

# I 型干酪根热成熟过程中拉曼光谱特征及其成熟度意义

单 云<sup>1,2</sup>, 邹艳荣<sup>1\*</sup>, 闵育顺<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 对准噶尔盆地西大龙口剖面芦草沟组低成熟页岩干酪根进行高温高压黄金管热解实验, 开展不同温度点页岩干酪根固体残渣的拉曼光谱研究。有机质的拉曼光谱具有 2 个特征峰, 即 D 峰和 G 峰。随着热模拟温度的增加, 特征峰的峰型都向窄而尖的形态发展, G 峰拉曼位移基本不变, D 峰拉曼位移逐渐减小, D 峰和 G 峰的半高宽均逐渐变窄。随着成熟度的增加, 固体有机质的分子结构逐渐向稳定的石墨化结构演变。拉曼参数和热模拟温度之间具有很好的相关性, G 峰、D 峰的峰间距  $d_{(G-D)}$  与热演化程度之间表现出很强的正相关关系, G 峰半高宽与热演化程度之间表现出很好的负相关关系。在评价有机质成熟度时, 分别用动力学参数  $EasyR_o$  和等效镜质体反射率  $R_{mc}R_o$  对其进行热演化程度的标定, 当成熟度为 0.7%~2.0% 时, 两者对热演化产物的成熟度标定呈现出一致性。在本次实验中 G 峰半高宽和有机质成熟度之间有很好的负相关性。

**关键词:** 干酪根; 热解; 拉曼光谱; 芦草沟组; 准噶尔盆地

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)05-0586-07

DOI: 10.19700/j.0379-1726.05.010

## Characteristics and significance of maturity of Raman spectra of type I kerogen during maturation

SHAN Yun<sup>1,2</sup>, ZOU Yan-rong<sup>1\*</sup>, Min Yu-shun<sup>1</sup> and PENG Ping-an<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Artificial maturation of Lucaogou Formation low mature shale kerogen in western Dalongkou section, Junggar Basin, was performed in a closed gold tube system. The insoluble kerogen residue at different temperatures was determined by using Raman spectroscope. There were two characteristic peaks in the Raman spectra of organic matter named peak D and peak G. With the increasing of thermal simulation temperature, the shape of the two peaks were developed into a narrow and pointed forms. Peak G raman shift was almost constant while peak D raman shift was gradually decreasing. The full width at half maximum (FWHM-D and FWHM-G) of peaks gradually narrowed. The Raman spectra indicates that the molecular structure of organic matter gradually evolved into a stable graphite structure with the increasing of maturity. Raman spectra parameters had a good correlation with degree of thermal evolution. In particular, there was a strong positive correlation between the peak separation and thermal simulation temperature, and a negative correlation between FWHM-G and the degree of thermal evolution. To evaluate maturity of organic, the thermal evolution degree of insoluble kerogen residue was calibrated with the kinetics parameter  $EasyR_o$  and  $R_{mc}R_o$  called equivalent vitrinite reflectance respectively. We found consistency between  $EasyR_o$  and  $R_{mc}R_o$  in evaluating the maturity of thermal evolution residual when the value is between 0.7% – 2%. We also discussed the feasibility of FWHM-G in evaluating the maturity of organic matter.

**Key words:** kerogen; pyrolysis; Raman spectroscopy; Lucaogou Formation; Junggar Basin

收稿日期(Received): 2017-12-18; 改回日期(Revised): 2018-02-01; 接受日期(Accepted): 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(41621062); 中国科学院战略性先导科技专项 A 类(XDA14010102)

作者简介: 单云(1991-), 男, 硕士研究生, 有机地球化学专业。E-mail: 18810553442@163.com。

\* 通讯作者(Corresponding author): ZOU Yan-Rong, E-mail: zouyr@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290187

## 0 引言

在石油地质研究中,评价烃源岩的成熟度一直是油气研究的重点之一。准确判断沉积有机质成熟度有助于掌握有效烃源岩分布、了解研究区的地热史和生烃潜能。地质条件下的有机碳,随着热演化进行,有机质的内部结构和化学组分均会发生改变,逐渐趋向于石墨化。在应用于石油地质方面之前,拉曼光谱的应用更多的是在材料科学方面。高云等<sup>[1]</sup>介绍了碳的拉曼光谱谱峰在研究碳纳米管材料结构和性能中的应用。随着拉曼技术的不断成熟,探究固体有机质拉曼谱图与热演化程度之间的关系取得了阶段性进展。学者们通过测定沉积变质岩中碳质物的拉曼谱图成功划分了研究区变质作用的不同阶段<sup>[2-4]</sup>。胡凯等<sup>[5-6]</sup>通过研究含碳沉积变质岩中拉曼谱图特征,应用多元回归分析,建立了拉曼参数与变质作用温度之间的相关关系,提出拉曼光谱作为地质古温度计的应用前景。Roberts *et al.*<sup>[7]</sup>通过测定几丁石微体化石发现拉曼谱图中 1600 cm<sup>-1</sup> 特征峰的半高宽与成熟度之间有很好的相关关系。Schopf *et al.*<sup>[8-11]</sup>通过研究前寒武系碳化微体化石的拉曼谱图,用拉曼峰的位移和强度标定了微体化石保存指数(RIP)与热演化等级。对于与油气形成有关的固体有机质,无论是对地质条件下不同热演化程度的沥青、煤岩还是烃源岩中的干酪根,以及在实验室中热模拟油气生成过程中形成的残余固体,它们的拉曼谱图与热演化程度之间均表现出不同程度的相关关系<sup>[12-15]</sup>。但是,对于 I型有机质在不同热演化程度的拉曼谱图特征却鲜有研究。本工作拟对 I型干酪根进行黄金管高压釜热模拟实验,利用 Sweeney *et al.*<sup>[16]</sup>生烃实验条件计算的 EasyR<sub>o</sub> 标定其成熟度,探究拉曼谱图及其参数变化与成熟度之间的关系。

