

文章编号:1009-3850(2013)01-0079-04

## 湖南雪峰山地区干酪根的拉曼光谱研究

冉敬 杜谷 潘忠习

(成都地质矿产研究所,四川 成都 610081)

**摘要:**干酪根是沉积有机质的主体,是石油地质工作研究的重要对象,目前利用激光拉曼光谱进行干酪根的研究较少。雪峰山地区干酪根的拉曼光谱测试结果表明:干酪根的一级拉曼光谱峰位差与镜质体反射率之间有着系统的规律性变化,在 $R_o < 2.4\%$ 时,峰位差随 $R_o$ 的增大迅速增大,其相关系数为0.82; $R_o$ 在 $2.4\% \sim 2.9\%$ 之间时,二者关系不明显,离散度较大; $R_o > 2.9\%$ 时,峰位差随 $R_o$ 的增大逐渐减小,相关系数为0.88。镜质体反射率是衡量有机质成熟度和热演化程度的重要指标,干酪根的拉曼光谱特征与镜质体反射率之间的关系表明激光拉曼光谱法可以为有机质成熟度和热演化程度研究的新方法。

**关键词:**干酪根;拉曼光谱;镜质体反射率

中图分类号:TE135

文献标识码:A

### 1 引言

激光拉曼光谱法是物质分子成分与结构分析的有效手段。在地质学领域主要用于矿物鉴定和矿床研究<sup>[1]</sup>。由于显微激光拉曼光谱具有微观、原位、多相态、分辨率高、稳定性好等优点,因此作为单个包裹体成分分析的有效手段发展很快,其分析结果是沉积岩热演化史研究、沉积盆地古压力研究<sup>[2]</sup>、油气成藏期次研究<sup>[3]</sup>的重要基础资料。近年来,激光拉曼光谱法被应用于岩石中有机质的类型与成熟度研究<sup>[4~9]</sup>,取得了一些进展,但总的来说,目前在这一领域开展的工作相对还较少。

生油母质干酪根(kerogen)是沉积物中不溶于含水的碱性溶剂、不溶于常用有机溶剂的有机质,它是沉积有机质的主体,约占总有机质的80%~90%,研究认为80%以上的石油烃是由干酪根转化而成的。因此,长期以来,干酪根都是石油地质工作者的重要研究对象。对干酪根的研究可采用的方法有很多,如红外光谱法、X射线衍射法、元素分析等。不同的分析方法能够提供干酪根不同的成

分、结构等信息<sup>[10]</sup>,但目前鲜见利用激光拉曼光谱法研究干酪根的报道。本文利用激光拉曼光谱仪测试了雪峰山地区海相沉积环境100余件干酪根样品,系统研究了其光谱特征的变化,对于探讨激光拉曼光谱在干酪根结构研究以及沉积有机质热演化阶段划分中的应用具有重要意义。

### 2 实验部分

#### 2.1 研究样品

通常制备好的干酪根为黑色或灰黑色的粉末。实验选用长江中上游地区的雪峰山西侧海相沉积环境的干酪根样品,镜检类型以I型为主,镜质体反射率( $R_o$ )在1.2%~3.1%之间。取少量干酪根样品粉末置于载玻片上,压平、压实后即可上机测试。

#### 2.2 实验仪器

样品测试在英国Renishaw公司生产的in Via型激光拉曼光谱仪上完成,使用氦离子激光器做激发光源,激发波长514.5nm,照射到样品上的激光功率约为2mw,50倍物镜;曝光时间10s,累积2次,连

收稿日期:2012-11-20;改回日期:2012-12-30

作者简介:冉敬(1977-),女,高级工程师,主要从事仪器分析技术研究

资助项目:国土资源部公益性行业科研专项“干酪根显微组分红外光谱分析技术研究”

