

固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用

刘德汉*, 肖贤明*, 田辉, 闵育顺, 周秦, 程鹏, 申家贵

中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: Liudh@gig.ac.cn; xmxiao@gig.ac.cn

2012-08-01 收稿, 2012-10-10 接受, 2013-04-10 网络版发表

国家科技重大专项(2011ZX05008-002)、中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q05-03, KZCX2-YW-Q05-06)、国家自然科学基金(41072095)和中国科学院广州地球化学研究所“涂光炽”人才基金(GIGRC-10-02)资助

摘要 固体有机质的拉曼峰的形态和位移充分揭示了芳香碳环结构中原子和分子的振动信息与样品热演化程度的关系. 根据煤热演化系列中拉曼光谱中D峰和G峰的间距(G-D)和峰高比(Dh/Gh)参数与标准煤样镜质组反射率($vR_o\%$)之间的对应关系, 分别建立了与镜质组反射率等效的两个拉曼参数计算反射率($R_{mc}R_o\%$)的数学公式: 其中以拉曼位移的峰间距参数计算样品热演化程度的方程为 $R_{mc}R_o\% = 0.0537d(G-D) - 11.21$, 主要适用于成熟至高成熟阶段的碳化固体有机质样品; 以拉曼峰高比参数计算样品热演化的方程为 $R_{mc}R_o\% = 1.1659h(Dh/Gh) + 2.7588$, 主要适用于过成熟至粒状石墨化以前的碳化固体有机质样品. 初步应用结果表明固体有机质的拉曼光谱分析参数计算的反射率“ $R_{mc}R_o\%$ ”, 可以作为表征样品热演化程度的分子级指标, 在地质学中有广泛应用前景.

关键词

显微激光拉曼
光谱分析
拉曼位移的D峰
和G峰
镜质组反射率
拉曼参数指标

在石油地质和煤岩学中, 镜质组反射率($vR_o\%$)是反映烃源岩和煤演化程度比较通用的标尺性指标, 但是, 由于其在高-过成熟样品中非均质性且数据的变化范围较大, 往往会影响样品热演化程度的准确评价. 近年来, 拉曼光谱在测定碳纳米管和天然固体有机质拉曼散射中出现的D峰和G峰信息, 不仅直接反映了纳米管的结构和性能, 也反映了地质样品中含碳固体有机质的热演化程度或实验样品的温度条件而被广泛关注. 例如, 安德里亚·卡罗·费拉里^[1], 杨序纲等人^[2]和高云等人^[3]综合报道了碳的拉曼光谱谱峰在分析研究碳纳米管材料结构和性能中的广泛应用; 胡凯等人^[4,5]报道了固体有机质拉曼光谱作为地质古温度计方面的应用, 研究了在反射率(R_{max})由2.1%~14%的含碳沉积变质岩中拉曼光谱的“G-D”峰位移差不断减少而“G/D”峰的面积比不

断增加的若干现象; Kelemen 等人^[6]和 Zeng 等人^[7]报道了烟煤与干酪根热演化实验产物拉曼光谱D峰和G峰的位移、峰宽、(D/G)比值的变化与样品热演化程度或实验样品的温度关系, 认为碳化物质的拉曼光谱特征可以用作评价退化作用阶段(catagenesis stage)到变质作用阶段有机质的热演化程度, 但尚未提供具体评价指标; William 等人^[8-11]广泛研究了前寒武系地层中碳化微体化石的拉曼谱图D峰和G峰特征, 并根据拉曼峰的位移和强度计算了样品中微体化石保存指数(RIP)与地质年代和热演化等级, 对于研究前寒武系地层中微体化石成因和演化有重要意义, 但是其保存指数(RIP)指标难与油气地质中反映有机质热演化程度的镜质组反射率等指标进行对比应用.

为了探讨固体有机质拉曼光谱分析中的分子振

引用格式: 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 等. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用. 科学通报, 2013, 58: 1228-1241

英文版见: Liu D H, Xiao X M, Tian H, et al. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-012-5535-y

动信息作为评价地质样品的热演化程度的适用指标,在研究思路中参考 Sweeney 等人^[12]用动力学方程建立的 Easy $R_0\%$ 模型的方法,提出了采用拉曼光谱分析参数计算与镜质组反射率等效的 $R_{mc}R_0\%$ 的模型和方法.研究工作以实际测定煤工业牌号标准煤样的拉曼光谱为基础,研究拉曼光谱中 D 峰和 G 峰位移的峰间距(G-D)和峰高比(Dh/Gh)在样品热演化中的变化规律及其与镜质组反射率($vR_0\%$)的关系,根据大量分析对比研究资料建立与镜质组反射率对应的拉曼参数计算反射率($R_{mc}R_0\%$)的公式,并推广应用于其他天然碳化固体有机质样品的拉曼分析结果的反射率计算,实际解决一些用传统光学方法难以测定微粒、微量样品或矿物包裹体中固体有机质镜质组反射率的困难,以及高演化阶段的煤和固体沥青等光学非均质性强,难以准确地评价有机质的热演化程度等有关问题.

1 样品和实验条件

研究样品为采于煤矿中不同热演化程度的标准煤样和地层剖面与钻孔中各种固体有机质的岩芯样.在煤变质系列中包括气煤到无烟煤-超无烟煤样;在固体沥青系列中包括由硬沥青到焦沥青,碳沥青样品,以及部分成熟度较高的干酪根.研究样品的显微激光拉曼光谱分析是微区,微量和不破坏样品的原位分析,可以用磨制的反射率测定光片,也可以用未经过任何处理的固体有机质块样或毫克级粉末样品.

分别用全自动显微激光拉曼光谱仪(HORIBA-JY LabRAM)和精巧型多功能全自动显微激光拉曼光谱仪(HORIBA-JY Xplora)对主要分析样品进行对比检验.拉曼分析的主要实验条件,采用固体激光器 532 nm/30~50 mW,激光能量衰减为 D1-D2,光栅 1800 线,共聚焦针孔 100~300 μm ,光栅狭缝 100 μm ,观测物镜 $\times 50\sim\times 100$,曝光时间 10~40 s,扫描波数范围 100~4000 cm^{-1} ,用硅片作拉曼仪器的波数标定.分析结果的拉曼光谱参数计算用仪器所带的谱图分析软件.煤样镜质组光学反射率测定用 3Y-Leica DMR XP 显微光度计,按煤岩学规范要求进行.主要实验条件:根据样品的热演化程度,标样分别是钇铝石榴石 YAG-08-57 $R_0=0.904\%$ 和 NR1149 $R_0=1.24\%$,以及立方氧化锆(cubic zirconia) $R_0=3.11\%$,浸油折光率 $N=1.515$;测量物镜 $\times 50/0.85$ Oil,测量光导纤维 $d=0.6$ mm.

2 固体有机质的拉曼光谱特征

据杨序纲等人^[2]、高云等人^[3]文献资料,碳纳米管的拉曼谱图主要包含 4 种类型的特征峰:拉曼位移在 160~300 cm^{-1} 左右为呼吸振动模式,主要反映碳纳米管所有碳原子的对称振动;拉曼位移在 1250~1450 cm^{-1} 左右的 D 带(通常也称无序带),为双共振拉曼散射模式,主要反映晶格结构缺陷和芳环片层的空位信息;拉曼位移在 1500~1605 cm^{-1} 左右的 G 带(通常称有序带),主要反映 C=C 键的切向伸缩振动.拉曼位移 2500~2700 cm^{-1} 为二价倍频峰(G')带^[2].图 1 为实测广州市新港化工有限公司生产的粉状石墨的拉曼光谱图,具体展示了拉曼谱图中 D 峰、G 峰和强度较大的二价峰(G')的拉曼位移特征.何谋春等人^[13],张鼎等人^[14,15],刘劲松等人^[16]在研究油藏或古油藏储层沥青和含沥青的油气包裹体拉曼谱图中见有沥青质的 D 峰和 G 峰分布现象;刘德汉等人^[17,18]在普光气田发现由石油包裹体热演化成因的高密度甲烷包裹体中存在焦沥青的 D 峰和 G 峰以及二价峰(G')的鼓包;Zeng 等人^[7]进行了干酪根模拟实验样品在 50~100 MPa, 250~700 $^{\circ}\text{C}$ 的拉曼光谱的系统测定,Kelemen 等人^[6]进行了不同热演化程度的煤和干酪根类型的拉曼光谱的综合研究,结果表明,随着样品成熟度增加 D 峰向低频偏移可能达 50 cm^{-1} ,向高频偏移但不超过 10 cm^{-1} ,两个峰的间距与实验样品的 vR_0 有关, D 和 G 峰的宽度和峰面积比,随反射率增加而减小.