拉曼光谱是一种基于拉曼散射原理的分子结构表征技术,其谱峰位移、谱带强度等可直接反映物质内部分子和晶体的振动模式信息,从而提供物质成分及晶体构象信息。在实际地质作用中,有机质

的内部结构和化学组分主要取决于原始生物来源的性质。同时,沉积环境的变化、微生物作用、化学反应、古地温和压力等作用都会对有机质内部结构、化学组分的改变起到重要作用。固体有机质的一级拉曼谱图通常由两个特征峰 G 峰和 D 峰构成,G 峰位移出现在 1600 cm<sup>-1</sup> 左右,称为石墨峰,代表芳香构型层平面上碳-碳双键之间的伸展振动。D 峰拉曼位移出现在 1350 cm<sup>-1</sup> 左右,主要反映晶格结构缺陷和芳环片层的空位特征,起因于无序结构和结构单元间的缺陷<sup>[17-18]</sup>。

## 1 样品和实验

样品采自新疆准噶尔盆地西大龙口剖面,时代为中二叠世。表 1 的地球化学参数表明其为低成熟的湖相页岩,干酪根类型为 I型。岩石样品粉碎成粉末,直径约 0.074 mm,利用索氏抽提除去烃源岩中的可溶有机质组分;再用 HCl 和 HF 除去碳酸盐和硅酸盐矿物;再次抽提烘干得到纯净的干酪根粉末。将获得的纯净干酪根粉末(20~120 mg)密封进金管中,在 50 MPa 下进行黄金管高压釜的热模拟实验。升温程序:8 h 升温到 250 °C,恒温 2 h,之后以 2 °C/h 的升温速率升至 600 °C,温度跨度为 300~600 °C。热解完成后,将金管剪断置于二氯甲烷中,超声 20 min 后静置 24 h,最后利用砂芯抽滤装置分离出不同温度下干酪根演化的产物,烘干后置于载玻片上进行固体有机质拉曼光谱的测定。

拉曼光谱测定的条件:用全自动显微激光拉曼光谱仪(HORIBA-JYLabRAM)对样品进行拉曼光谱的测定。拉曼分析实验的主要条件:激光波长为 532 nm,激光输出功率为 30~50 mW,激光能量衰减 D1-D2,光栅为 1800 线,共聚焦针孔 100~300 μm,光栅狭缝为 100 μm,观测物镜×50,曝光时间 20 s,扫描两次,扫描波数范围 100~3000 cm<sup>-1</sup>,测定每个样品时,在不同位置选取 5 个点进行拉曼光谱的测定。用仪器所带的谱图分析软件计算分析结果的拉曼光谱参数。

表 1 干酪根样品基本地球化学参数  
Table 1 Geochemistry information of kerogen

样品	TOC (%)	t <sub>max</sub> (°C)	S <sub>1</sub> (mg/g)	S <sub>2</sub> (mg/g)	S <sub>3</sub> (mg/g)	HI (mg/gTOC)	OI (mg/gTOC)	干酪根类型
LCG	56.84	435	3.53	400.31	22.79	704	40	

## 2 干酪根的拉曼光谱特征

不同温度下干酪根固体残渣的拉曼谱图见图1。热解干酪根的拉曼谱图中具有两个明显的特征峰 D 峰和 G 峰。在低温阶段(<350 °C), 固体有机质属于低热演化阶段, 拉曼谱图中存在强烈的荧光干扰, 且此时固体的内部结构不稳定, 对称性不好, 特征峰中只有 G 峰相对明显, D 峰形态宽阔平滑。随着热演化程度的增加, D 峰和 G 峰的峰型越来越清晰, 具体表现为 G 峰和 D 峰变得更为尖锐、峰的半高宽逐

渐变小, 且 G 峰收缩更明显。这表明随着热演化程度的增加, 干酪根固体残渣的芳构化逐渐加强, 结构越来越稳定。整体上, G 峰位置位于 1590~1600  $\text{cm}^{-1}$  处, 随着热演化程度的增加, G 峰的位移不发生明显改变。D 峰位置位于 1330~1360  $\text{cm}^{-1}$  处, 随着热演化程度的增加, D 峰拉曼位移逐渐减小。