续扫描 1000 ~ 4000 $\text{cm}^{-1}$  范围。

### 3 结果与讨论

有机碳质物的拉曼光谱在 1000 ~ 2000 $\text{cm}^{-1}$  的范围内有两个明显的特征谱峰,分别为位于 1580 ~ 1600 $\text{cm}^{-1}$ 和 1350 ~ 1380 $\text{cm}^{-1}$ 之间的一级有序拉曼峰(G 峰)和一级无序拉曼峰(D 峰)。前者与分子芳香结构平面上的 C-C 键有关,后者与无序结构和芳

香结构单元间的缺陷有关。在 2350 ~ 3350 $\text{cm}^{-1}$  的范围内有相应的二级拉曼散射峰。干酪根是典型的碳质物,其拉曼光谱如图 1。通过干酪根拉曼光谱的变化,可以窥见其分子结构排列、有序化程度等信息。由于有机质的热演化过程,就是其芳构化程度和芳环缩聚程度逐渐增大的过程<sup>[11]</sup>,并最终趋于石墨化。因此可将干酪根的拉曼光谱与石墨作比较,以了解干酪根结构的有序化程度。

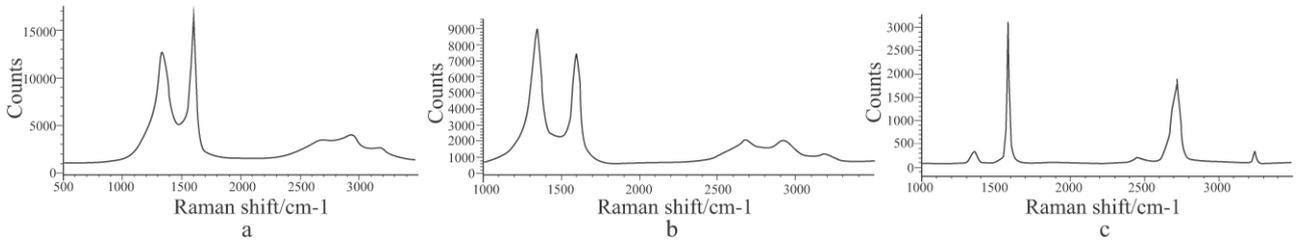


图 1 石墨与干酪根的拉曼光谱图

a、b. 干酪根; c. 石墨

Fig. 1 The Raman spectra of kerogen and graphite

A and b. Kerogen; c. Graphite

#### 3.1 干酪根的拉曼光谱

结晶质石墨的拉曼光谱以 G 峰为主,位于 1580  $\text{cm}^{-1}$  处,若含无序碳,则 G 峰的位置向高波数偏移(图 1c)。二级拉曼峰在 2720 $\text{cm}^{-1}$  附近。雪峰山西侧地区干酪根样品的拉曼光谱一级有序拉曼峰(G 峰)的位置主要介于在 1586 ~ 1596  $\text{cm}^{-1}$  之间,高于电极石墨的 1580  $\text{cm}^{-1}$ ;一级无序拉曼峰(D 峰)的位置主要介于 1335 ~ 1355 $\text{cm}^{-1}$  之间,大多数都低于石墨的 1351  $\text{cm}^{-1}$ 。2720 $\text{cm}^{-1}$  附近的二级拉曼峰很弱。一级有序峰与无序峰之间的强度比值和面积比值都小于石墨。一级有序峰的宽度也比石墨大(图 1a、b)。可见干酪根结构中含无序碳,且远不及结晶质石墨结构有序。

#### 3.2 干酪根拉曼光谱峰位差与镜质体反射率( $R_o$ )的关系

镜质体反射率( $R_o$ )是衡量有机质成熟度和热演化程度的重要指标,与有机质的芳构化程度正相关<sup>[12]</sup>。

对 100 余件干酪根样品的拉曼光谱峰位差与镜质体反射率进行回归分析发现(图 2):随着镜质体反射率的增大,干酪根一级拉曼峰的峰位差逐渐增大。但在  $R_o = 2.5\%$  附近,这一趋势发生了变化,峰位差随着  $R_o$  的增大而变得离散,并出现了减小的趋势。根据镜质体反射率的大小分段进行数据拟合的结果表明:当  $R_o \leq 2.4$  时,干酪根一级拉曼峰