图 2(a)为系统测定煤工业牌号由气煤、肥煤、瘦煤、贫煤、无烟煤-超无烟煤的拉曼光谱;图 2(b)为固体沥青热演化系列中由硬沥青、脆沥青、焦沥青、碳沥青-变沥青的拉曼光谱.可见两个系列在热演化中

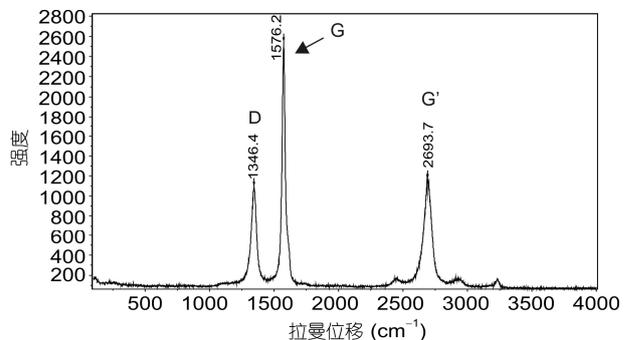


图 1 粉末状石墨的激光拉曼光谱图
D 峰 1346.4, G 峰 1576.2, G' 峰 2693.7

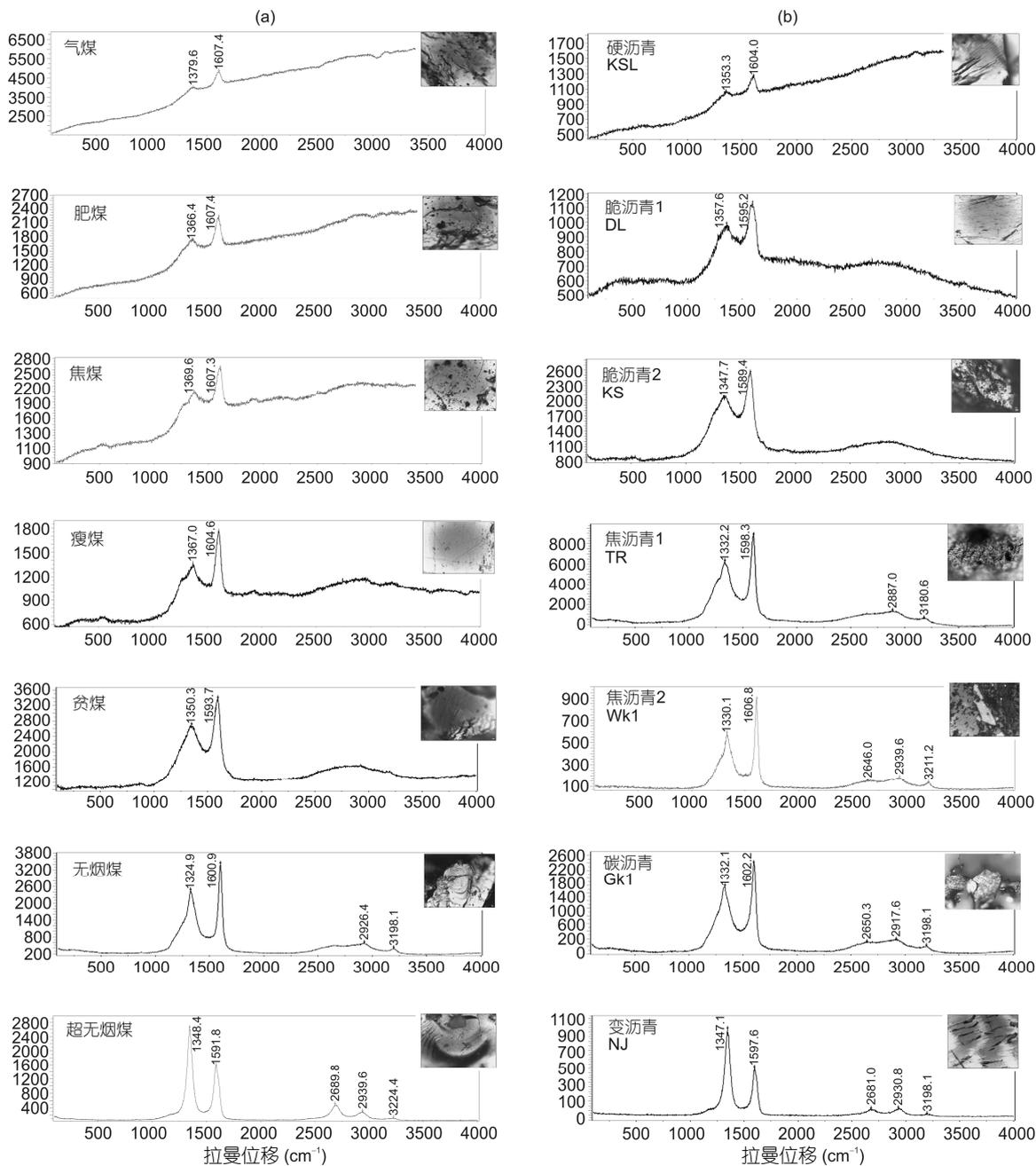


图2 煤(a)和固体沥青(b)热演化系列的拉曼光谱图

拉曼谱图的变化规律比较相似。在低热演化阶段拉曼谱图中一般存在强荧光干扰，D峰强度很弱，且形态也很不规则，对称性不好，拉曼谱图中仅G峰形态相对明显。随着热演化程度增高，不仅G峰和D峰明显，而且位移在2500~2700 cm⁻¹左右出现二价峰(G')的鼓包。到超无烟煤和变沥青阶段出现D峰>G峰的现象。

进一步剖析拉曼参数的变化特征可见：由成熟到高成熟阶段G峰与D峰拉曼位移的峰间距随着样品热演化程度增加而逐渐增加的规律比较明显，但峰高比增加较慢；过成熟到<石墨阶段G峰与D峰的峰高比快速增加，而G峰与D峰拉曼位移的峰间距反而出现减少；到石墨化阶段二价峰(G')也变得很强，出现G'峰>D峰的现象。

3 拉曼光谱分析参数计算反射率的方法

据大量样品的拉曼光谱分析的结果,地层中各种固体有机质的拉曼光谱除强荧光干扰以外,一般都存在不同强度和形态的 D 峰与 G 峰,并且随着样品热演化程度增高而增强,拉曼光谱中的峰间距和峰高比等的变化规律都很相似.从固体有机质芳香结构中碳原子分子的振动模式来看,各类固体有机质的热演化进程都是向石墨化方向发展.为了便于将拉曼光谱分析结果在地质和地球化学中的应用,可以将样品芳环中碳原子振动信息的拉曼光谱参数计算为与反映样品表面光学性质的镜质组反射率($\nu R_o\%$)的热演化等级相对应的反射率($R_{mc}R_o\%$).实际探索拉曼光谱参数计算反射率的途径:一方面是精确测定镜质组反射率划分的标准煤样的拉曼光谱参数;另一方面是广泛测定不同热演化程度样品的镜质组反射与拉曼光谱参数,综合探讨与镜质组反射匹配和等效的拉曼参数计算的反射率($R_{mc}R_o\%$).由于固体有机质拉曼光谱峰的参数在热演化进程中的变化规律和机制比较复杂,在不同热演化阶段的拉曼谱图中的峰间距和峰高比等的变化的波谱学机理与规律明显不同.因此主要分成以下两个热演化阶段探讨拉曼光谱分析参数计算反射率的公式.

由成熟到高成熟阶段(气煤到无烟煤阶段),拉曼光谱图中, G 峰与 D 峰拉曼位移的峰间距随镜质组反射率增加而增加的线性规律比较明显,而且谱图中 D 峰和 G 峰的位移可以自动标出,峰间距的精度较高,因此将实测样品的拉曼光谱图中的峰间距与样品镜质组反射率($\nu R_o\%$)数据进行回归(图 3).得到峰间距参数与镜质组反射率匹配关系的拉曼反射率($R_{mc}R_o\%$)的计算公式:

$$R_{mc}R_o\% = 0.0537 d(G-D) - 11.21, \quad (1)$$

其中, $R_{mc}R_o\%$ 为拉曼分析参数计算的反射率, $(G-D)$ 为拉曼位移的峰间距.