## 3 拉曼参数随热成熟过程的变化

对不同热模拟温度下干酪根的拉曼光谱参数进行分析计算。不同温度点 D 峰和 G 峰的拉曼参数见表 2,

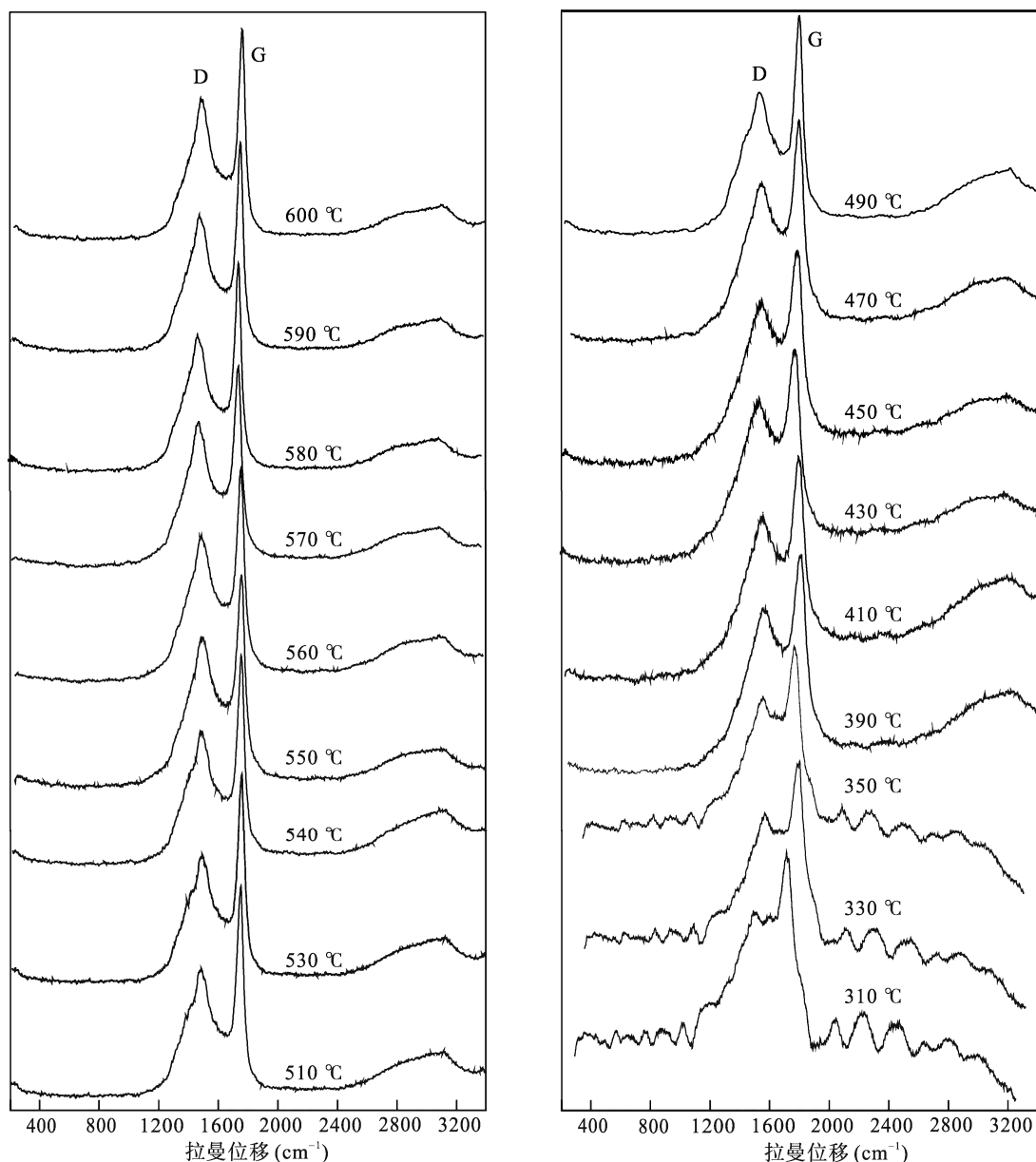


图1 不同温度点固体有机质热演化系列拉曼光谱图(310~350 °C为计算机校正后谱图, D 峰代表存在缺陷的不稳定结构, G 峰代表似石墨化结构)

Fig.1 Raman spectra of solid organic matter at the different temperatures (The spectra were calibrated by computer at 310 – 350 °C)

