



高-过成熟海相页岩中矿物-有机质复合体(MOA)的显微激光拉曼光谱特征作为成熟度指标的意义

肖贤明^{1,2*}, 周秦², 程鹏², 孙键², 刘德汉², 田辉²

1. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;

2. 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

* 通讯作者, E-mail: xmxiao@cugb.edu.cn

收稿日期: 2020-01-29; 收修改稿日期: 2020-04-16; 接受日期: 2020-05-08; 网络版发表日期: 2020-07-21

国家自然科学基金项目(批准号: U19B6003、U1810201)、国家科技重大专项项目(编号: 2017ZX05008-002-004)和中国科学院战略性先导科技专项A类项目(编号: XDA14010104)资助

摘要 煤和沉积岩中有机质的显微激光拉曼光谱参数越来越多地应用于成熟度评价. 虽然针对纯固体有机质(如镜质组、固体沥青)及分离提取的干酪根作了大量的研究, 但缺乏直接基于页岩全岩样品的矿物-有机质复合体(MOA)的系统报道. 文章通过对取自中国南方不同有机质含量(TOC=0.10~4.59%)与不同成熟度(BR₁=1.71~4.57%)的两套海相页岩样品中MOA激光拉曼光谱的研究, 发现该项技术对MOA中赋存的有机质非常敏感, 当页岩TOC含量达到0.60%, 并可获得完美的有机质的拉曼图谱, 与其共生固体沥青的拉曼参数高度吻合, 同样可指示页岩的成熟度水平. MOA的拉曼参数是评价高-过成熟页岩成熟度水平的潜在方法, 其最大优点是规避了对页岩中显微组分的鉴定与筛选, 特别适用于那些缺乏可用于反射率或拉曼测定显微组分的下古生界及前寒武系海相页岩的成熟度评价.

关键词 海相页岩, 矿物-有机质复合体(MOA), 拉曼光谱参数, 固体沥青, 成熟度

1 前言

富有机质页岩中的固体有机质(统称为干酪根)在普通光学显微镜下有两种存在形式: 一种是可分辨的显微组分, 如镜质组、藻类组、壳质组、固体沥青、惰性组、笔石及其碎屑(Teichmüller, 1986; Suárez-Ruiz等, 2012); 另一种是非常细小难鉴别的有机质(<1 μ m), 其分散于微细矿物(如黏土矿物、石英等)颗粒间, 构成矿物-有机质复合体(mineral-organic aggre-

gation, MOA)(Chalmers等, 2012), 也即有机岩石学家称之为的矿物沥青基质(Teichmüller, 1986). 这部分有机质在制备的干酪根样品中基本呈无定形体, 在I型与II型干酪根为主的页岩中, 其含量一般占主导地位(Xiao等, 1998).

成熟度是烃源岩评价的重要指标, 也是页岩油气勘探开发的重要依据(Curtis, 2002; Jarvie等, 2007; Jarvie, 2012; Xiao等, 2015). 对于下古生界及前寒武系海相页岩, 由于镜质组反射率(R_o, %)不能应用, 通常

中文引用格式: 肖贤明, 周秦, 程鹏, 孙键, 刘德汉, 田辉. 2020. 高-过成熟海相页岩中矿物-有机质复合体(MOA)的显微激光拉曼光谱特征作为成熟度指标的意义. 中国科学: 地球科学, 50: 1228-1241, doi: 10.1360/N072020-0028

英文引用格式: Xiao X, Zhou Q, Cheng P, Sun J, Liu D, Tian H. 2020. Thermal maturation as revealed by micro-Raman spectroscopy of mineral-organic aggregation (MOA) in marine shales with high and over maturities. Science China Earth Sciences, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9627-2

采用的成熟度指标是固体沥青反射率(BR_o , %)与笔石体反射率(GR_o , %)(Bertrand和Malo, 2001; Valentine等, 2014; Sanei等, 2015; Luo等, 2017). 然而, 并非所有页岩中都可找到可供反射率测定的固体沥青与笔石体(Petersen等, 2013), 也不是这两种显微组分的反射率均适合作为成熟度指标, 其明显受来源、颗粒大小及光学各向异性的制约(Schoenherr等, 2007; Suárez-Ruiz等, 2012; Sanei等, 2015; Luo等, 2019). 由于缺乏有效的成熟度指标, 下古生界及前寒武系海相页岩的成熟度评价没有得以有效的解决, 并一直在研究与探索(Caricchi等, 2016; Luo等, 2019).