由过成熟到超无烟煤阶段,拉曼光谱分析结果中 D 峰与 G 峰间距不再增加反而减少,振动模式发生变化,不能用峰间距的公式计算高级无烟煤阶段的拉曼参数反射率.进入高级无烟煤阶段,由拉曼谱峰处理软件得到的峰高比随热演化增高而快速增加的规律十分明显.因此,可用这类样品拉曼光谱分析中的峰高比参数(Dh/Gh)与镜质组反射率数据进行回归(图 4),得到峰高比与镜质组反射率匹配关系的

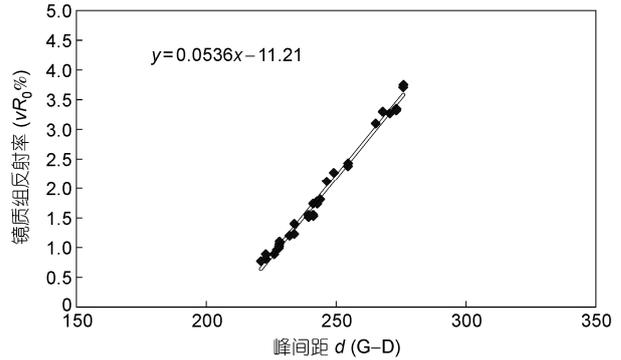


图 3 成熟到高成熟煤镜质组拉曼光谱 $d(G-D)$ 与 $\nu R_o\%$ 的模式曲线图

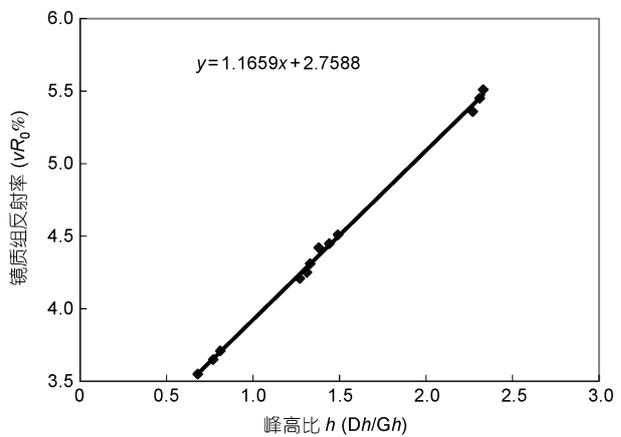


图 4 高成熟到过成熟阶段煤镜质组拉曼光谱 $h(Dh/Gh)$ 与 $\nu R_o\%$ 的模式曲线

拉曼分析参数计算的反射率的计算公式:

$$R_{mc}R_o\% = 1.1659 h(Dh/Gh) + 2.7588, \quad (2)$$

其中, $R_{mc}R_o\%$ 为拉曼分析参数计算的反射率, $h(Dh/Gh)$ 为峰高比(Dh 为 D 峰高, Gh 为 G 峰高).

以上两个公式都是以反映固体有机质样品内部芳香结构中碳原子振动信息的 D 峰和 G 峰参数建立的热演化指标,其热演化程度的划分等级与以往反映固体有机质样品光学性质的镜质组反射率指标的等级相对应.在观测与沉积、成岩作用有关的各类碳化固体有机质样品的拉曼光谱中,出现反映固体有机质内部芳香碳原子分子振动信息的 D 峰和 G 峰的样品,也可分别选用以上拉曼反射率公式,计算样品中固体有机质的热演化程度.例如,干酪根、固体沥青、微粒体、碳化动植物化石以及矿物包裹中固体有机质拉曼光谱分析参数计算样品的反射率.拉曼光谱参数计算反射率的精度和使用范围与样品的热演

化程度有关. 在热演化程度较低阶段, 由于D峰的强度弱并受样品的强荧光干扰, 影响D峰位移的标定, 从而影响拉曼反射率数据的精度, 当样品的热演化程度在反射率在1.5%以上, 荧光峰干扰减少, D峰的强度和锐度增大而提高拉曼反射率的计算精度. 此外, 在热演化程度不高的拉曼谱图中, 由软件处理得到拉曼峰高的精度也相对较低, 到高-过成熟阶段样

品拉曼光谱的重复性和拉曼位移参数的精度都很高, 因此特别适用于高-过成熟阶段样品反射率的精确测定和计算. 当样品热变质程度进一步增高到拉曼谱图中出现(G')>D峰的现象, 表明样品已进入粒状石墨化阶段, 碳原子振动模式发生突变, 以上两个拉曼光谱参数计算反射率的计算公式都不能使用.

表1 为成熟到高成熟化阶段煤样拉曼光谱分析

表1 成熟到高成熟样品的拉曼光谱分析参数和计算的曼反射率与镜质组反射率对比^{a)}

样品	拉曼峰	拉曼位移 (cm ⁻¹)	峰间距 d(G-D)	峰高	半高宽	峰面积	镜质组反射率(%)	计算反射率(%)
气煤 1	D	1381.07	222.79	509.28	48.21	12014.5	0.65~0.71	0.754
	G	1603.86		1594.53	53.57	41788.9		
气煤 2	D	1381.07	222.61	658.44	117.85	39395.4	0.66~0.75	0.744
	G	1603.68		135.27	53.57	49405		
肥煤 1	D	1375.28	227.96	3834.27	262.51	480796	0.91~1.08	1.03
	G	1603.24		6287.49	64.28	197514		
肥煤 2	D	1370.9	228.44	2072.99	96.43	97283.3	0.95~1.2	1.06
	G	1599.34		5088.6	58.93	163902		
焦煤 1	D	1372.27	233.83	2904.98	75	119940	1.2~1.4	1.345
	G	1606.1		4913.94	48.21	77144.8		
焦煤 2	D	1372.3	233.8	2868.57	75	104955	1.25~1.5	1.345
	G	1606.1		4830.08	48.21	11390		
焦煤 3	D	1365.6	237.2	3178.54	69.64	108052	1.5~1.6	1.52
	G	1603.1		6593.65	53.57	172804		
瘦煤 1	D	1362.87	239.45	6342.88	214.29	652732	1.65~1.7	1.65
	G	1602.32		10267.8	53.57	269096		
瘦煤 2	D	1360.61	242.07	6732.19	241.07	77015	1.75~1.85	1.79
	G	1602.68		10522.2	53.57	275762		
瘦煤 3	D	1355.9	242.4	5921.9	214.28	609367	1.8~1.9	1.81
	G	1598.3		9591.8	64.28	301300		
贫煤 1	D	1350.89	249.11	1426.56	251.23	705107	2.05~2.27	2.17
	G	1600		2143.58	65.08	280553		
贫煤 2	D	1353.57	246.43	7756.73	225	837042	2.05~2.15	2.02
	G	1600		12316	58.93	354855		
无烟煤 1	D	1346.1	254.5	7193.22	245.71	895460	2.2~2.45	2.46
	G	1600.6		13182.2	53.57	345475		
无烟煤 2	D	1345.54	257.14	9356.9	246.43	1103090	2.3~2.47	2.60
	G	1602.68		14763	48.12	348454		
无烟煤 3	D	1321.4	275.9	3389.48	192.86	314562	3.5~3.78	3.61
	G	1597.32		4394.5	53.57	115169		
无烟煤 4	D	1326.79	275.89	11402	123.21	657584	3.5~3.78	3.61
	G	1602.68		17166	42.86	360304		
超无烟煤	D	1346.98	252.21*	2272.32	66.98	360492	4.2~5.81	4.91*
	G	1599.19		1231.38	58.19	138653		

a) *超无烟煤阶段峰间距 d(G-D)降低, 改用峰高比 h(D/G)=1.845 计算的反射率(R_{mc}R_o%)=4.91%

数据与用峰间距公式计算的反射率($R_{mc}R_0\%$)与样品镜质组反射率($\nu R_0\%$)的对比. 表中镜质组反射率为样品数据的主要变化范围, 拉曼参数计算的反射率为表中拉曼光谱参数计算的实际数据.

表 2 为演化程度较低的硬沥青到演化程度较高的焦沥青, 碳沥青的拉曼光谱分析数据与用拉曼光谱峰间距参数(G-D)计算的反射率与样品沥青反射

率数据的对比资料. 表 2 中沥青的光学反射率($bR_0\%$)为数据的主要变化范围, 拉曼光谱参数计算的反射率为表 2 中拉曼光谱参数计算的实际数据.