的峰位差与其镜质体反射率之间的相关性最优,达到了 0.82,满足峰位差  $\Delta Z = aR_o^2 + bR_o + c$  (其中 a、b、c 为不等于零的常数)的函数关系。

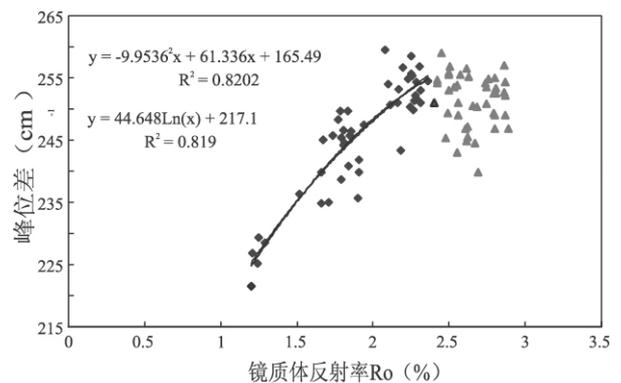


图 2 研究区干酪根一级拉曼峰的峰位差与镜质体反射率的关系图

Fig. 2 Diagram showing the relationship between vitrinite reflectances and the distances between the peaks G and D of investigated kerogen samples

据胡凯<sup>[8]</sup>等对沉积变质岩中有机质的研究结果:具高镜质体反射率的沉积有机质( $R_o > 2.0$ ,最高可达 15%)一级拉曼峰的峰位差随镜质体反射率的增大而减小。这与本实验观测的结果不符。可见研究沉积有机质拉曼光谱一级峰的峰位差与镜质体反射率的关系不能分段独立进行。结合汪洋<sup>[12]</sup>等的研究数据,可得到沉积有机质一级拉曼峰

的峰位差与镜质体反射率的总体关系(图3)。

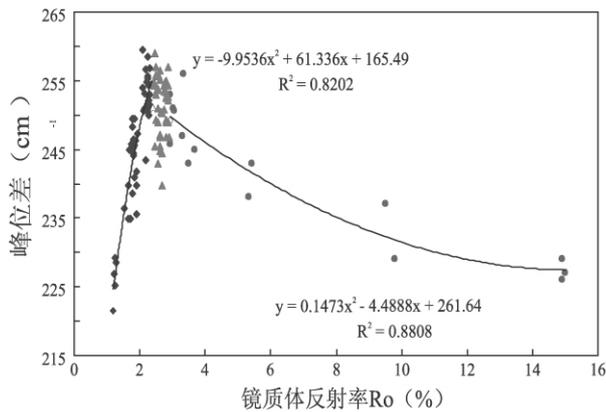


图3 沉积岩中有机质一级拉曼峰的峰位差与镜质体反射率的关系图

Fig. 3 Diagram showing the relationship between vitrinite reflectances and the distances between the peaks G and D of sedimentary organic matter

沉积有机质一级拉曼峰的峰位差与镜质体反射率之间的关系可分为三段描述:  $Ro < 2.4$  时, 峰位差随  $Ro$  的增大迅速增大, 相关系数  $R^2 = 0.82$ ;  $Ro$  在  $2.4 \sim 2.9$  之间时, 二者关系不明显, 离散度较大;  $Ro > 2.9$  时, 峰位差随  $Ro$  的增大逐渐减小, 相关系数  $R^2 = 0.88$ 。这与段菁春对不同变质程度煤的研究结果基本一致<sup>[14]</sup>。

#### 4 结论

从研究结果来看, 干酪根一级拉曼峰的峰位差与镜质体反射率之间存在着系统的变化规律。由于干酪根是沉积有机质的主体, 因此利用这种规律可以进行沉积有机质的成熟度和热演化程度研究。但由于目前获得的主要是一种统计规律, 而且干酪根一级拉曼峰的峰位差与镜质体反射率之间存在一种逆转。因此要直接应用这种规律还存在一定的难度, 有必要开展更为深入的工作。