激光拉曼光谱被广泛应用于表征地质含碳物质的结构有序度(Cuesta等, 1994; Bustin等, 1995; Ferrari和Robertson, 2000; Beyssac等, 2002, 2003; Sadezky等, 2005; Bernard等, 2010), 并主要应用于指示其母岩所经历的地质温度(Beyssac等, 2002; Rahl等, 2005; Aoya等, 2010; Endo等, 2012)或者成熟度(Kelemen和Fang, 2001; Jehlicka等, 2003; Quirico等, 2005; Guedes等, 2010; 刘德汉等, 2013; Hinrichs等, 2014; Wilkins等, 2014; Zhou等, 2014; Lünsdorf, 2016; Mumm和Inan, 2016). 研究对象主要包括碳质变质岩(Beyssac等, 2002; Aoya等, 2010)、碳质球粒陨石(Ellery等, 2004; Popp和Schmitt, 2004)、煤(Kelemen和Fang, 2001; Quirico等, 2005; Marques等, 2009; Guedes等, 2010; Sonibare等, 2010)、固体沥青(Jehlicka等, 2003; Court等, 2007; 刘德汉等, 2013; Zhou等, 2014)及含碳化石(Schopf等, 2005; Schopf和Kudryavtsev, 2009; Engdahl等, 2015; Ferralis等, 2016; Mumm和Inan, 2016; Luo等, 2017). 近年来, 激光拉曼技术拓展到对含油气盆地页岩中显微组分及全岩干酪根的研究(Kelemen和Fang, 2001; Zeng和Wu, 2007; Wilkins等, 2014, 2015; Zhou等, 2014; Lünsdorf, 2016; Schito等, 2017; Henry等, 2018, 2019a), 并应用于指示页岩成熟度也取得了一定的进展. 下面是一些研究实例. Wilkins等(2014, 2015)提出了一种基于激光拉曼参数的成熟度表征方法(称之为RaMM方法). 该方法应用基于几项拉曼参数的两个回归方程来计算等效镜质组反射率(适用于 VR_o 范围: 0.4~2.5%), 并证明该方法可以有效解决海相页岩中广泛存在的 VR_o 抑制问题. Schito等(2017)开展了低-中成熟度(VR_o 范围: 0.35~1.50%)全岩干酪根样品的激光拉曼研究, 证明了一系列拉曼光谱参数与埋藏深度(或

VR_o)均具有很好的相关性. 还有一些研究(如Zhou等, 2014; Sauerer等, 2017; Henry等, 2019b)致力于激光拉曼成熟度参数的筛选, 发现在众多潜在的参数中, RBS(G峰位与D峰位的差值)在 VR_o 约为0.50~3.50%的范围内是评价页岩成熟度最好的参数. 普遍认为激光拉曼参数有可能成为继镜质组反射率之后另一项可广泛应用于煤和页岩中有机质的成熟度快速且无损伤测定技术(Hinrichs等, 2014; Zhou等, 2014; Lünsdorf, 2016; Sauerer等, 2017; Schito等, 2017; Henry等, 2018, 2019b).

镜质组是一种广泛接受可应用于沉积岩中激光拉曼成熟度测定的显微组分(Lünsdorf, 2016; Henry等, 2019a). 然而, 镜质组在一些优质生油岩中相对罕见, 在下古生界及前寒武系页岩中缺乏(Teichmüller, 1986). 在这些情况下, 需要采用干酪根样品应用于激光拉曼成熟度测定(Schito等, 2017). 众所周知, 从页岩中获取干酪根的过程不仅时间长、成本高, 而且还可能受样品数量的限制(为获得足够数量的干酪根, 通常需要50~100g页岩样品), 有时难以实施, 因此, 以干酪根为基础的激光拉曼成熟度参数很难推广应用.

Schopf等(2005)研究了前寒武系岩石中矿化化石的激光拉曼光谱特征. 他们通过对这些嵌入矿物中含碳化石的原位分析获得了完美反映有机质的拉曼吸附峰, 并发现矿物介质的影响非常有限. 该项研究为采用页岩光片直接测定矿物中包裹的干酪根亚显微组分的激光拉曼光谱提供了启示. 本研究直接测定了不同TOC(总有机碳)含量和不同成熟度的海相页岩样品中MOA的激光拉曼光谱, 研究了MOA中矿物背景荧光和有机质的非均质性对其激光拉曼光谱特性与参数的影响, 并通过与固体沥青的比较, 探讨了MOA的激光拉曼参数作为成熟度指标的意义.

2 样品与实验

2.1 样品

研究样品除了M1外, 均取自中国南方下古生界广泛分布的两套海相页岩: 下寒武统筇竹寺组与上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组(邹才能等, 2010). M1样品取自四川盆地GK1井的下三叠统海相页岩, 主要目的是为增加所研究的成熟度范围(表1). 研究样品包括两个系列: 一个是取自PY1井与QJ井的TOC系列

表 1 样品基础地质与地球化学信息^{a)}

样品编号	井号或剖面	埋藏深度(m)	岩石名称	地层年代	TOC(%)	BR ₀ (%)
T1	贵州PY-1井	2126	黑色页岩	下志留统	1.01	/
T2	贵州PY-1井	2130	黑色页岩	下志留统	1.56	/
T3	贵州PY-1井	2136	黑色页岩	下志留统	2.62	3.49
T4	贵州PY-1井	2140	黑色页岩	下志留统	3.47	/
T5	贵州PY-1井	2149	黑色页岩	下志留统	3.98	3.56
T6	贵州PY-1井	2155	黑色页岩	下志留统	4.59	3.51
T7	贵州PY-1井	2160	灰色泥岩	下志留统	0.10	/
T8	重庆黔江1井	718	灰黑色泥岩	下志留统	0.39	3.41
T9	重庆黔江1井	772	灰黑色泥岩	下志留统	0.60	3.49
M1	四川高科1井	3146	灰黑色泥岩	下三叠统	4.67	1.71
M2	四川广安华蓥灵峰剖面	/	黑色泥岩	上奥陶统	9.12	2.33
M3	贵州遵义松林剖面	/	黑色泥岩	下寒武统	4.35	2.58
M4	南京幕府山剖面	/	黑色泥岩	下寒武统	3.44;	2.93
M5	贵州习水县骑龙村剖面	/	黑色泥岩	上奥陶统	6.06	3.16
M6	贵州黄页1井	2421	黑色泥岩	下寒武统	13.7	3.50
M7	贵州彭页1井	2144	黑色页岩	下志留统	3.41	3.58
M8	四川高科1井	4986	黑色页岩	下寒武统	1.62	3.73
M9	重庆南川大有镇剖面	/	黑色泥岩	下志留统	1.08	3.88
M10	贵州凤参1井	2144	黑色岩	下寒武统	2.54	3.95
M11	安徽泾县唐村剖面	/	灰黑色岩	下寒武统	2.92	4.35
M12	安徽巢湖剖面	/	黑色页岩	下寒武统	14.54	4.57

