下研究了环己烷,发现环呼吸振动和 C-C 伸缩振动都出现了蓝移。目前仍缺乏系统的高温高压下这两类化合物拉曼光谱的数据资料,尤其是其混合物的资料。本文旨在通过金刚石压腔中正庚烷、环己烷及其它们混合物的原位测量,研究高温高压下碳氢化合物的拉曼光谱,以探讨其作为流体包裹体压力计的有关问题。

1 实验

常温下的实验应用活塞式的碳硅石压腔(谢鸿森等, 2004; 段体玉等 2005; 徐济安等, 2006) 完成。这种压腔没有加热系统,用 0.75mm 厚的不锈钢片作为垫片。高温下的实验在导向柱式的金刚石压腔中进行,这种设备与 Bassett *et al.* (1993) 设计的热液金刚石压腔相似(图 1),垫片为 0.25mm 厚的铌片。实验样品皆为分析纯的纯正庚烷、环己烷及它们的混合物(体积比 1:1),样品孔直径 0.35mm。压标为透光性较好的石英砂,厚约 0.10mm、长宽约为 0.20mm,与样品一起置于样品室中。实验的 Raman 光谱测试在北京大学地球与空间科学学院显微 Raman 成像系统上进行。光谱仪为 Renishaw 公司生产的 System1000,光源为 Ar⁺ 激光,波长 514.5nm,激光发射功率 20mw,狭缝 50μm,20 倍的 Leitz 长焦距物镜。

实验在 22 ~ 315℃ 和逐点加压下进行。每升高一次温度,测量一个数据,直到预定温度然后降到室温; 加压,再升高温度进行测量,再降到室温。由此就可以获得不同温度、压力条件下的拉曼位移数据。

实验压力是根据石英 Raman 谱峰位移与压力的关系确定(Schmidt and Ziemann, 2000) 即

$$P = 0.36079 \cdot [(\Delta v_p)_{464}]^2 + 110.86 \cdot (\Delta v_p)_{464} \quad (1)$$

高温下的压力确定需要用下式(Schmidt and Ziemann, 2000) 对波数值进行温度校正:

$$(\Delta v_T)_{464} (\text{cm}^{-1}) = 2.50136 \times 10^{-11} T^4 + 1.46454 \times 10^{-8} T^3 - 1.801 \times 10^{-5} T^2 - 0.01216 T + 0.29 \quad (2)$$

式中: P -压力,MPa; T -温度,℃; $(\Delta v_p)_{464}$ -待测压力下,石英 464cm⁻¹ 拉曼峰相对于 0.1MPa 时峰值的位移,cm⁻¹; $(\Delta v_T)_{464} - (\Delta v_p)_{464}$ 的温度校正波数值,cm⁻¹。

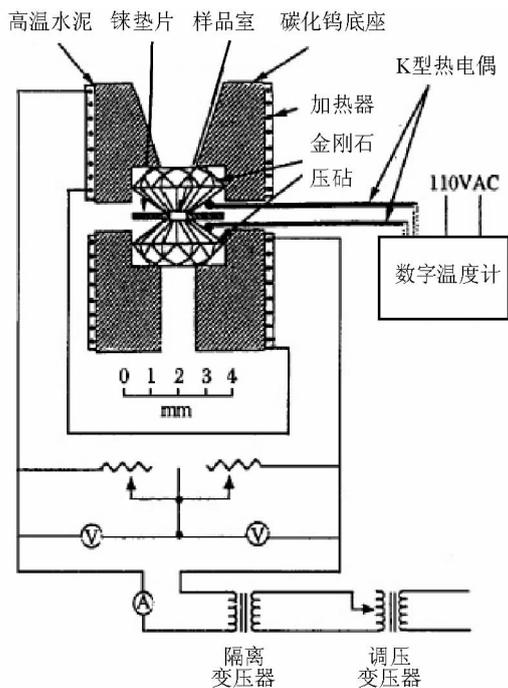


图 1 Bassett 的热液金刚石压腔装置(据 Bassett *et al.*, 1993)

Fig. 1 Hydrothermal Diamond Anvil Cell of Bassett (After Bassett *et al.*, 1993)