虽然本次研究采用的是制备好的干酪根进行拉曼光谱研究, 但激光拉曼光谱法具有微区原位分

析的优点。可以无需采用物理化学方法分离干酪根, 而直接将岩石样品制成光薄片进行原位拉曼光谱测试, 即可得到沉积有机质的拉曼光谱。这将回避冗长的分离流程, 同时避免物理化学方法对干酪根形貌和结构造成破坏; 另一方面采用原位拉曼光谱测试, 可以同时获取有机质赋存环境中的主矿物信息, 为开展储层研究提供必要的信息, 因而必将为激光拉曼光谱法在地质科学研究中的应用带来更为广阔的空间。

#### 参考文献:

- [1] 何谋春, 张志坚. 显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 43-47.
- [2] 李善鹏, 邱楠生, 尹长河. 利用流体包裹体研究沉积盆地古压力[J]. 矿产与地质, 2003, 17(95): 161-165.
- [3] 徐良, 杨光, 夏淑华. 流体包裹体技术在油气成藏期次研究中的应用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, S1: 29-32.
- [4] 何谋春, 吕新彪, 刘艳荣. 激光拉曼光谱在油气勘探中的应用研究初探[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 1363-1366.
- [5] 何谋春, 吕新彪, 姚书振. 沉积岩中残留有机质的拉曼光谱特征[J]. 地质科技情报, 2005, 24(3): 67-69.
- [6] KAI J J, BÉNY C. Application of Raman microspectrometry in the study of structural changes in Precambrian kerogens during regional metamorphism [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(2): 211-213.
- [7] 汪洋, 胡凯. 应用激光喇曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度[J]. 矿物岩石, 2002, 22(3): 57-60.
- [8] 胡凯, 刘英俊, Willeins R W T. 沉积有机质的拉曼光谱研究[J]. 沉积学报, 1993, 11(3): 64-71.
- [9] 胡凯, 刘英俊, Willeins R W T. 激光拉曼光谱碳质地温计及其地质应用[J]. 地质科学, 1993, 28(3): 235-245.
- [10] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 93-105.
- [11] 王兆云, 程克明. 应用固体<sup>13</sup>C NMR 技术研究碳酸盐烃源岩的生烃潜力和热演化程度[J]. 石油学报, 1997, 18(3): 37-43.
- [12] 汪洋. 关于有机质成熟度指标的评述[J]. 中国科技论文在线, 2009, 2(9): 900-911.
- [13] 段菁春, 庄新国, 何谋春. 不同变质程度煤的激光拉曼光谱特征[J]. 地质科技情报, 2002, 21(2): 65-67.

## Laser Raman microspectrometry of the marine kerogen samples from the Xuefengshan area in Hunan

RAN Jing , DU Gu , PAN Zhong-xi

( *Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources , Chengdu 610081 , Sichuan , China* )

**Abstract:** The examination of the marine kerogen samples from the Xuefengshan area , Hunan was carried out by a laser Raman microspectrometer. There are two distinct vibration peaks G and D in the wave number range of  $1000 - 2000\text{cm}^{-1}$ . The distances between the peaks G and D display regular changes , as a function of vitrinite reflectances (  $R_o$  ). Within the vitrinite reflectances  $R_o < 2.4\%$  , the distance between the peaks G and D rapidly increases in response to the increase of vitrinite reflectances. In this instance , the correlation coefficient is 0.82. No marked relationship was observed when the vitrinite reflectances range between  $2.4\%$  and  $2.9\%$ . The distance between the peaks G and D gradually decreases as the vitrinite reflectances  $R_o > 2.9\%$ . In this instance , the correlation coefficient is 0.88. It follows that the vitrinite reflectances may be an important index of organic maturity and thermal evolution. The relationship between the Raman spectra and vitrinite reflectances indicates that the laser Raman microspectrometry may be employed as a new technique suitable for the examination of organic maturity and thermal evolution of sedimentary organic matter.

**Key words:** kerogen; Raman microspectrometry; vitrinite reflectance