表 3 为若干高级无烟煤和高演化碳沥青的拉曼光谱分析数据和用峰高比计算的反射率与光学反射率($R_0\%$)结果. 可见表 3 中高演化阶段由于样品的非均质性强, 测定的光学反射率数据有一定变化范围,

表 2 固体沥青样品的拉曼光谱分析参数计算反射率与沥青反射率的对比

样品	拉曼峰	拉曼位移 (cm^{-1})	峰间距	峰高	半高宽	峰面积	沥青反射率 (%)	计算反射率 (%)	备注																																																																																																																																																																																																																												
硬沥青 K6	D	1369.62	222.85	2106.38	267.28	912439	0.6~0.74	0.754	荧光强 D 峰不明显																																																																																																																																																																																																																												
	G	1587.73		2340.46	86.62	273981				硬沥青 K-S-L	D	1360.9	222.29	2488.63	254.18	1031.06	0.6~0.68	0.727	荧光强 D 峰不明显	G	1583.19	2948.71	107.55	522472	大隆 DL	D	1355.21	235.97	980.24	226.5	438157	1.2~1.6	1.46	有荧光干扰	G	1591.18	1163.29	97.63	227606	鲁甸 Cu	D	1357.58	242.4	7002.78	203.57	685405	1.7~2.2	1.80	铜矿中的沥青	G	1600	11601.6	53.57	304052	康山 1 K-S	D	1356.25	242.07	7074.7	262.5	886923	1.8~2.4	1.79	沥青不均匀	G	1597.32	10633.3	64.28	334035	康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀	G	1599.8	9474.38	58.93	272979	康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显
硬沥青 K-S-L	D	1360.9	222.29	2488.63	254.18	1031.06	0.6~0.68	0.727	荧光强 D 峰不明显																																																																																																																																																																																																																												
	G	1583.19		2948.71	107.55	522472				大隆 DL	D	1355.21	235.97	980.24	226.5	438157	1.2~1.6	1.46	有荧光干扰	G	1591.18	1163.29	97.63	227606	鲁甸 Cu	D	1357.58	242.4	7002.78	203.57	685405	1.7~2.2	1.80	铜矿中的沥青	G	1600	11601.6	53.57	304052	康山 1 K-S	D	1356.25	242.07	7074.7	262.5	886923	1.8~2.4	1.79	沥青不均匀	G	1597.32	10633.3	64.28	334035	康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀	G	1599.8	9474.38	58.93	272979	康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076										
大隆 DL	D	1355.21	235.97	980.24	226.5	438157	1.2~1.6	1.46	有荧光干扰																																																																																																																																																																																																																												
	G	1591.18		1163.29	97.63	227606				鲁甸 Cu	D	1357.58	242.4	7002.78	203.57	685405	1.7~2.2	1.80	铜矿中的沥青	G	1600	11601.6	53.57	304052	康山 1 K-S	D	1356.25	242.07	7074.7	262.5	886923	1.8~2.4	1.79	沥青不均匀	G	1597.32	10633.3	64.28	334035	康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀	G	1599.8	9474.38	58.93	272979	康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																									
鲁甸 Cu	D	1357.58	242.4	7002.78	203.57	685405	1.7~2.2	1.80	铜矿中的沥青																																																																																																																																																																																																																												
	G	1600		11601.6	53.57	304052				康山 1 K-S	D	1356.25	242.07	7074.7	262.5	886923	1.8~2.4	1.79	沥青不均匀	G	1597.32	10633.3	64.28	334035	康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀	G	1599.8	9474.38	58.93	272979	康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																								
康山 1 K-S	D	1356.25	242.07	7074.7	262.5	886923	1.8~2.4	1.79	沥青不均匀																																																																																																																																																																																																																												
	G	1597.32		10633.3	64.28	334035				康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀	G	1599.8	9474.38	58.93	272979	康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																							
康山 2 KoSa	D	1358.0	241.8	7075.28	267.06	904566	1.8~2.2	1.77	沥青不均匀																																																																																																																																																																																																																												
	G	1599.8		9474.38	58.93	272979				康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀	G	1602.66	11749.8	58.93	330762	铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																						
康山 3 K-S	D	1355.42	247.24	8545.22	262.5	1671260	1.9~2.5	2.07	沥青不均匀																																																																																																																																																																																																																												
	G	1602.66		11749.8	58.93	330762				铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生	G	1601	15748.1	48.21	371656	万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																					
铜仁 C _{Hg} H-S-D	D	1332.3	268.7	9289.81	208.93	932379	3.1~3.3	3.10	焦沥青与辰砂共生																																																																																																																																																																																																																												
	G	1601		15748.1	48.21	371656				万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生	G	1602.7	15748.1	48.21	371656	丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																				
万山 C Hg-WS	D	1337.5	265.2	9289.21	208.93	932379	3.2~3.5	3.23	焦沥青与辰砂共生																																																																																																																																																																																																																												
	G	1602.7		15748.1	48.21	371656				丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生	G	1602.68	2142.32	42.86	44966	普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																			
丹寨 C Hg-D-Z	D	1329.4	268.7	1709.78	123.21	102153	3.5~4.2	3.46	焦沥青与辰砂共生																																																																																																																																																																																																																												
	G	1602.68		2142.32	42.86	44966				普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀	G	1610.4	5429.61	42.86	113965	普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																		
普光气田 PG3	D	1356.0	254.4	2783.29	198.21	265405	2.1~2.6	2.48	比较均匀																																																																																																																																																																																																																												
	G	1610.4		5429.61	42.86	113965				普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质	G	1602.6	7875.29	53.57	206393	川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																	
普光气田 PG5-c	D	1330.7	271.9	5810.09	166.07	465785	3.2~3.5	3.39	焦沥青非均质																																																																																																																																																																																																																												
	G	1602.6		7875.29	53.57	206393				川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质	G	1600.58	2701.04	37.76	182307	川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																																
川东 S1 WK1	D	1327.52	273.06	1958.65	124.91	420246	3.3~3.6	3.45	焦沥青非均质																																																																																																																																																																																																																												
	G	1600.58		2701.04	37.76	182307				川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显	G	1602.68	12537.3	48.21	295880	威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																																															
川中 Z GK1-3	D	1326.79	275.89	8604.68	166.07	689800	3.4~3.8	3.605	碳沥青非均质性明显																																																																																																																																																																																																																												
	G	1602.68		12537.3	48.21	295880				威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显	G	1608.04	5358.71	48.21	126466	水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																																																														
威远 W4-3-5 Z	D	1329.45	278.59	3842.59	150	278751	3.5~3.9	3.75	碳沥青非均质性明显																																																																																																																																																																																																																												
	G	1608.04		5358.71	48.21	126466				水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显	G	1605.36	4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																																																																													
水田 Z S-T	D	1326.79	278.61	3515.32	112.5	192074	4.5~5.1	3.751	碳沥青非均质性明显																																																																																																																																																																																																																												
	G	1605.36		4148.87	42.83	87076																																																																																																																																																																																																																															

表3 过成熟样品的拉曼光谱分析参数计算的反射率与光学反射率对比

样品	峰号	位移 (cm^{-1})	峰高	峰高比	半高宽	峰面积	光学反射率 (%)	计算反射率 (%)																																																																																																																																																						
碳沥青 Shu-Ta	D	1334.82	1770.76	1.04	96.43	83086.3	3.5~4.2	3.97																																																																																																																																																						
	G	1602.68	1698.06		53.57	44502.3			高级别无烟煤 Z-Q-D1a	D	1337.5	18385.1	1.27	91.07	815229	4.02~4.3	4.24	G	1594.64	14466.2	58.93	416803	高级别无烟煤 Z-Q-D6	D	1342.68	15214.9	1.30	80.36	516019	4.1~4.37	4.27	G	1594.64	11691.4	58.93	336855	高级别无烟煤 Z-Q-D3	D	1341.7	21051.7	1.33	75.0	770154	4.1~4.5	4.31	G	1592.1	15865.9	53.51	415804	碳沥青 S-Lin2	D	1342.68	7117.87	1.38	85.71	284469	4.1~4.5	4.37	G	1600	5138.17	64.29	139188	碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44	G	1600	1610.34	59.93	46397.8	碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G
高级别无烟煤 Z-Q-D1a	D	1337.5	18385.1	1.27	91.07	815229	4.02~4.3	4.24																																																																																																																																																						
	G	1594.64	14466.2		58.93	416803			高级别无烟煤 Z-Q-D6	D	1342.68	15214.9	1.30	80.36	516019	4.1~4.37	4.27	G	1594.64	11691.4	58.93	336855	高级别无烟煤 Z-Q-D3	D	1341.7	21051.7	1.33	75.0	770154	4.1~4.5	4.31	G	1592.1	15865.9	53.51	415804	碳沥青 S-Lin2	D	1342.68	7117.87	1.38	85.71	284469	4.1~4.5	4.37	G	1600	5138.17	64.29	139188	碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44	G	1600	1610.34	59.93	46397.8	碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374										
高级别无烟煤 Z-Q-D6	D	1342.68	15214.9	1.30	80.36	516019	4.1~4.37	4.27																																																																																																																																																						
	G	1594.64	11691.4		58.93	336855			高级别无烟煤 Z-Q-D3	D	1341.7	21051.7	1.33	75.0	770154	4.1~4.5	4.31	G	1592.1	15865.9	53.51	415804	碳沥青 S-Lin2	D	1342.68	7117.87	1.38	85.71	284469	4.1~4.5	4.37	G	1600	5138.17	64.29	139188	碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44	G	1600	1610.34	59.93	46397.8	碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																								
高级别无烟煤 Z-Q-D3	D	1341.7	21051.7	1.33	75.0	770154	4.1~4.5	4.31																																																																																																																																																						
	G	1592.1	15865.9		53.51	415804			碳沥青 S-Lin2	D	1342.68	7117.87	1.38	85.71	284469	4.1~4.5	4.37	G	1600	5138.17	64.29	139188	碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44	G	1600	1610.34	59.93	46397.8	碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																						
碳沥青 S-Lin2	D	1342.68	7117.87	1.38	85.71	284469	4.1~4.5	4.37																																																																																																																																																						
	G	1600	5138.17		64.29	139188			碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44	G	1600	1610.34	59.93	46397.8	碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																				
碳沥青 Lv Ka2	D	1353.57	2322.1	1.44	69.64	78934.5	3.9~4.6	4.44																																																																																																																																																						
	G	1600	1610.34		59.93	46397.8			碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53	G	1602.68	452.05	53.57	11847.3	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																		
碳沥青 Lv Ka1	D	1350.89	687.53	1.52	69.64	23370.6	3.8~4.7	4.53																																																																																																																																																						
	G	1602.68	452.05		53.57	11847.3			高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41	G	1598.29	10255.4	53.57	266145	高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																																
高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	23063.5	2.27	58.93	664152	5.2~5.36	5.41																																																																																																																																																						
	G	1598.29	10255.4		53.57	266145			高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47	G	1589.29	10198.7	53.57	267281	高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																																														
高级别无烟煤 Z-Q-D10	D	1345.51	23720.6	2.326	53.57	621355	5.3~5.7	5.47																																																																																																																																																						
	G	1589.29	10198.7		53.57	267281			高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45	G	1583.92	9072.86	53.57	237775	高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																																																												
高级别无烟煤 Z-Q-D9	D	1342.86	20180.3	2.31	58.93	604162	5.21~5.4	5.45																																																																																																																																																						
	G	1583.92	9072.86		53.57	237775			高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48	G	1589.29	9705.82	53.57	254364	高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																																																																										
高级别无烟煤 Z-Q-D7	D	1342.86	22615.6	2.33	58.93	651254	5.3~5.7	5.48																																																																																																																																																						
	G	1589.29	9705.82		53.57	254364			高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52	G	1598.92	8675.97	53.57	227374																																																																																																																																								
高级别无烟煤 Z-Q-D9b	D	1342.68	20583.7	2.37	53.57	539184	5.4~5.81	5.52																																																																																																																																																						
	G	1598.92	8675.97		53.57	227374																																																																																																																																																								