2 结果和讨论

正庚烷和环己烷的拉曼峰很多(Sterin, 1980),反映出其内部振动很复杂。其中强度比较大、并在加压和加热实验过程中一直能清晰观察到且不受其它物质峰严重干扰的拉曼峰(Lin-Vien *et al.*, 1991) 如下: 正庚烷主要有 CH₃ 和 CH₂ 的对称和反对称伸缩振动; 环己烷主要有 CH₂ 的对称和反对称伸缩振动及环呼吸振动(Yoon *et al.*, 2005; Tumuluri *et al.*, 2006)。环己烷因拥有环呼吸振动可以很轻易地把环己烷和正庚烷区分开(图 2)。

CH₃ 和 CH₂ 都各有两种不同的伸缩振动,其实质都是 C-H 之间的伸缩振动(Colthup *et al.*, 1990; Lin-Vien *et al.*, 1991; Lambert *et al.*, 1998),波数在 2800 ~ 3000cm⁻¹ 之间。虽然四种振动频率各不相同,但它们并不是一个个独立的峰,而是彼此相连组成一个宽大的谱带,因此在处理其中一种振动时需同时处理其它振动,由于各峰之间的相互干扰,这样必然会带入更大的误差。为减小误差和便于数据处理,我们在处理正庚烷、环己烷、环己烷-正庚烷混合物的 C-H 伸缩振动时,只用一个峰来代替原来的四个峰或者两个峰进行拟合,即视其为平均 C-H 伸缩振动,相应地其对应的拉曼

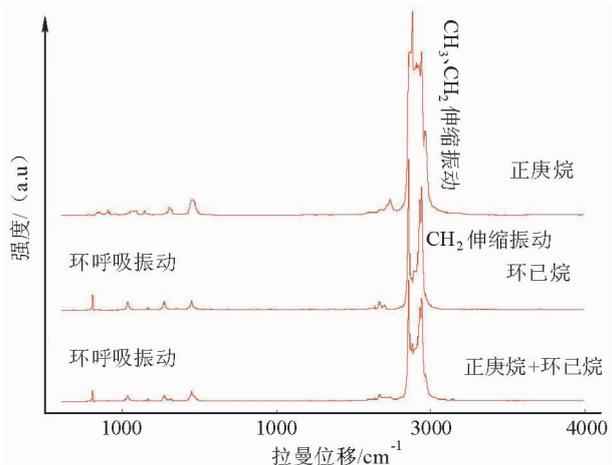


图2 常温常压下环己烷、正庚烷及二者混合物的拉曼谱峰

Fig. 2 Raman spectra of cyclohexane, n-heptane and their mixture at ambient condition

峰则可以称为平均 C-H 伸缩振动的拉曼峰。另外两种物质混合在一起,彼此之间的影响是相互的,因此,为了简化叙述和方便对比,我们仅采用环己烷和环己烷-正庚烷混合物的数据。

上述所有数据均采用 Peakfit 软件处理,具体结果见表 1 和表 2。

把环己烷、环己烷-正庚烷混合物平均 C-H 伸缩振动在不同温度、压力下的拉曼位移 $\bar{\nu}_p$ 分别减去它们在常温常压下的拉曼位移 $\bar{\nu}_0$ (环己烷: 2907cm^{-1} ; 混合物: 2904cm^{-1}), 得到 $\Delta\bar{\nu}_p$, 并对它们进行线性拟合, 可以分别得到如下的关系式:

纯环己烷体系:

$$P = 80.45 (\Delta\bar{\nu}_p)_{2907} + 75.88 \quad (r^2 = 0.9042) \quad (3)$$

环己烷-正庚烷混合体系:

$$P = 78.93 (\Delta\bar{\nu}_p)_{2904} + 56.75 \quad (r^2 = 0.9921) \quad (4)$$

式中: P -压力, MPa; $(\Delta\bar{\nu}_p)_{2907}$ 、 $(\Delta\bar{\nu}_p)_{2904}$ 分别为环己烷、环己烷-正庚烷混合物平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移偏移量, cm^{-1} 。

表 1 环己烷平均 C-H 伸缩振动拉曼峰的实验数据

Table 1 Experimental data of Raman peaks of mean C-H stretching vibrations of cyclohexane