a) /, 没有数据

(T1~T9), 这些样品成熟度相近, BR₀介于3.41~3.56%, 但TOC不同, TOC介于0.10~4.59%(表1; 图1); 另一个为成熟度系列(M1~M12), 这些样品TOC介于1.08~14.54%, BR₀介于1.71~4.57%, 分别取自11个不同的地点(表1; 图1)。

2.2 实验

按照有机岩石学要求的要求, 将页岩样品制备成抛光的光片。采用HORIBA-JY LabRAM全自动显微激光拉曼光谱仪对样品中的MOA与固体沥青进行激光拉曼光谱测定。设置的主要实验条件为: 激光波长532nm, 曝光时间10~20s, 样品表面激光强度0.45mW, 观测物镜×50, 测点直径2μm, 扫描波数范围500~3000cm⁻¹(详见刘德汉等, 2013; Zhou等, 2014; 王茂林等, 2015)。采用硅片标样进行测定波数校准。为减少样品非均质性的影响, 选择的MOA测点不包含任何

可鉴别的显微组分或动物壳屑体的碎屑。每个样品测定5个不同的固体沥青颗粒与MOA, 相关参数取其平均值。

2.3 曲线拟合

纵观文献报道, 含碳物质激光拉曼光谱曲线的拟合有一个值得思考的发展历程。从早期的两个基本峰(D峰与G峰)的拟合(Green等, 1983; Bustin等, 1995; Kelemen和Fang, 2001), 发展到多峰拟合, 如3峰(Sonibare等, 2010)、4峰(Aoya等, 2010)、5峰(Sauerer等, 2017)、6峰及更多(Li等, 2006; Ferralis等, 2016; Guedes等, 2010; Schito等, 2017), 其目的用以获得拟合峰之和与原图谱具有最大的拟合程度。近年来, 从成熟度的表征与实际应用考虑, 简单的两峰拟合方法又在倡导与应用(Hinrichs等, 2014; Liu等, 2014; Wilkins等, 2014, 2015; 王民和Li, 2015; Schmidt等, 2017), 甚至

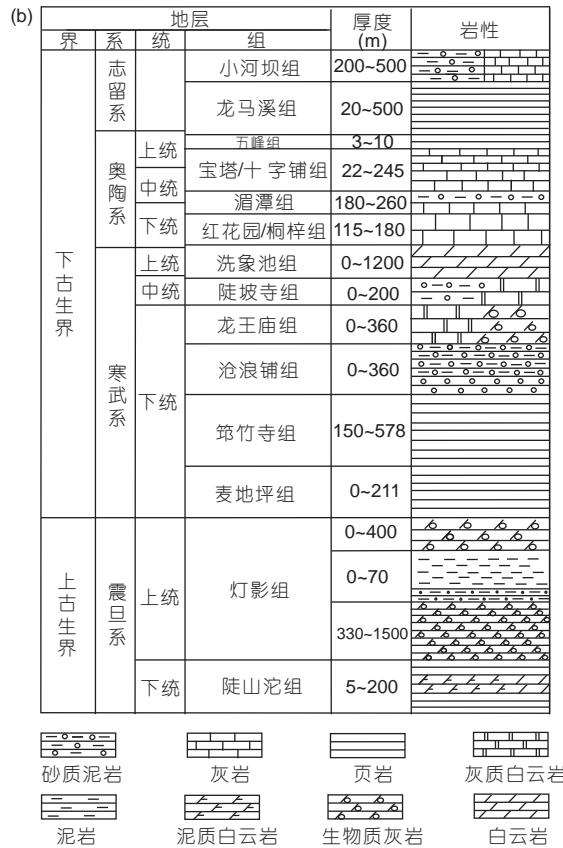
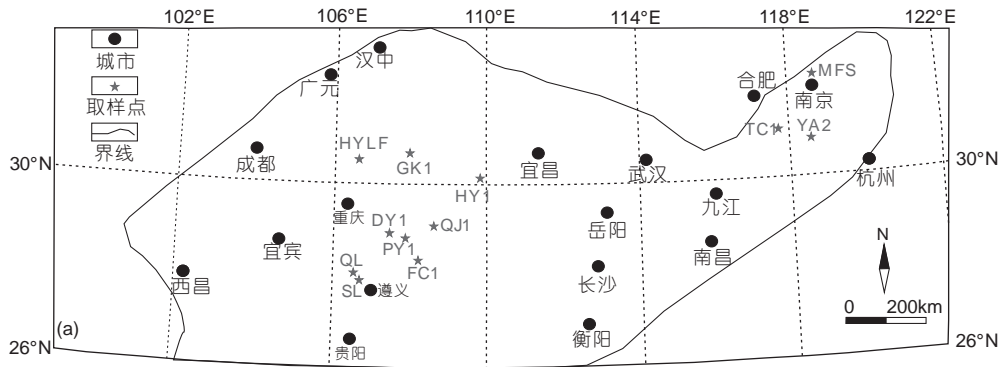


图1 取样位置示意图(a)和中国南方下古生界地层柱状图(b)
(b)根据邹才能等(2010)简化

认为最好不要拟合, 这样可排除拟合过程中加工偏差的影响, 获得更为稳定的参数, 同时可使得这项原本简单的技术具有更好的可操作性与实用性(Henry等, 2018).