而表3中用拉曼峰高比参数计算的反射率数据可以更好地反映样品的热演化程度。

4 样品显微组分和光学非均质性对拉曼参数计算反射率的影响

4.1 样品显微组对拉曼参数计算反射率的影响

固体有机质拉曼光谱中D带、G带参数计算的反射率($R_{mc}R_o\%$)是反映碳化物质在热演化中结构变化信息的指标。在热演化程度较低阶段,煤岩显微组成中镜质组与半镜质组、半丝质组、丝质组或惰质组中碳化物质的芳香环缩聚程度不同,由拉曼光谱分析结果计算的反射率数据也有明显差别(表4)。因此,在拉曼光谱分析中的测点应对准镜质组。但是,随着样品热演化程度增高,样品中显微组分之间差别会

逐渐变小。对于显微组分比较均匀的固体沥青等固体有机质,在样品各个测点的拉曼光谱图与由拉曼参数计算的拉曼反射率基本相似。

4.2 样品光学非均质性对拉曼参数计算反射率的影响

对于高演化阶段的无烟煤,特别是热演化程度较高的焦沥青、碳沥青等,其光学非均质性强,双反射现象明显,在光学反射率测定数据中一般需要注明所用的是“最大反射率”($R^o_{max}\%$),还是“平均反射率”($R^o_{men}\%$)或“随机反射率”($R^o_{ren}\%$)。一些高级无烟煤-超无烟煤中的镜质组的最大反射率(R^o_{max})可达7.5%~8.2%,而另一个方向的最小反射率(R^o_{min})只有4.2%~4.5%。拉曼光谱分析结果是反映样品内部分子振动的微观信息,因此不受样品宏观方位的影响,样

表 4 焦煤阶段不同显微组分的拉曼参数计算的反射率结果

样品	峰号	位移 (cm ⁻¹)	峰高	峰间距	半高宽	峰面积	显微组分	计算反射率(%)
Gao Yang(焦煤)	D	1365.6	5921.9	237.2	69.64	108052	镜质组	1.53
	G	1603.1	9591.8		53.57	172804		
Gao Yang(焦煤)	D	1361.5	4588.83	241.2	182.14	402848	半镜质组	1.74
	G	1603.7	7484.9		53.57	196162		
Gao Yang(焦煤)	D	1334.8	5459.1	265.72	139.29	368193	粗粒体 (惰质组)	3.06
	G	1600.0	8652.35		48.21	204195		
Gao Yang(焦煤)	D	1337.5	4643.83	267.9	116.07	372309	丝质组	3.17
	G	1605.4	6562.91		48.21	154885		

品各部位测点的拉曼光谱图和由拉曼参数计算的反射率应基本相似。

由图 5 可见焦沥青-碳沥青的显微反射光照片中双反射现象十分明显, 在图 5(b)中亮方位的光学反射率可达 6.7%, 暗方位的光学反射率为 3.4%; 图 5(d)中亮方位的大焦沥青球体的光学反射率为 5.2%, 而较暗的焦沥青小的球光学反射率为 2.8%。但是在图 5(a)~(d)拉曼光谱分析谱图和拉曼光谱参数计算的

$R_{mc}R_o$ 。可见两个方位的拉曼光谱图和由拉曼光谱参数计算的 $R_{mc}R_o$ 差别很小。在图 5(b)中亮方位的 $R_{mc}R_o=4.743\%$ 、暗方位的 $R_{mc}R_o=4.736\%$; 在图 5(d)中, 中间相结构焦沥青中比较亮大球体的拉曼光谱参数计算的 $R_{mc}R_o$ 为 3.89%, 比较暗的焦沥青小球体虽然光性明显差别, 而拉曼光谱特征基本相似, 由拉曼光谱参数计算的反射率为 3.751%, 两者差别很小。以上结果充分体现了拉曼光谱测定和用拉曼参数有效

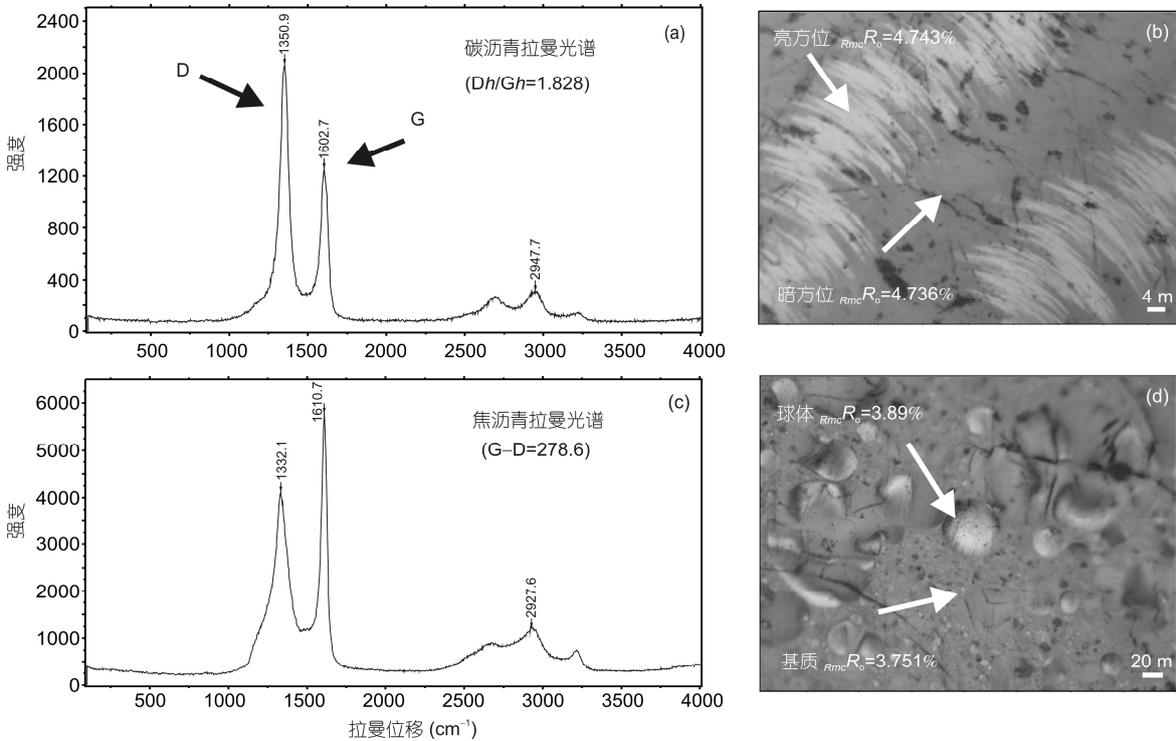


图 5 非均碳沥青和焦沥青拉曼光谱参数计算的反射率结果

评价高演化阶段光性非均质的固体有机质热演化程度的重要意义。

5 拉曼光谱热演化指标在地学领域中的若干应用

由于拉曼反射率测定中的激光束光斑只有微米级大小,并且激光具有一定的穿透能力而又可以以不破坏样品等特殊功能,因此用拉曼光谱分析参数计算的反射率不仅对煤,也可对高演化储层的固体沥青和高成熟度烃源岩以及矿物包裹体中的固体沥青等的热演化程度进行精细评价。