温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm^{-1})	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm^{-1})	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm^{-1})
23	63	2907.29	25	239	2908.73	156	146	2908.65
23	80	2907.37	25	260	2910.54	156	236	2909.14
24	45	2907.44	25	287	2911.36	156	357	2910.29
24	58	2907.20	25	349	2911.58	156	370	2910.83
24	68	2907.50	25	384	2912.14	156	379	2910.11
24	102	2905.96	25	384	2913.02	156	399	2909.44
24	123	2907.76	25	427	2913.33	156	465	2910.84
24	216	2909.26	25	543	2914.55	156	472	2910.58
24	446	2915.36	25	558	2902.50	156	703	2916.29
25	0	2907.22	25	567	2914.83	156	1054	2918.80
25	24	2906.33	25	581	2902.35	209	256	2909.40
25	27	2907.32	25	629	2901.90	209	320	2910.11
25	34	2907.78	26	75	2908.41	209	387	2911.19
25	35	2907.39	26	129	2909.41	209	438	2910.91
25	36	2906.93	26	317	2911.01	209	461	2910.01
25	44	2907.02	29	69	2907.69	209	519	2911.56
25	45	2907.44	50	74	2907.69	209	570	2912.19
25	54	2907.03	50	102	2907.94	209	601	2910.93
25	57	2907.46	50	153	2907.53	209	750	2915.61
25	62	2907.22	50	167	2907.34	262	324	2910.59
25	67	2907.30	50	178	2909.91	262	422	2909.83
25	68	2907.74	50	197	2907.73	262	488	2910.46
25	69	2906.95	50	257	2909.47	262	550	2910.42
25	75	2907.15	50	289	2910.37	262	561	2911.62
25	81	2907.60	50	448	2913.80	262	613	2912.22
25	84	2908.04	103	113	2908.18	262	631	2912.50
25	87	2907.49	103	129	2908.69	262	789	2916.37
25	92	2907.03	103	259	2908.71	262	789	2912.59
25	98	2907.23	103	263	2908.68	262	992	2916.73

续表 1

Continued Table 1

温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)
25	113	2908.40	103	276	2908.72	215	209	2907.94
25	135	2909.11	103	305	2909.28	315	380	2910.25
25	138	2908.25	103	356	2909.98	315	471	2911.32
25	157	2908.60	103	448	2910.42	315	528	2912.45
25	168	2908.35	103	588	2914.21	315	620	2909.34
25	183	2909.81	103	849	2918.22	315	727	2912.41
25	208	2910.02	138	969	2919.61	315	958	2916.46

表 2 环己烷—正庚烷混合物平均 C-H 伸缩振动拉曼峰的实验数据

Table 2 Experimental data of Raman peaks of mean C-H stretching vibrations of cyclohexane—n-heptane mixture

温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)	温度 (°C)	压力 (MPa)	拉曼位移 (cm ⁻¹)
22	532	2910.09	24	832	2915.30	156	1116	2918.11
23	0	2904.26	24	1015	2920.17	156	1168	2919.30
23	3	2903.92	24	1127	2919.23	156	1492	2923.84
23	34	2903.93	25	128	2905.24	182	1548	2924.37
23	54	2904.42	25	204	2906.51	209	264	2906.84
23	71	2904.18	26	17	2903.87	209	346	2907.95
23	123	2904.75	50	37	2904.47	209	424	2908.95
23	143	2905.28	50	126	2905.01	209	561	2910.78
23	193	2905.13	50	158	2905.57	209	571	2911.50
23	219	2905.60	50	261	2907.37	209	743	2913.15
23	222	2905.57	50	320	2907.77	209	884	2914.40
23	223	2905.50	50	459	2909.62	209	933	2914.93
23	241	2906.76	50	564	2910.95	209	1211	2919.04
23	251	2906.39	50	654	2911.51	209	1275	2920.22
23	267	2905.90	50	851	2915.59	209	1668	2926.27
23	268	2906.29	50	886	2915.32	239	1786	2925.66
23	288	2907.27	50	1154	2920.26	262	307	2907.45
23	299	2907.46	77	943	2917.56	262	422	2909.19
23	363	2908.35	103	141	2905.05	262	478	2909.96
23	383	2908.47	103	202	2906.44	262	625	2911.63
23	401	2908.70	103	253	2906.80	262	682	2912.47
23	459	2909.04	103	395	2908.49	262	827	2913.83
23	517	2909.91	103	425	2909.02	262	954	2914.86
23	537	2910.56	103	547	2910.93	262	1062	2916.42
23	585	2910.81	103	690	2912.20	262	1322	2919.67
23	607	2910.70	103	756	2912.80	262	1373	2902.87
23	652	2912.22	103	1022	2916.69	262	1826	2926.17
23	742	2913.73	103	1036	2917.66	315	362	2908.41
23	774	2914.11	103	1328	2921.88	315	536	2910.45
23	777	2913.75	135	1138	2918.49	315	538	2909.09
23	819	2914.40	156	162	2905.96	315	701	2912.83
23	935	2940.62	156	239	2907.13	315	771	2912.99
24	60	2904.07	156	295	2907.81	315	944	2915.07
24	94	2904.26	156	466	2909.58	315	1040	2915.71
24	96	2905.07	156	513	2910.34	315	1136	2916.79
24	250	2907.06	156	636	2911.98	315	1391	2920.85
24	535	2910.34	156	761	2913.49	315	1464	2922.49
24	793	2914.27	156	865	2914.34	315	1911	2926.72
24	817	2914.53						