本研究采用仪器自带软件的GaussLoren模型, 采用直线基线, 对D峰与G峰进行直接拟合. 没有对D峰与G峰作进一步分解, 不仅仅是因为分解过程具有很

大的不确定性(Quirico等, 2005, Court等, 2007; Kouketsu等, 2014; Lupoi等, 2017; Henry等, 2018), 而且本研究的目的是评估MOA的激光拉曼光谱参数是否类似于纯有机质(如固体沥青)同样适合作为成熟度指标, 同时便于与基于两峰拟合的已发表数据进行直接对比(刘德汉等, 2013; Zhou等, 2014; 王茂林等, 2015). 此外, MOA的激光拉曼光谱实际上反映的是不同亚显微组

分的混合物。当采用多峰拟合方法解析单一显微组分的激光拉曼光谱时,有助于将这些解析峰与该显微组分的结构特征相关联。但是,从混合显微组分获得的激光拉曼光谱的结构解析太复杂,采用多峰拟合没有实际意义。

图2为选择的三个不同成熟度样品MOA图谱的拟合结果(R^2 为0.98~0.99),拟合曲线基本上保持了原始图谱形态,拟合效果类似于Henry等(2018)所建议的方法M1(其要点是:G峰与D峰不拟合,仅作平滑处理)。本研究计算的激光拉曼光谱参数包括:峰位(W_D 与 W_G)、两峰间距($RBS = W_G - W_D$)、半高宽(FWHM-G和FWHM-D)、峰强度比(I_D/I_G)(I 为峰高,后面相同)。对比分析表明,本研究拟合方法与M1方法所得的峰位与峰强度基本上没有差别,FWHM-D与FWHM-G的差别分别在 $\pm 5\%$ 与 $\pm 1\%$ 以内。

3 结果与讨论

3.1 TOC含量对MOA的激光拉曼光谱的影响

根据干酪根显微组分组成与碳同位素数据,中国南方下古生界海相页岩有机质的原始母质干酪根类型主要为I型与IIa型(董大忠等,2014;刘树根等,2016),

页岩中的干酪根主要以MOA的形式赋存,其含量一般可超过80~90%(杨斌等,1996;Xiao等,2007;张林等,2008)。图3为不同TOC含量页岩样品的显微照片。可见可鉴别的显微组分主要是固体沥青、笔石及类镜质组。页岩的TOC含量越高,固体沥青及其他可识别的显微组分的数量越多(如M6样品,图3f)。对于TOC含量较低的页岩样品($<1.0\%$),固体沥青含量很少。因此,对于本研究TOC含量较高的样品,MOA中平均TOC含量要明显低于样品的TOC含量。此外,由于页岩显微结构的非均质性,干酪根在矿物中的分布也不均一。尽管如此,对于本研究样品,其全岩TOC含量也可间接反映出其MOA中的TOC含量的相对高低。

直接测定矿物包裹有机质的激光拉曼光谱时会发现矿物的影响主要表现为较高的荧光背景,同时在D峰上形成一些凸起(Schopf等,2005)。页岩中的MOA同样含有矿物和有机质,因此应首先讨论TOC含量对MOA激光拉曼光谱的影响。T1~T9样品的成熟度相似,但TOC含量差异很大(0.10~4.59%)(表1),可对其激光拉曼光谱特征和参数进行比较与分析。图4为4个低TOC含量样品的激光拉曼谱图。虽然样品T7(TOC=0.10%)具有清楚的D峰和G峰,但石英或碳酸盐矿物的背景荧光导致拉曼谱图的基线随拉曼位移