5.1 页岩气评价

由于拉曼光谱参数计算的热演化指标特别适用于精确评价高-过成熟样品的热演化程度,而我国页岩气的勘探目标层位主要为下古生界地层中的下寒武统、上奥陶统、下志留统黑色页岩,以及上古生界碳质泥岩,这些地层在四川盆地等上扬子地区、塔里木盆地和下扬子地区的热演化程度较高。由于黑色页岩中多数固体有机质都十分细小,光学非均质性强,用传统方法往往很难准确测定样品热演化程度,应用本文建立的拉曼参数计算的反射率($R_{mc}R_o$)方法,不受样品制备条件影响,可以有效评价高演化黑色页岩中多种有机质的热演化程度。

例如,图6四川桥口地区同一块黑色笔石页岩中,形态上可以鉴别出多种类型的显微有机组分,用显微激光拉曼广泛测定了原样中各种显微有机组分的拉曼光谱图以及由拉曼光谱参数计算的反射率。图6(a)~(f)为大量测定结果中有代表性的谱图和照片,数据为各个测点的分布范围。例如,样品中海相类镜质体的拉曼参数(G-D)的主要分布范围是267.8~267.9,由拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o$ 是3.17%~3.176%;固体沥青的拉曼参数是267.8~270.6,由拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o$ 是3.17%~3.32%;微粒体的拉曼参数的主要分布范围是269.5~270.5,由拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o$ 是3.262%~3.315%;笔石体的拉曼参数的主要分布范围是267.7~270.5,由拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o$ 是3.17%~3.315%;样品中难以鉴定的晶间有机质的拉曼参数的主要分布范围是265.1~270.4,由拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o$ 是3.17%~3.31%。以上观测结果表明高演化阶段黑色页岩中宏观上还保存有各种显微组分的外形特征,但反映碳

化固体有机质内部分子振动模式的拉曼参数计算的热演化程度却差别很小,高演化黑色页岩中各种显微有机组分在光片中的一些差别主要与本区黑色页岩的热演化程度的反射率有关,主要为3.17%~3.32%。

根据区域地质资料,样品拉曼光谱分析参数计算的反射率数据与由本区古生界地层剖面推算的镜质组反射率反映的热演化程度基本相当。此外,据大量样品观测结果,我国四川盆地寒武系,志留系黑色页岩的拉曼光谱分析参数计算的反射率一般都在3%以上,而且皖南地区部分黑色页岩和碳质页岩的热演化程度更高, $R_{mc}R_o=3.5\% \sim 3.7\%$,在部分片状页岩滑面上见有粒状石墨化颗粒的拉曼光谱特征。

5.2 模拟实验样品中的应用

油气地球化学研究中有有机质热演化生烃的动力学实验应用很广,但是由于黄金管封闭体系中热演化实验的固体残余有机质十分稀少和细小,用传统光学方法很难实际测定实验样品的镜质组反射率,往往用动力学计算的Easy $R_o\%$ 代替。实践表明,拉曼光谱可以对这类微粒、微量样品进行分析测定和计算与镜质组反射率对应的拉曼参数反射率($R_{mc}R_o$)数据。

图7(a)为廖泽文、杜军艳的干酪根在480℃,50 MPa热动力学模拟实验的碳质残余粉末的拉曼光谱图和由拉曼峰间距 $d(G-D)$ 参数计算的拉曼反射率 $R_{mc}R_o=1.737\%$ 。图7(b)和(c)分别为抚顺镜煤和矿山梁沥青在石英玻璃管封闭体系600℃热模拟实验固体产物的拉曼光谱图和用拉曼 $d(G-D)$ 参数计算的反射率,分别为2.74%和2.75%。实验结果表明低温阶段由于实验样品的荧光干扰难以进行拉曼光谱测定,但是到高温阶段样品荧光干扰减弱,D峰和G峰明显,拉曼光谱参数计算的反射率可标定实验样品的热演化程度。

5.3 碳化动植物化石的热演化程度

各个地质时代的地层中往往存在多种微量碳化的动植物化石残体,也可用拉曼光谱测定和标定它们的热演化程度。例如,William等人^[8-11]广泛测定了前寒武系地层中碳质微体化石的拉曼光谱,并计算了反映微体化石地质年代和热演化程度的保存指数(RIP),将其划分为1~9级,在研究微体化石的结构和成因方面有重要意义,但是没有用有机地球化学中的