式(3)和式(4)的斜率基本一样,常数项相差 20MPa,在石英压标的误差范围之内。因此两式基本上是一致的,也就是说环己烷和正庚烷混合,虽然影响到了平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移,但并不影响其 $P - \Delta\bar{\nu}_p$ 关系式。于是我们可以把环己烷、环己烷-正庚烷混合物的数据放在一起进行拟合,得到如下的关系式:

$$P = 78.21(\Delta\bar{\nu}_p) + 71.56 \quad (r^2 = 0.9739) \quad (5)$$

这里, $\Delta\bar{\nu}_p$ 的意义是它既可以是环己烷、正庚烷平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移偏移量,也可以是两者混合体系平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移偏移量,即 $\Delta\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_p - \bar{\nu}_0$, $\bar{\nu}_0$ 为常温常压下的拉曼位移。

根据标准误差估计值公式(刘扬和张华丽,1997),式(5)的误差为 $\pm 60\text{MPa}$ 。它可以作为高温高压实验中的压标公式。其适用范围: $-0.92\text{cm}^{-1} < \Delta\bar{\nu}_p \leq 24.28\text{cm}^{-1}$ 、 $P < 1970\text{MPa}$ 。可以看出,该式最大的方便之处就是同时适用于环己烷、正庚烷及二者的混合体系,且无须校正。

前面已经提到,烷烃和环烷烃是油气包裹体中最重要的两类组分,正庚烷和环己烷则是这两类物质中主要的化合物,因此它们可以代表油气包裹体中的主要组分。上述的实验结果表明,烷烃和环烷烃这两类物质的混合,只是影响到了环己烷和正庚烷平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移,但并不影响其 $P - \Delta\bar{\nu}_p$ 关系式。所以有理由认为,油气包裹体中其它含量较低的烃类物质,如果它们对体系的影响存在的话,也同样只是影响体系中平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移,但并不改变由烷烃和环烷烃建立起的 $P - \Delta\bar{\nu}_p$ 关系式。另外,C-H 伸缩振动普遍存在于每一种碳氢化合物中,并占有绝对优势,同时,在高温高压下其拉曼光谱又是最强的。因此可以把式(5)推广到作为流体包裹体尤其是其中的烃类包裹体或者油气包裹体的拉曼光谱压力计。

郑海飞等(2005)详细介绍了流体包裹体拉曼光谱压力计的原理,并列举了其中的几种子矿物可以作为拉曼光谱压力计。与那些子矿物作为压力计的不同之处在于:用平均 C-H 伸缩振动的拉曼光谱作为压力计时,不必事先确定流体包裹体的组成,只要体系存在 C-H 伸缩振动的拉曼光谱即可。

具体使用方法是:首先测量常温常压下流体包裹体中的平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移 $\bar{\nu}_0$ 。一般选择带有较大气泡的流体包裹体(这时流体包裹体的压力可以近似地看为常压),测量其中的平均 C-H 伸缩振动的拉曼光谱,得到 $\bar{\nu}_0$ 。接着把流体包裹体加热到均一状态,再测量其中平均 C-H 伸缩振动的拉曼光谱,得到这时的 $\bar{\nu}_p$,利用 $\Delta\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_p - \bar{\nu}_0$,就可以得到其拉曼位移的偏移量 $\Delta\bar{\nu}_p$ 。同理,继续加热,将获得不同温度下的 $\Delta\bar{\nu}_p$ 。然后将各温度下实测的 $\Delta\bar{\nu}_p$ 代入(5)式,便得到各特定温度下流体包裹体的内压,而由这些温度和内压值可获得该流体包裹体的 $P-T$ 线(或等容线)。类似地,若通过该方法获得数个同期形成的不同类型流体包裹体(非油气包裹体,如文献(乔二伟等,2005)中提到的包裹体) $P-T$ 线,