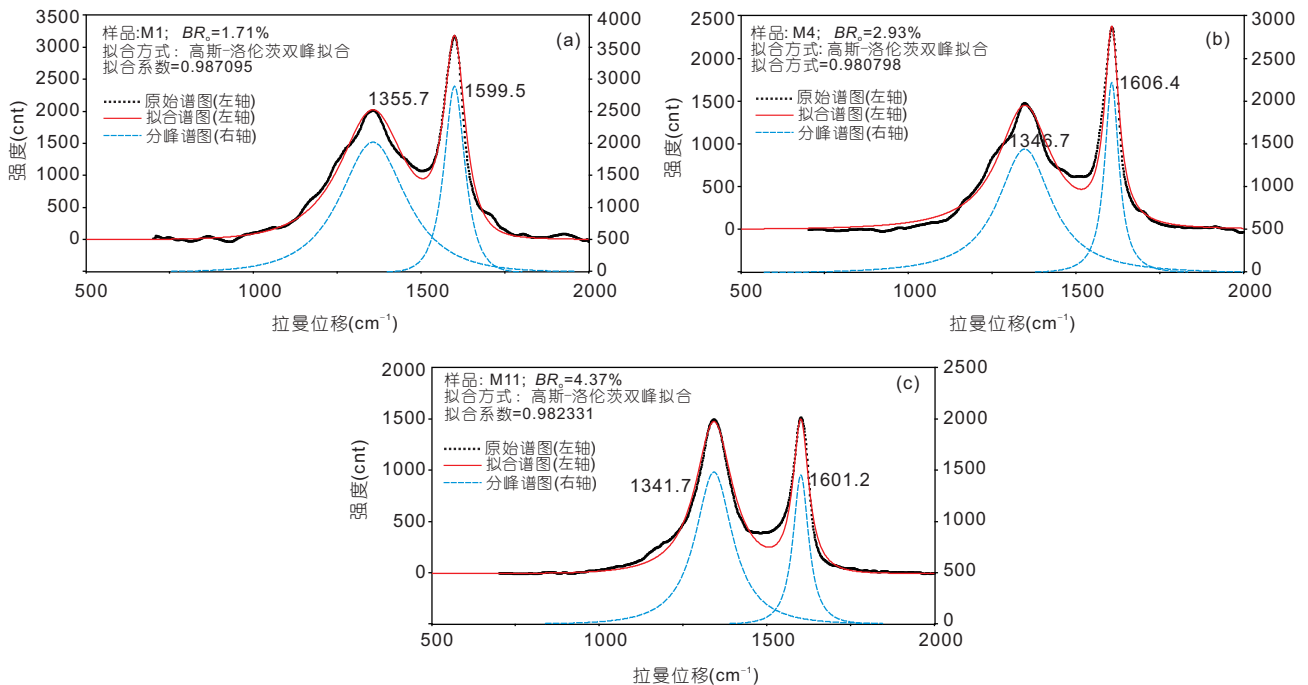


图2 三个不同成熟度页岩样品的MOA图谱及其拟合效果

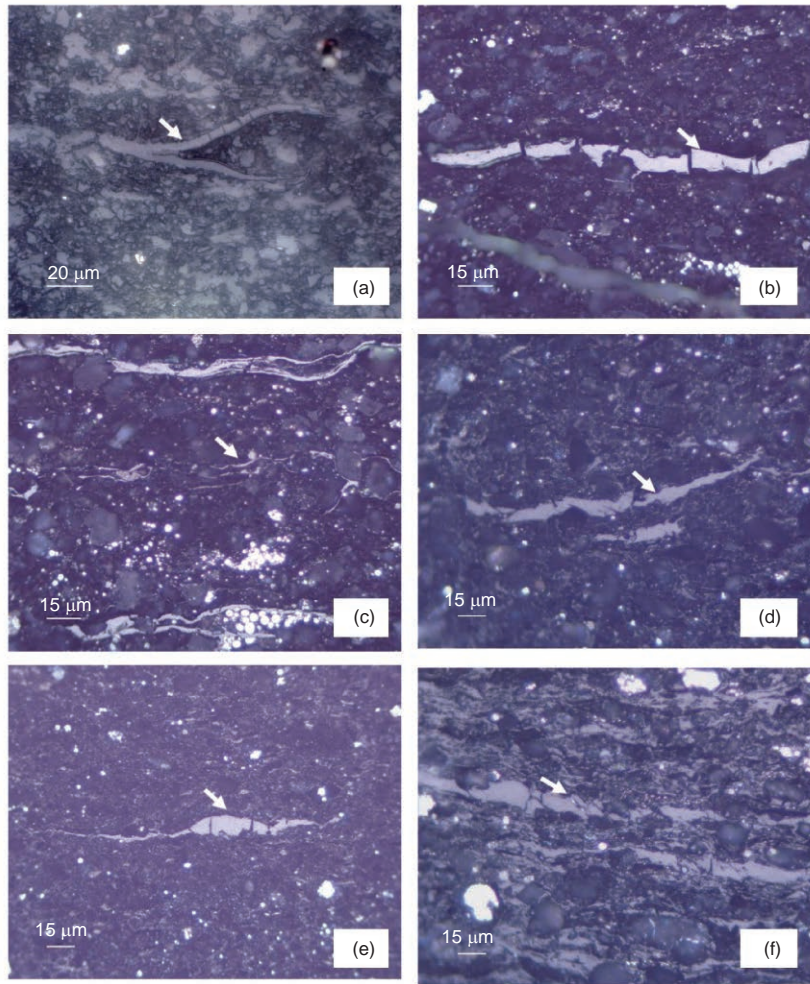


图3 不同TOC含量页岩样品的显微照片

(a) 笔石体, T7, TOC=0.11%; (b) 笔石体, T3, TOC=2.62%; (c) 固体沥青, T6, TOC=4.59%; (d) 固体沥青, M4, TOC=3.44%; (e) 固体沥青, M9, TOC=3.88%; (f) 固体沥青, M6, TOC=13.70%

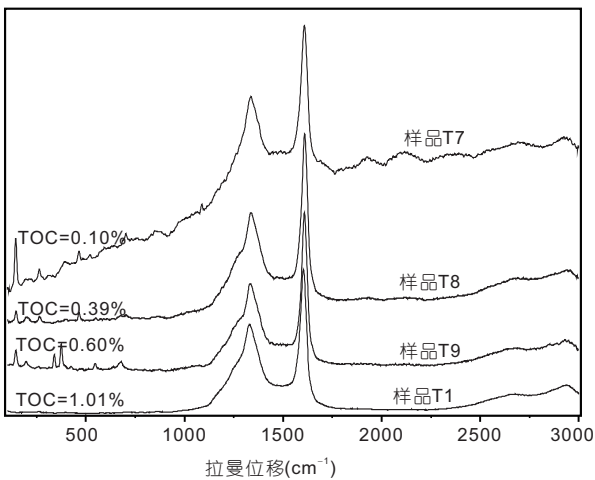


图4 低TOC含量页岩样品的MOA激光拉曼谱图

的增加显著抬升, 同时在拉曼位移 $<500\text{cm}^{-1}$ 出现矿物的尖峰, 表明矿物的影响明显. T8样品($\text{TOC}=0.39\%$)和T9样品($\text{TOC}=0.60\%$)虽然有明确的矿物峰, 但基线抬升幅度明显降低. T1样品($\text{TOC}=1.01\%$)荧光背景进一步降低, 有机质的D峰与G峰基本上不受矿物的影响.