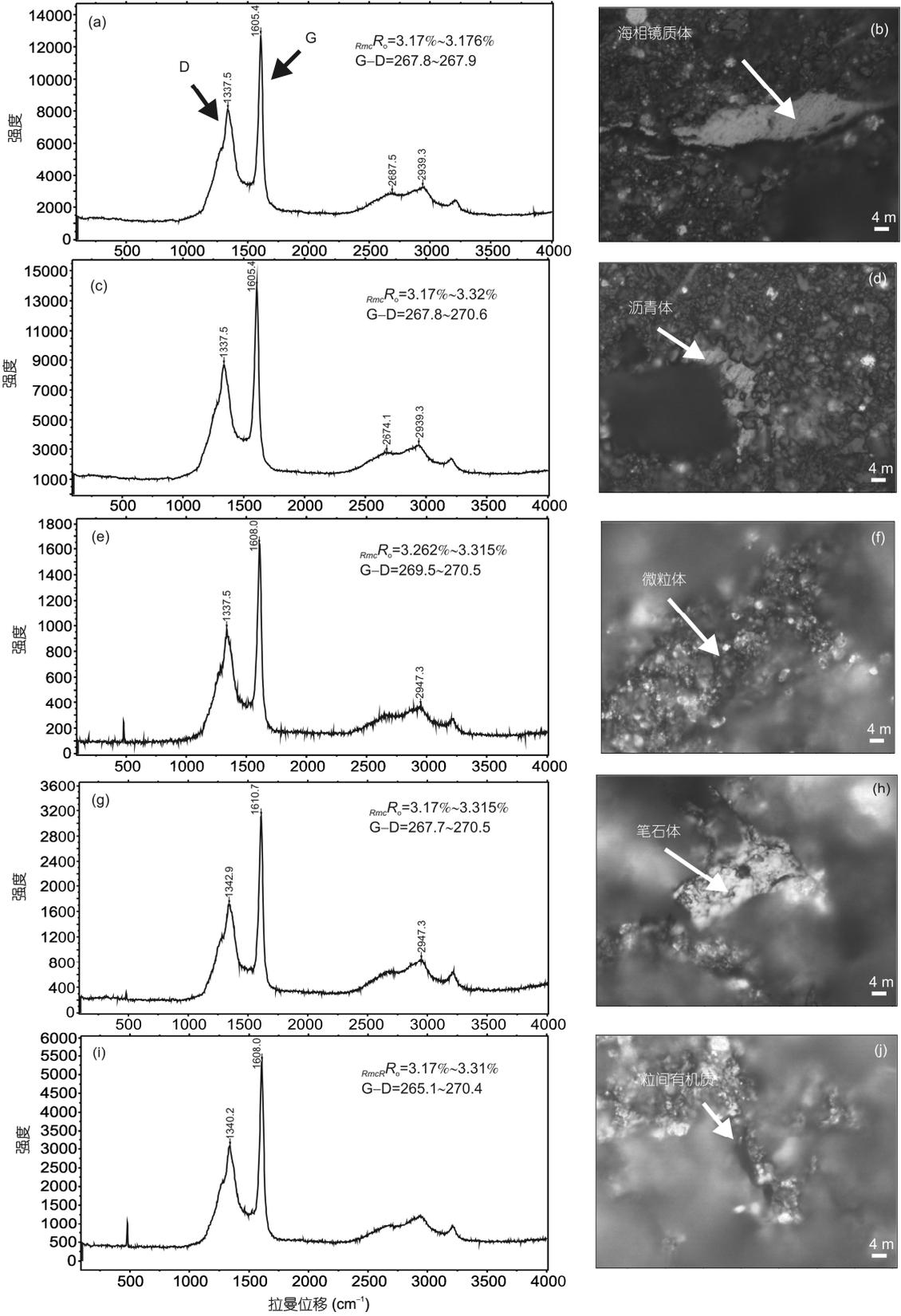


图 6 黑色页岩中不同显微组分的激光拉曼谱图

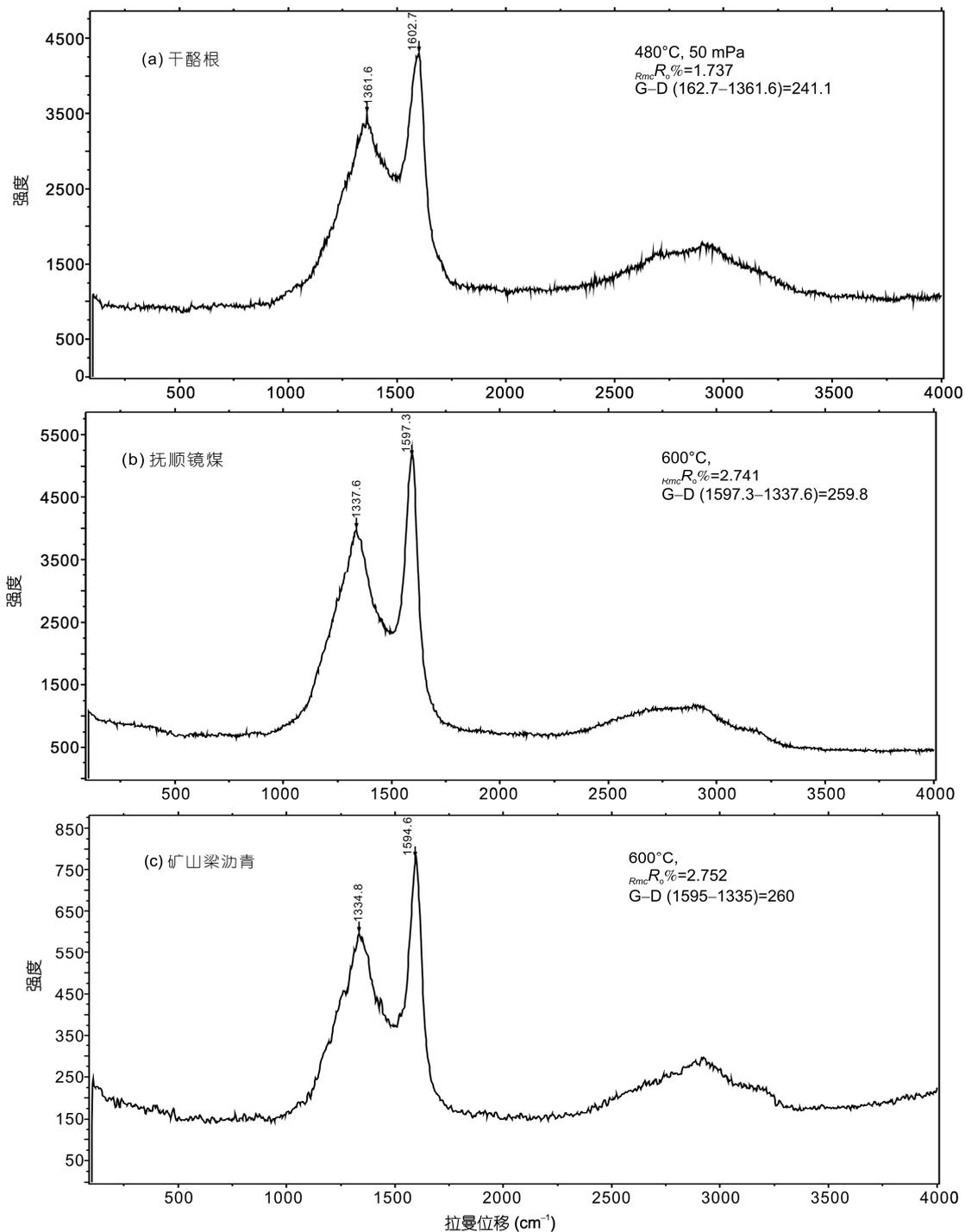


图7 热模拟实验样品的拉曼反射率

热演化指标具体评价碳化微体化经受的热演化程度。
我国北方元古界硅质岩地层中也存在形态保存十分完整的蓝藻类微体化石(图 8(b), (d)), 图 8(a)~(c) 为实际测定的硅质岩光薄片蓝藻类微体化拉曼谱

图. 用本文建立的拉曼光谱参数计算它们的热演化程度, 其中管丝状蓝藻类微体化石的拉曼参数计算的反射率为 3.71%, 蓝藻包裹的拉曼光谱参数计算的反射率为 3.83%. 以上观测结果表明虽然这些蓝藻类

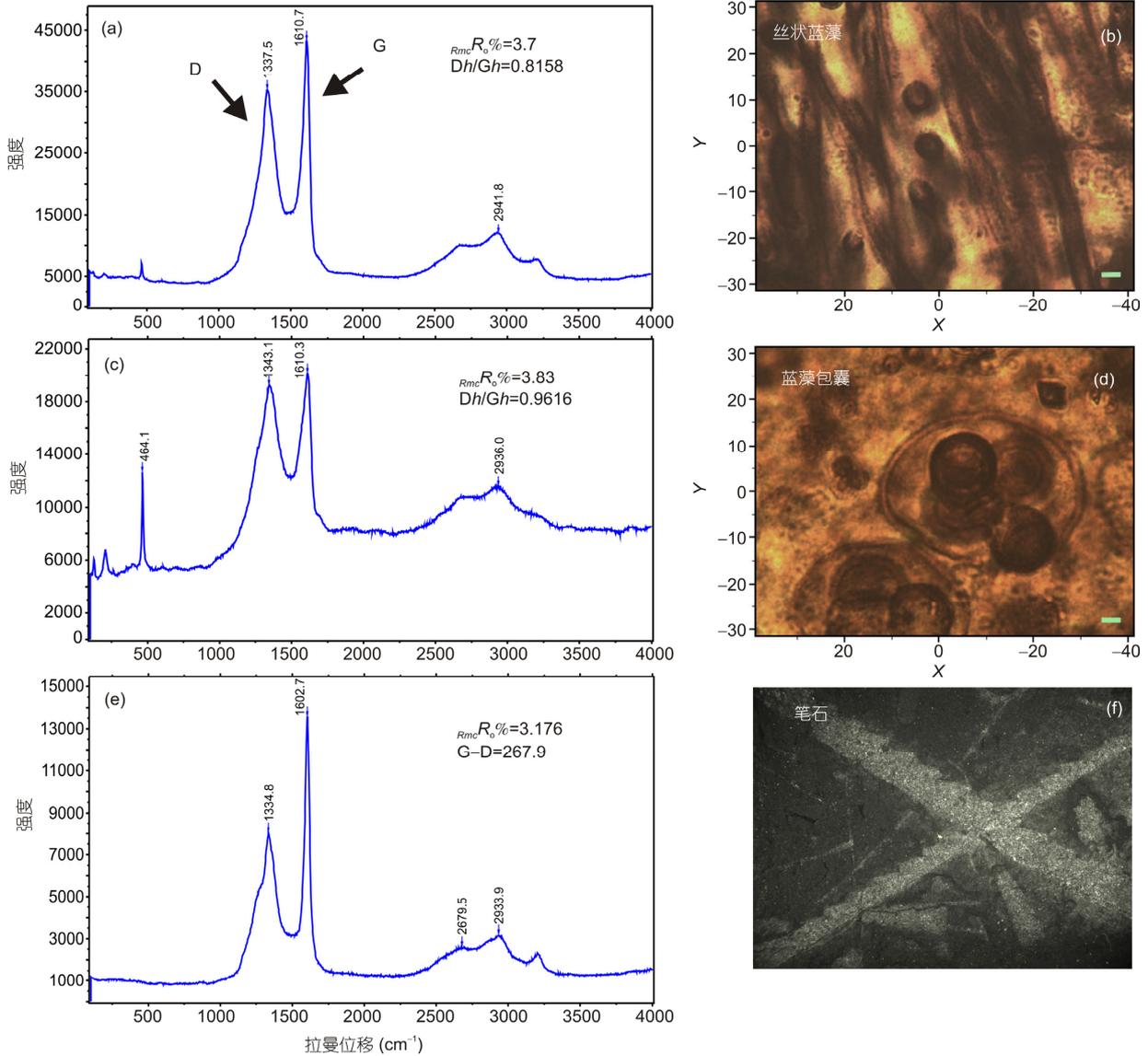


图8 元古界蓝藻与下志留统笔石的拉曼参数反射率

化石在硅质岩中形态保存完整，但经受的热演化程度很高。

此外，在下古生界的志留系和奥陶系黑色页岩的层面上往往能见到形成的碳化笔石体化石或碎片(图8(f))，也可用拉曼光谱直接测定笔石体的拉曼光谱参数并计算笔石体的 $R_{mc}R_o\%$ ，作为评价黑色页岩热演化程度的依据。图8的(e)、(f)为实测四川桥亭地区志留系笔石页岩中的笔石体的拉曼光谱和用拉曼峰间距 $d(G-D)$ 计算的 $R_{mc}R_o=3.167\%$ (图8(e))。这个数据可以基本代表地层剖面中黑色页岩经受的热演化程度。