表 2 不同热模拟温度干酪根拉曼光谱分析参数

Table 2 The parameters of Raman spectra at thermal simulation temperature

温度(°C)	拉曼峰	拉曼位移( $\text{cm}^{-1}$ )	半高宽( $\text{cm}^{-1}$ )	峰间距 $d_{(G-D)}$	半高宽比	峰面积比	Easy $R_o$ (%)	$R_{mc}R_o^{(1)}$ (%)																																																																																																																																																																																																						
310	D	1367	241.2	228.1	2.139	1.289	0.609	1.039																																																																																																																																																																																																						
	G	1595	112.8						330	D	1374	267.8	220.9	2.773	1.593	0.704	0.651	G	1595	96.59	350	D	1368	287.4	222.0	3.030	2.093	0.801	0.712	G	1590	94.85	390	D	1361	266.6	230.8	3.201	2.449	1.157	1.184	G	1597	83.28	410	D	1364	274.1	234.5	3.563	2.820	1.400	1.383	G	1599	76.92	430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710	G	1598	63.61	450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085
330	D	1374	267.8	220.9	2.773	1.593	0.704	0.651																																																																																																																																																																																																						
	G	1595	96.59						350	D	1368	287.4	222.0	3.030	2.093	0.801	0.712	G	1590	94.85	390	D	1361	266.6	230.8	3.201	2.449	1.157	1.184	G	1597	83.28	410	D	1364	274.1	234.5	3.563	2.820	1.400	1.383	G	1599	76.92	430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710	G	1598	63.61	450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58						
350	D	1368	287.4	222.0	3.030	2.093	0.801	0.712																																																																																																																																																																																																						
	G	1590	94.85						390	D	1361	266.6	230.8	3.201	2.449	1.157	1.184	G	1597	83.28	410	D	1364	274.1	234.5	3.563	2.820	1.400	1.383	G	1599	76.92	430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710	G	1598	63.61	450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																		
390	D	1361	266.6	230.8	3.201	2.449	1.157	1.184																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	83.28						410	D	1364	274.1	234.5	3.563	2.820	1.400	1.383	G	1599	76.92	430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710	G	1598	63.61	450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																														
410	D	1364	274.1	234.5	3.563	2.820	1.400	1.383																																																																																																																																																																																																						
	G	1599	76.92						430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710	G	1598	63.61	450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																										
430	D	1357	258.5	240.6	4.064	2.620	1.659	1.710																																																																																																																																																																																																						
	G	1598	63.61						450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943	G	1597	66.51	470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																						
450	D	1352	259.1	244.9	3.896	2.704	1.988	1.943																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	66.51						470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645	G	1595	66.51	490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																		
470	D	1352	264.3	242.9	3.974	2.633	2.353	2.645																																																																																																																																																																																																						
	G	1595	66.51						490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452	G	1597	60.15	510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																														
490	D	1342	253.3	254.4	4.211	2.754	2.739	2.452																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	60.15						510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471	G	1597	56.1	530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																										
510	D	1342	247.5	254.8	4.412	2.885	3.143	2.471																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	56.1						530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797	G	1602	48	540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																						
530	D	1341	230.8	260.8	4.808	2.836	3.499	2.797																																																																																																																																																																																																						
	G	1602	48						540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781	G	1598	53.21	550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																		
540	D	1337	232.5	260.5	4.369	2.791	3.677	2.781																																																																																																																																																																																																						
	G	1598	53.21						550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828	G	1597	54.94	560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																														
550	D	1336	226.1	261.4	4.115	2.782	3.841	2.828																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	54.94						560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657	G	1597	54.94	570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																																										
560	D	1339	231.9	258.2	4.221	2.720	3.841	2.657																																																																																																																																																																																																						
	G	1597	54.94						570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952	G	1601	47.43	580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																																																						
570	D	1337	215.7	263.7	4.548	2.903	4.128	2.952																																																																																																																																																																																																						
	G	1601	47.43						580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248	G	1604	43.96	590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																																																																		
580	D	1335	189.1	269.2	4.302	2.630	4.251	3.248																																																																																																																																																																																																						
	G	1604	43.96						590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092	G	1600	49.16	600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																																																																														
590	D	1333	198.4	266.3	4.036	2.716	4.363	3.092																																																																																																																																																																																																						
	G	1600	49.16						600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185	G	1602	45.58																																																																																																																																																																																										
600	D	1334	186.2	268.1	4.085	2.512	4.448	3.185																																																																																																																																																																																																						
	G	1602	45.58																																																																																																																																																																																																											

注: (1)  $R_{mc}R_o = 0.0537d_{(G-D)} - 11.21^{[19]}$ , 式中:  $d_{(G-D)}$ 代表 G 峰、D 峰的拉曼位移差;  $R_{mc}R_o$ 代表等效镜质体反射率; 半高宽比 = D 峰半高宽/G 峰半高宽; 峰面积比 = D 峰面积/G 峰面积。

随着热模拟温度的增加, G 峰拉曼位移比较稳定, 位移变化小于  $10 \text{ cm}^{-1}$ , D 峰拉曼位移逐渐减小, 位移变化达  $30 \text{ cm}^{-1}$ 。G 峰、D 峰的峰间距  $d_{(G-D)}$ 与热模拟温度之间表现出很强的正相关关系(图 2a)。D 峰和 G 峰的半高宽则随着热演化程度的增加逐渐减小, 尤其 G 峰半高宽与热模拟温度呈明显负相关关系, 两峰的半高宽变化范围均达到  $50 \text{ cm}^{-1}$  左右(图 2b,