从上述结果可以看出, 4个样品的D峰和G峰的相对强度随TOC含量的增加而增大, 说明MOA中较高的TOC含量提高了拉曼光谱的信噪比(Sauerer等, 2017). 对于TOC含量 $\geq 0.60\%$ 的本研究高成熟度页岩, MOA中有机质的拉曼信号强度足以掩盖其矿物背景的影响.

图5为T1样品($\text{TOC}=1.01\%$)中固体沥青与MOA激

光拉曼光谱图的对比. 可见, 虽然MOA中只含有极少量的有机质, 而固体沥青基本上是一种纯有机物, 但两者的激光拉曼光谱图基本上相同. Schopf等(2005)对前寒武系含化石的燧石的研究也表明, 对于从同一地质单元岩石中的化石和腐质有机质中获得的拉曼光谱基本上相同, 这些光谱又非常类似于从其对应地层岩石中分离出的干酪根的拉曼光谱. 这说明激光拉曼技术对高成熟度岩石中含碳物质的高度敏感性. 即使岩石中含有很低含量的有机质(本研究系列样品 $TOC=0.1\%$), 也可通过激光拉曼检测到有机质的特征拉曼吸收峰(G峰和D峰).

页岩MOA中有机质的分布具有非均质性, 包括有机质的数量及其亚显微结构. 为了进一步揭示MOA中有机质和矿物的非均质性对其激光拉曼光谱特性的影响, 图6展示了9个样品(T1~T9)MOA和固体沥青的拉曼光谱参数随TOC含量的变化. 可见, TOC含量主要影响MOA参数的稳定性, 尤其是对低TOC样品较为明显. T7($TOC=0.10\%$)与T8样品($TOC=0.39\%$)中MOA的参数变化范围较大, 与TOC含量较高的T1~T6样品($TOC=1.01\sim 4.59\%$)中MOA和固体沥青相比, 其FWHM-D与FWHM-G明显较大, 而样品T9($TOC=0.60\%$)中MOA的参数更接近这些高TOC含量的样品. 随着TOC含量的进一步增加($\geq 1.01\%$), MOA的数据与其共生固体沥青的数据基本重叠.

这些结果表明, T7和T8样品数据的较大波动应主要归因于其MOA中TOC含量较低, 而没有明显的证据是与其MOA的亚显微干酪根组成的非均质性相关. Schito等(2017)也曾研究混合型(III与II)干酪根样品的

激光拉曼成熟度参数, 发现其基本上不受干酪根类型变化的影响. 根据本研究结果, 当样品 $TOC \geq 0.6\%$, 5个测试点并可获得有效的激光拉曼参数, 对于较低TOC样品, 有必要增加测点数量, 用以获得具代表性的数据.

3.2 不同成熟度页岩MOA的激光拉曼图谱与参数

图7为不同成熟度页岩样品MOA激光拉曼图谱. 随着成熟度增加, D峰变窄、强度增加, 并有由不对称向相对对称演化的趋势. 样品M1~M10($BR_o=1.71\sim 4.05\%$), D峰宽阔, 强度较G峰弱. 对于更高成熟度的两个样品(M11, M12), D峰的肩峰基本消失, 其相对强度已大于G峰. 与D峰相比, G峰形态较为简单, 其演化规律也与D峰不同. 从样品M1($BR_o=1.71\%$)到样品M9($BR_o=3.88\%$), G峰逐渐变窄, 但随着成熟度进一步增加(M10~M12), G峰又有变宽的趋势. 该现象同样见于成熟度很高的其他地质样品, 与D2峰(1620cm^{-1} 左右)的出现与演化相关(如Beysac等, 2002; Kribek等, 2007; Kwiecinska等, 2010). 当有机质遭受的地质温度 $>360^\circ\text{C}$ (Buseck和Beysac, 2014)或演化到初始石墨化阶段(Schopf等, 2015), D2峰开始与G峰分离, 并形成独立的峰. 本研究样品的D2峰没有突显出来, 其与G峰重叠, 显然是因为其成熟度相对较低.