5.4 矿物包裹体和金属矿床中固体有机质的热演化程度

矿物岩石中的含碳物质分布很广，而且不同成因和世代的矿物包裹体可以包裹多种类型的有机质。在样品磨制的光片中，部分颗粒较大的固体有机质可以用光学方法测定它们的反射率，而一些包裹在矿物中的固体有机质则无法用光学方法测定。激光拉曼可以穿透石英等透明矿物，不仅可以测定微粒有机质的拉曼参数计算反射率，也可同时测定矿物包裹体中的 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 、 N_2 、 C_nH_{2n+2} 等气相或液相组分，为包裹体和矿床的成因演化提供科学依据。

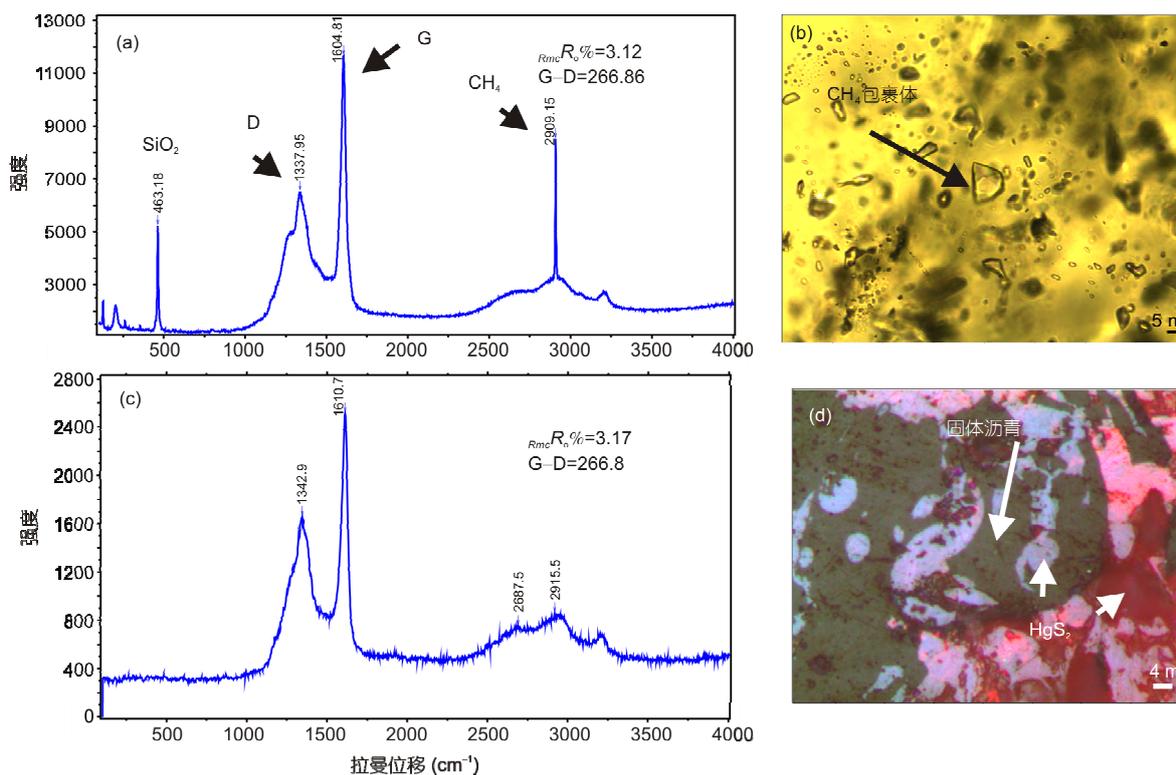


图9 高密度甲烷包裹体和汞矿中固体沥青的拉曼光谱

图 9(a), (b)为实测的四川普光气藏储层中含固体沥青的高密度甲烷包裹体的拉曼谱图, 在激光拉曼分析中不仅见有明显的 $2911\sim 2912\text{ cm}^{-1}$ 的高密度 CH_4 的特征峰和少量 CO_2 特征峰^[17,18], 同时在包裹体的拉曼谱图中也存在明显的高演化的固体沥青 D 和 G 峰, 以及 G 峰的鼓包上的高密度甲烷的特征峰. 图 9(a)拉曼谱图中的拉曼参数计算的 $R_{mc}R_o\%=3.12\%$, 提供了这类包裹体是由早期石油包裹体经后期高温裂解而成因的重要证据. 图 9(c), (d)为贵州铜仁万山汞矿中包含辰砂的固体沥青的激光图谱和由拉曼参数计算的($R_{mc}R_o\%=3.17$, 提供了汞矿成因和热演化程度的重要依据.

6 结论

各类固体有机质的激光拉曼分析谱图的形态和 D 峰、G 峰的位移与峰高比参数, 充分反映了热演化

中碳化物质的分子振动的多种信息, 可以作为评价样品热演化程度的依据. 用实测煤热演化系列样品的拉曼光谱中的峰间距 $d(G-D)$ 和峰高比 $h(Dh/Gh)$ 与样品镜质组反射率的对应关系, 建立了用拉曼参数计算与镜质组反射率等效的两个模式方程. 其中以峰间距 $d(G-D)$ 与镜质组反射率关系建立的模式方程(1)可用于成熟到高成熟阶段固体有机质的 $R_{mc}R_o\%$ 计算; 用峰高比参数 $h(Dh/Gh)$ 与镜质组反射率关系建立的模式方程(2), 主要用于过成熟到前石墨阶段固体有机质的 $R_{mc}R_o\%$ 计算. 用拉曼光谱参数建立的热演化指标是反映样品内部芳香碳原子和分子振动信息的指标. 观测实验结果表明, 固体有机质的显微激光拉曼光谱分析基本不受样品大小、制备条件和光学非均质性的影响, 在油气勘探评价和地质地球化学研究中有广泛应用前景.

致谢

本文主要研究煤样是由陈德玉教授提供的中国煤炭科学院西安分院的工业牌号的标准煤样; 固体沥青样品主要为作者早期随傅家谟院士等人在油气地质考察中采取; 元古界丝状蓝藻样品为清华大学吴庆余教授所采样品磨制, 中间相焦沥青样品为浙江大学孙永革教授送样磨制. 感谢彭平安教授、卢家烂教授和贾蓉芬教授等对工作的支持和帮助.

参考文献

- 1 安德里亚·卡罗·费拉里, 著. 谭平恒, 译. 碳材料的拉曼光谱——从碳纳米管到金刚石. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 2 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用. 北京: 国防工业出版社, 2008. 210–243
- 3 高云, 李凌云, 谭平恒, 等. 拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用. 科学通报, 2010, 55: 2165–2176
- 4 胡凯, Wilkins R W T. 激光拉曼光谱碳质温度计: 一种新的占地温测试方法. 科学通报, 1992, 37: 1302–1305
- 5 胡凯, 刘英俊, Wilkins R W T. 沉积有机质的拉曼光谱研究. 沉积学报, 1993, 11: 64–71
- 6 Kelemen S R, Fang H L. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal. *Energy Fuels*, 2001, 15: 653–658
- 7 Zeng Y, Wu C D. Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures. *Fuel*, 2007, 86: 1192–1200
- 8 William S J, Anatoliy K. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Res*, 2009, 173: 39–49
- 9 William S J, Vinod T, Anatoliy K. Discovery of a new ert-permineralized microbiota in the Proterozoic Buxa Formation of the Ranjit Window, Sikkim, Northeast India, and its astrobiological implications. *Astrobiology*, 2008, 8: 735–746
- 10 William S J, Anatoliy K, Andrew C, et al. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Res*, 2007, 158: 141–155
- 11 William S J, Kudryavtsev A B, Agresti D G, et al. Raman imagery: A new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils. *Astrobiology*, 2005, 5: 333–371
- 12 Sweeney J J, Burnhan A K. Evolution of a simple modal of vitrite reflectance on chemical kinetics. *AAPG Bull*, 1990, 74: 1559–1570
- 13 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. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24: 1363–1366
- 14 张甯, 田作基, 毛光剑, 等. 沥青包裹体的拉曼光谱特征. *地球化学*, 2009, 38: 174–178
- 15 张甯, 田作基, 冷莹莹, 等. 烃和烃类包裹体的拉曼特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37: 900–907
- 16 刘劲松, 马昌前, 王世明, 等. 麻江古油藏原生水晶中固体沥青包裹体的发现及地质意义. *地质科技情报*, 2008, 28: 39–50
- 17 刘德汉, 戴金星, 肖贤明, 等. 普光气田中高密度甲烷包裹体的发现及形成的温度和压力条件. *科学通报*, 2010, 55: 359–366
- 18 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 等. 油气藏和石油包裹体极端演化模式和 H₂S 成因的高密度甲烷包裹体证据. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 30(增刊): 364