图 2c)。D 峰和 G 峰的半高宽比和峰面积比, 在热模拟温度范围内有所波动, 但总体上比较稳定(表 2)。

因样品属于 I 型干酪根, 加之金管模拟实验的剩余干酪根很少, 无法用光学方法测定其镜质体反射率, 从而无法建立拉曼光谱参数与实测镜质体反射率之间的关系。本文依据动力学模型根据热解条件计算不同温度点的 Easy $R_o^{[16]}$ ; 另一方面, 利用刘

德汉等<sup>[19]</sup>提出的  $R_{\text{mc}}R_o = 0.0537d_{(\text{G-D})} - 11.21$  来计算所得的等效镜质体反射率,同时对热模拟产物的热演化程度进行标定并且比较两者的差异性。除了在 310 °C 时样品由于强荧光性导致  $R_{\text{mc}}R_o$  误差较大,当  $R_o = 0.7\% \sim 2.0\%$  时,  $R_{\text{mc}}R_o$  与  $\text{Easy}R_o$  趋于一致,但是在  $R_o > 2\%$  时,计算的  $R_{\text{mc}}R_o$  远低于动力学条件下的  $\text{Easy}R_o$ (图 3)。

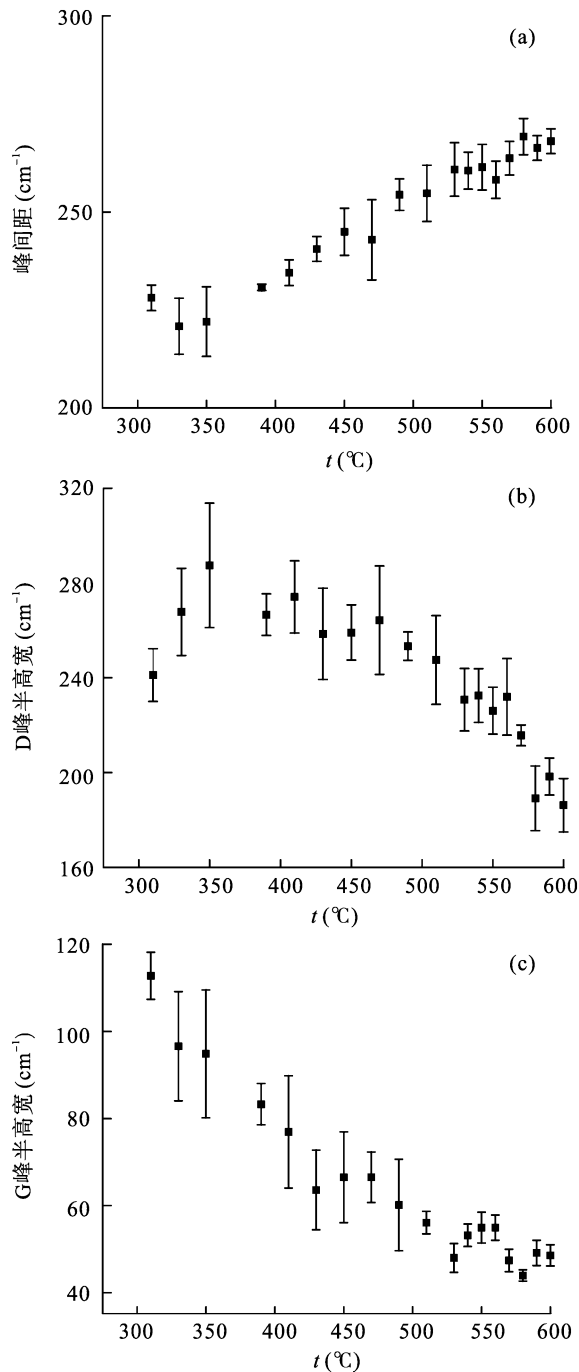


图 2 拉曼参数峰间距(a)、D 峰半高宽(b)、G 峰半高宽(c)与热模拟温度关系图

Fig.2 Correlations between Raman parameters Peak separation (a), FWHM-D (b), FWHM-G (c) and temperature