则由它们的交点即可获得其形成温度和形成压力。需要顺便指出,若流体包裹体是沸腾状态下捕获的产物,则只要均一温度时的 $\Delta\bar{\nu}_p$ 代入(5)式,便得到流体包裹体的均一压力,而该均一压力即是形成压力。

3 结论

由本实验可以得出如下结论:

(1) 环己烷和正庚烷混合,虽然影响到了环己烷及正庚烷的平均 C-H 伸缩振动的拉曼位移,但是并不影响其 $P - \Delta\bar{\nu}_p$ 关系式。

(2) 高温高压下,平均 C-H 伸缩振动的拉曼光谱,不仅可以作为压标,还可以作为流体包裹体尤其是油气包裹体的压力计。其函数关系为: $P = 78.21(\Delta\bar{\nu}_p) + 71.56$ 。

References

- Bassett WA, Shen AH and Bucknum M. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 °C. *Rev. Sci. Instrum.*, 64(8): 2340-2345
- Blanchet A, Pagela M, Walgenwitz F and Lopez A. 2003. Microspectrofluorimetric and microthermometric evidence for variability in hydrocarbon fluid inclusions in quartz overgrowths: Implications for inclusion trapping in the Alwyn North field, North Sea. *Organic Geochemistry*, 34(11): 1477-1490
- Colthup NB, Daly LH and Wiberley SE. 1990. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Boston: Academic Press, 216-232
- Duan TY, Sun Q and Zheng HF. 2005. Applications of moissanite anvil cell for Raman spectroscopy under high-temperature and high-pressure. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 25(6): 902-905 (in Chinese with English abstract)
- Grimmer Jörg OW, Pironona J, Teinturiera S and Mutterer J. 2003. Recognition and differentiation of gas condensates and other oil types using microthermometry of petroleum inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79: 367-371
- Hunt JM. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York: Freeman WH and Co, 27-40
- Kavitha G and Narayana C. 2006. Raman scattering studies on n-heptane under high pressure. *Journal of Physical Chemistry*, B 110(17): 8777-8781
- Lambert JB, Shurvell HF, Lightner DA, et al. 1998. *Organic Structural Spectroscopy*. New Jersey: Prentice Hall, 196
- Li ZL. 1988. *Experimental Geochemistry*. Beijing: Geological Publishing House, 9-46, 227-261 (in Chinese)
- Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, et al. 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Boston: Academic Press, 10-14, 19-25
- Liu B. 2005. *Hydrocarbon Inclusion Thermodynamics*. Beijing: Science Press, 1-375 (in Chinese)
- Liu B and Shen K. 1999. *Fluid Inclusion Thermodynamics*. Beijing: Geological Publishing House, 119-140, 171-248 (in Chinese)
- Liu Y and Zhang HL. 1997. *Metrical Data Processing and Theory of Error*. Beijing: Atomic Energy Press, 125-132 (in Chinese)
- Lu HZ, Fan HR Ni P, et al. 2004. *Fluid Inclusion*. Beijing: Science Press, 1-485 (in Chinese)
- Makhoukhia S, Marignac Ch, Pirononc J, et al. 2003. Aqueous and hydrocarbon inclusions in dolomite from Touissit-Bou Beker district,