D峰与G峰的峰位在热演化过程中的变化也体现出明确的规律性. 随成熟度的增加, D峰的拉曼位移先减小, 然后再增加, 转折点出现在 BR_o 为 $3.5\sim 3.8\%$ (图7). 从样品M1到M10(BR_o 范围: $1.71\sim 4.05\%$), G峰的峰位变化不明显, 介于 $1600\sim 1610\text{cm}^{-1}$, 但随着成熟度的进

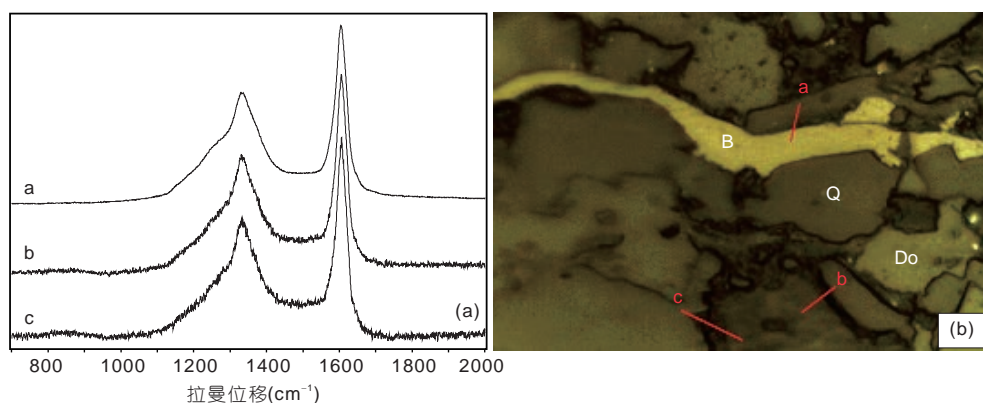


图5 T1样品($TOC 1.01\%$)中固体沥青与MOA激光拉曼光谱图对比

(a) 三个测量点的拉曼谱图; (b) $50\times$ 空气物镜下测量样品的显微照片, 其中B为沥青, Q为石英, Do为白云石, a、b和c为三个测量点

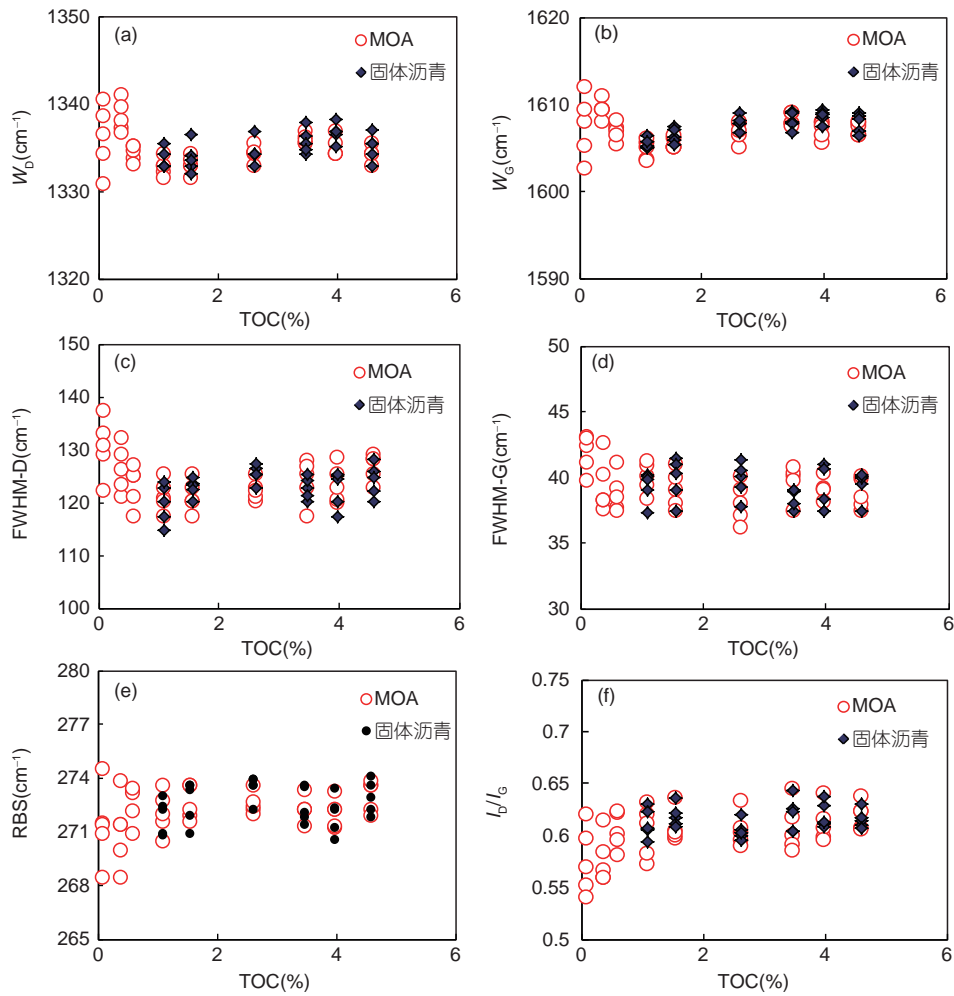


图6 不同TOC样品(T1~T9)MOA的激光拉曼参数随TOC的变化

一步增加(M11与M12样品), G峰的拉曼位移显著减小(图7), 与G峰变宽相一致。

上述变化规律与成熟度的关系从相关参数中反映得更加清楚(图8)。在本研究样品成熟度范围内, FWHM-D随着成熟度的增加而逐渐减少, 变化幅度为 $245\sim 66\text{cm}^{-1}$ (5点平均值, 以下相同)。BR₀从1.71%增加到3.88%, FWHM-G从 64cm^{-1} 降低到 39cm^{-1} ; BR₀从3.88%增加到4.57%, FWHM-G又从 39cm^{-1} 增加到 75cm^{-1} 。BR₀从1.71%增加到3.73%, RBS从 241cm^{-1} 增加到 272cm^{-1} ; BR₀从3.73%增加到4.57%, 其从 272cm^{-1} 减少到 246cm^{-1} 。BR₀在1.71~3.58%范围内, I_D/I_G与成熟度的关系不明显, 变化范围为0.65~0.57; 随着成熟度进一步增加, I_D/I_G从0.57(BR₀=3.58%)快速增加到1.28(BR₀=4.57%), 与BR₀呈直线正相关。