## 4 讨论

干酪根在整个热演化过程中固体有机质的拉曼谱图特征,表现为特征峰(D 峰, G 峰)随着热模拟温度的上升向窄而尖的形态变化。代表似石墨稳定结构的 G 峰位移在整个热演化过程中的拉曼位移变化很小,代表无序结构和结构单元缺陷的 D 峰位移显著减少,表明固体有机质结构的无序程度逐渐减小,结构逐渐趋于稳定。此次热模拟实验中有有机质热演化程度的变化在拉曼谱图中不仅仅表现在峰型的变化上,具体的拉曼参数变化更为明显。具体表现为固体有机质的拉曼谱图的峰间距与热模拟温度之间存在很好的相关关系, D 峰和 G 峰的半高宽随成熟度的增加逐渐减少。Sadezky *et al.*<sup>[20]</sup>提出,尽管在固体有机质中的拉曼谱图中出现分别代表无序结构的 D 峰和似石墨化结构的 G 峰,但是每个特征峰又是由代表不同结构振动信息的子峰综合影响的结果。其中 G 峰范围内主要是由  $D_2$  峰和 G 峰共同组成, G 峰代表的是分子之间具有零间隔理想石墨晶体结构;  $D_2$  峰代表的是石墨层表层平面内的结构缺陷。本次实验中的 G 峰宽与成熟度之间具有明显的负相关关系(图 4a),而刘德汉等<sup>[19]</sup>的 G 峰宽则随着成熟度的增加呈现离散型分布(图 4b),表明此次热模拟实验中温度对固体有机质的  $D_2$  峰影响很小。可能是由于本次实验中的样品属于 I 型干酪根中,主要以脂链为主,芳核及石墨化结构都是热演化过程中形成的,新形成的石墨层其表层平面内的结构缺陷可能很少。而天然样品,特别是 II 型有机质,受母质来源影

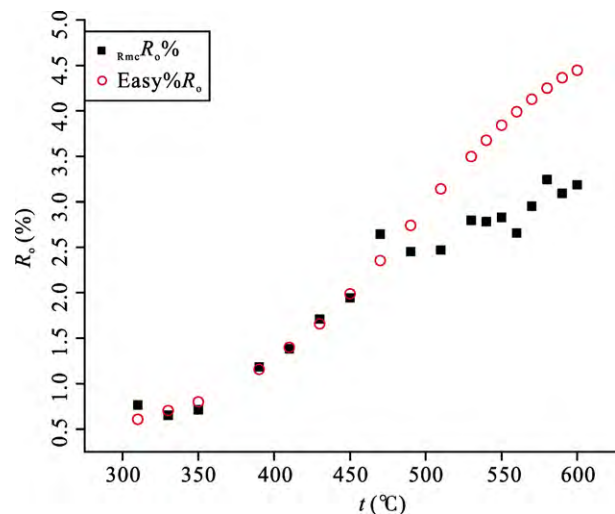


图 3 热模拟温度与  $\text{Easy}R_o$ 、拉曼参数计算反射率  $R_{\text{mc}}R_o$  关系图

Fig.3 Relationship between the pyrolyzed temperature and  $\text{Easy}R_o$ ,  $R_{\text{mc}}R_o$

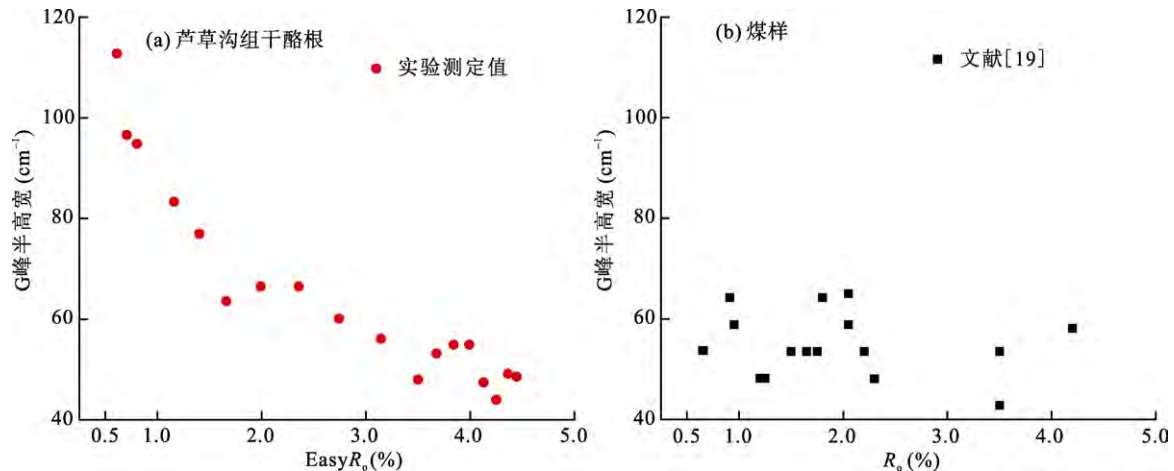


图 4 拉曼图谱参数 G 峰半高宽和热演化程度关系图

Fig.4 Correlations between FWHM-G and maturity

响可能较大, 推测拉曼谱图中  $D_2$  峰的形态更可能与烃源岩的母质来源有关; 另一方面, 仅受芳香构型层面边缘缺陷影响的 D 峰则随着热演化程度的增加峰宽逐渐减小, 拉曼位移逐渐减小。导致 D 峰变化的原因很可能是随着温度上升, 固体有机质中的芳香族结构由早期的少数芳香环为主到后期以多元芳香环为主, 芳香环之间的键能结合导致芳香构型层面边缘缺陷逐渐减少。拉曼参数中的 D 峰和 G 峰半高宽比和峰面积比, 则在整体上比较稳定。