- Eastern Morocco: A Jurassic carbonate hosted Pb-Zn (Cu) deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, 78 - 79; 545 - 551
- Mercier JCC. 1976. Single-pyroxene geothermometry and geobarometry. *American Mineralogist*, 61: 603 - 615
- Oguchi S, Matsuda A, Kondo K, *et al.* 2006. Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering of cyclohexane under shock compression. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 45 (7): 5817 - 5820
- Pan ZX. 1986. *Petroleum Geology*. Beijing: Geological Publishing House, 11 - 13 (in Chinese)
- Qiao EW, Duan TY and Zheng HF. 2005. No. 1 study of pressure gauge for fluid inclusion; Raman spectroscopy of Na₂SO₄ solution at high temperature and high pressure. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(1): 89 - 92 (in Chinese with English abstract)
- Qiao EW and Zheng HF. 2007. Raman spectroscopic studies of n-pentadecane under high temperature. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 27(1): 78 - 80 (in Chinese with English abstract)
- Schmidt C and Ziemann MA. 2000. In-situ Raman spectroscopy of quartz: A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. *American Mineralogist*, 85: 1725 - 1734
- Sterin KE. 1980. *Raman spectra of hydrocarbons*. Oxford: Pergamon Press, 328
- Tissot BP. and Welte DH. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Second Revised and Enlarged Edition, Berlin: Heidelberg: New York: Springer-Verlag, 379 - 393
- Tumuluri VS, Kemper MS, Sheri A, *et al.* 2006. Use of Raman spectroscopy to characterize hydrogenation reactions. *Org. Process Res. Dev.*, 10(5): 927 - 933
- Volk H, Horsfield B, Manna U, and Suchý V. 2002. Variability of petroleum inclusions in vein, fossil and vug cements: A geochemical study in the Barrandian Basin (Lower Palaeozoic, Czech Republic). *Organic Geochemistry*, 33(12): 1319 - 1341
- Wang H, Zheng HF and Sun Q. 2005. Raman spectroscopic studies of the phase transitions in hexane at high pressure. *Applied Spectroscopy*, 59 (12): 1498 - 150
- Xie HS, Xu J and Zhou WG. 2004. A new material for high-pressure anvil: Moissanite gemstone. 18(1): 1 - 3 (in Chinese with English abstract)
- Xu JA, Xie HS and Hou W. 2006. Moissanite anvil cells and neutron diffraction at high pressures. *Physics*, 35 (7): 579 - 584 (in Chinese with English abstract)
- Yoon S, McCamant D W, Kukura P, *et al.* 2005. Dependence of line shapes in femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy on pump-probe time delay. *J. Chem. Phys.* 122, 024505 (1 - 9)
- Zhang RY and Cong BL. 1983. *Geothermometry and Geobarometry of Mineral*. Beijing: Geological Publishing House, 1 - 280 (in Chinese)
- Zheng HF, Duan TY, Sun Q and Qiao EW. 2005. A potential geological barometer; New method to determine the pressure with daughter minerals in fluid inclusion by Raman spectroscopy. *Advances in Earth Science*, 20 (7): 804 - 808 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 段体玉, 孙楠, 郑海飞. 2005. 碳硅石压腔在高温高压拉曼光谱研究中的应用. *光谱学与光谱分析*, 25(6): 902 - 905
- 李兆麟. 1988. *实验地球化学*. 北京: 地质出版社, 9 - 46, 227 - 261
- 刘斌. 2005. *烃类包裹体热动力学*. 北京: 科学出版社, 1 - 375
- 刘斌, 沈昆. 1999. *流体包裹体热力学*. 北京: 地质出版社, 119 - 140, 171 - 248
- 刘扬, 张华丽. 1997. *测量数据处理及误差理论*. 北京: 原子能出版社, 125 - 132
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培等. 2004. *流体包裹体*. 北京: 科学出版社, 1 - 485
- 潘钟祥. 1986. *石油地质学*. 北京: 地质出版社, 11 - 13
- 乔二伟, 段体玉, 郑海飞. 2005. 流体包裹体压力计研究之一: 高温高压下 Na₂SO₄溶液的拉曼光谱. *矿物学报*, 26(1): 89 - 92
- 乔二伟, 郑海飞. 2007. 高温下正十五烷的拉曼光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 27(1): 78 - 80
- 谢鸿森, 徐济安, 周文戈. 2004. 制作高压压砧的新材料——碳化硅宝石. *高压物理学报*, 18(1): 1 - 3
- 徐济安, 谢鸿森, 侯渭. 2006. 碳化硅压腔和高压下的中子衍射. *物理*, 35(7): 579 - 584
- 张儒瑗, 从柏林. 1983. *矿物温度计和矿物压力计*. 北京: 地质出版社, 1 - 280
- 郑海飞, 段体玉, 孙楠, 乔二伟. 2005. 一种潜在的地质压力计: 流体包裹体子矿物的激光拉曼光谱测压法. *地球科学进展*, 20 (7): 804 - 808