综合前人对不同有机质固体的拉曼测定可以发现, 无论是有机质类型的不同, 还是样品来源不同(天然样品和热模拟样品), 用来评价有机质成熟度的指标参数也不一样。刘德汉等<sup>[19]</sup>利用不同煤阶拉曼图谱的测定得到了峰间距与镜质体反射率在成熟至高成熟阶段具有很好的相关性, 但是在过成熟阶段峰高比更能标定其热演化程度。在本次的热模拟样品中, 选用的是前人较少用来做拉曼分析的 I 型有机质, 因其缺乏镜质体, 所以利用热模拟条件下得到的  $EasyR_o$  和  $R_{mc}R_o$  同时对产物进行热演化程度的标定。当计算的成熟度为 0.7%~2.0% 时, 两者对同一温度点样品的热演化评价是一致的, 0.7%~2.0% 包含了通常划定的主生油阶段和湿气阶段, 所以在这个阶段利用峰间距计算的干酪根热成熟度是可信的。尽管前人都利用峰间距对固体有机质的成熟度进行标定, 但是评价成熟度的适用范围和关系特征在不同样品中各不相同, 本次实验中的关系特征与刘德汉等<sup>[19]</sup>一致, 但是适用范围为 0.7%~2.0%; Sauerer *et al.*<sup>[21]</sup>通过测定 I 型富有机质泥岩的拉曼特征提出峰间距与  $R_o$  存在对数关系,  $R_o$  的适应范围为 0.6%~4.3%; Bonoldi *et al.*<sup>[22]</sup>通过测定天然样品和人工样品的不同类型干酪根(I、II、III 型), 提出利

用  $R_o = 0.0392d_{(G-D)} - 7.068$  来计算成熟度, 适用范围为 0.2%~2.7%; Zhou *et al.*<sup>[23]</sup>提出利用峰间距来计算沥青质成熟度的适用范围为 1.5%~3.5%。不同研究中产生差异的原因很可能与有机质类型和沉积环境有关。

在本次热模拟样品中, G 峰的峰型和半高宽, 均未受到来自其他特征峰的干扰, 所以在对热模拟中的干酪根进行成熟度标定时, G 峰的半高宽也可以作为评价其成熟度的依据。尽管已经有大量研究对不同成熟度样品下的拉曼峰谱进行探究, 但是依然难以建立拉曼参数与成熟度之间统一的定量关系, 拉曼图谱特征除了与样品性质有关外, 拉曼测定中选用的激光波长也会影响拉曼参数值<sup>[24]</sup>。通过对 I 型有机质拉曼测定, 与 II、III 型来源的有机质一样, I 型干酪根的拉曼图谱特征与成熟度之间也具有很好的相关性, 只是因为有机质类型和沉积环境等不同因素, 导致不同的有机质固体的拉曼图谱中, 反映成熟度的拉曼参数不一样。通过测定固体有机质的拉曼光谱评价其成熟度确实具有可行性, 同时也可以弥补传统方法的不足。因此利用拉曼光谱评价其成熟度具有广阔前景。

## 5 结 论

对热模拟生烃过程中的残余干酪根进行显微拉曼测定发现, 随着热模拟温度的上升, 固体有机质的特征峰 D 峰和 G 峰的峰型均变得窄而尖。具体的拉曼参数变化表现为 D 峰和 G 峰的峰间距逐渐增加、半高宽逐渐减小。另一方面, 用生烃动力学中的  $EasyR_o$  和等效镜质体反射率  $R_{mc}R_o$  对固体有机质进行成熟度的标定, 两者在  $R_o=0.7\% \sim 2.0\%$  表现出一致性。

(1) 本次研究中对于有机质热演化的响应程度,从峰的拉曼位移来看, D 峰强于 G 峰,在半高宽方面, G 峰强于 D 峰。

(2) D 峰和 G 峰的峰间距无论是对于天然演化的,还是人工演化的有机质的成熟度评价都是有价值的参数。

(3) 本研究显示,干酪根的拉曼谱图中 G 峰非常平滑,且半高宽与热模拟温度之间相关性好。G 峰中的 D<sub>2</sub> 峰很可能反映的是烃源岩母质本身的特征,与母质来源有关,而不是热演化过程中形成的。

(4) G 峰半高宽因受到 D<sub>2</sub> 峰的影响,用于天然演化系列下有机质热演化程度的研究及建模并非理想参数,更适合于人工演化下型有机质的成熟度评价。D 峰半高宽在干酪根成熟过程中呈非单调变化,可能亦非成熟度评价的最佳参数,而利用拉曼光谱评价固体有机质的最佳参数应率先考虑峰间距。

本文研究的样品由中国科学院广州地球化学研究所卢鸿研究员提供;生烃动力学热模拟实验在李勇的指导下完成;于赤灵老师在提取烃源岩干酪根的过程中都给予了很大的帮助,在此一并致以谢意。

#### 参考文献(References):

- [1] 高云,李凌云,谭平恒,刘璐琪,张忠.拉曼光谱在碳纳米管聚合物复合材料中的应用[J].科学通报,2010,55(22):2165-2176.  
Gao Yun, Li Lingyun, Tan Pingheng, Liu Luqi, Zhang Zhong. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites [J]. Chinese Sci Bull, 2010, 55(22): 2165-2176 (in Chinese).
- [2] Pasteris J D, Wopenka B. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism [J]. Can Mineral, 1991, 29(1): 1-9.
- [3] Wopenka B, Pasteris J D H. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite-applicability of Raman microprobe spectroscopy [J]. Am Mineral, 1993, 78(5): 533-557.
- [4] Yui T F, Huang E, Xu J. Raman spectrum of carbonaceous material: A possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks [J]. J Metamorph Geol, 1996, 14(2): 115-124.
- [5] 胡凯, Ronald W T W. 激光拉曼光谱碳质地温计:一种新的古地温测试方法[J].科学通报,1992,37(14):1302-1305.  
Hu Kai, Ronald W T W. Laser Raman spectroscopy carbon geothermometer: A new method of paleo temperature test [J]. Chinese Sci Bull, 1992, 37(14): 1302-1305 (in Chinese).
- [6] 胡凯,刘英俊, Ronald W T W. 沉积有机质的喇曼光谱研究[J].沉积学报,1993,11(3):64-71.  
Hu Kai, Liu Ying-jun, Ronald W T W. Raman spectra studies of sedimentary organic matter [J]. Acta Sedimentol Sinica, 1993, 11(3): 64-71 (in Chinese with English abstract).
- [7] Roberts S, Tricker P M, Marshall J E A. Raman spectroscopy of chitinozoans as a maturation indicator [J]. Org Geochem, 1995, 23(3): 223-228.
- [8] Schopf J W, Kudryavtsev A B. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils [J]. Precamb Res, 2009, 173: 39-49.
- [9] Schopf J W, Tewari V C, Kudryavtsev A B. Discovery of a new chert-permineralized microbiota in the Proterozoic Buxa Formation of the Ranjit window, Sikkim, northeast India, and its astrobiological implications [J]. Astrobiology, 2008, 8(8): 735-746.
- [10] Schopf J W, Kudryavtsev A B, Czaja A D, Tripathi, A B. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils [J]. Precamb Res, 2007, 158(3): 141-155.
- [11] Schopf J W, Kudryavtsev A B, Agresti D G, Czaja A D, Wdowiak T J. Raman imagery: A new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils [J]. Astrobiology, 2005, 5(3): 333-371.
- [12] Kelemen S R, Fang H L. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal [J]. Energ Fuel, 2001, 15(3): 653-658.
- [13] Zeng Y S, Wu C D. Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures [J]. Fuel, 2007, 86(7-8): 1192-1200.
- [14] Spötl C, Houseknecht D W, Jaques R C. Kerogen maturation and incipient graphitization of hydrocarbon source rocks in the Arkoma Basin, Oklahoma and Arkansas: A combined petrographic and Raman spectrometric study [J]. Org Geochem, 1998, 28(9-10): 535-542.
- [15] Ulyanova E V, Molchanov A N, Prokhorov I Y, Grinyov V G. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank [J]. Int J Coal Geol, 2014, 121: 37-43.
- [16] Sweeney J J, Burnhan A K. Evolution of a simple modal of vitrite reflectance on chemical kinetics [J]. AAPG Bull, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [17] 杨序纲,吴琪琳.拉曼光谱的分析与应用[M].北京:国防工业出版社,2008:210-243.  
Yang Xu-gang, Wu Qi-lin. Analysis and Application of Raman Spectroscopy [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 210-243 (in Chinese).
- [18] Nemanich R J, Solin S A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite [J]. Phys Rev B, 1979, 20(2): 392-401.
- [19] 刘德汉,肖贤明,田辉,闵育顺,周秦,程鹏,申家贵.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[J].科学通报,2013,58(13):1228-1241.  
Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, Min Yushun, Zhou Qin, Cheng Peng, Shen Jiagui. Method and geological application of calculating thermal evolution degree by Raman spectrum parameters of solid organic matter [J]. Chinese Sci Bull, 2013, 58(13): 1228-1241 (in Chinese).
- [20] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information [J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731-1742.
- [21] Sauerer B, Craddock P R, Aljohani M D, Alsamadony K L, Abdallah W. Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation [J]. Int J Coal Geol, 2017, 173: 150-157.
- [22] Bonoldi L, Paolo L D, Flego C. Vibrational spectroscopy assessment of kerogen maturity in organic-rich source rocks [J]. Vib Spectro, 2016, 87: 14-19.
- [23] Zhou Q, Xiao X M, Pan L, Tian H. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen [J]. Int J Coal Geol, 2014, 121: 19-25.
- [24] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureys J, Martínez-Alonso A, Tascón J. Raman microprobe studies on carbon materials [J]. Carbon, 1994, 32(8): 1523-1532.