页岩MOA上述激光拉曼参数的演化规律与王茂林等(2015)报道的固体沥青完全具有可比性, 与Liu等(2013)报道的煤中镜质组也非常相似。值得注意的是, 图8中的大多数参数在BR₀范围为3.5~3.8%出现了拐点或反转。类似的现象也见于其他类型的有机质, 如煤(Quirico等, 2005), 含干酪根的化石(Schopf等, 2005), 页岩中镜质组(Lünsdorf, 2016)。Henry等(2019b)根据文献数据, 采用RBS、FWHM-G和其他拉曼参数详细的论证了该拐点的存在, 并认为其出现在I_D/I_G约3.5%, 对应于地质温度约250℃。Hou等(2019)认为有机质激光拉曼光谱的这一“转折点”代表了其主要的化学体系与结构的转变, 指示有机质的结构从非晶态碳转变为晶态石墨, 并随着成熟度的进一步提高, 有机质的碳层结构变得更加致密有序。

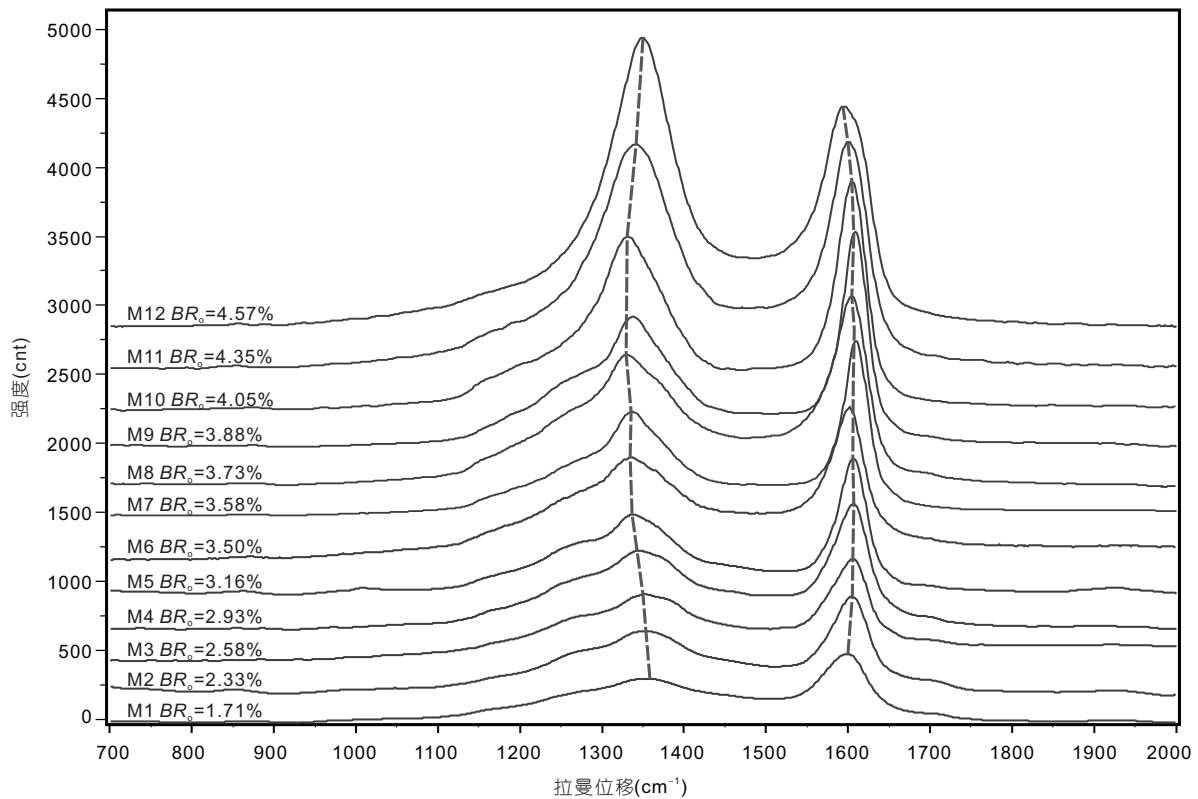


图7 不同成熟度页岩样品MOA的激光拉曼图谱
所有谱图的强度尺度相同, 趋势线指示两个峰的位置随成熟度的变化

3.3 页岩MOA激光拉曼成熟度参数

根据上述讨论, 可以认为页岩中MOA与固体沥青一样, 其拉曼光谱参数可指示成熟度水平. 近年来, 文献报道的激光拉曼成熟度参数包括: 峰位、峰位差、半高宽、峰高比与峰面积比(Hinrichs等, 2014; Zhou等, 2014; Mumm和Inan, 2016; Chen等, 2017; Sauerer等, 2017; Schito等, 2017; Schmidt等, 2017; Henry等, 2018). 用作MOA可能的成熟度指标, 本研究仅选择了峰位、峰位差与峰高比, 而没有选择半高宽与峰面积参数, 这主要是因为前三项参数一般不会受到拟合方法的影响, 对于相同的实验方法具有较好的可对比性.

根据图8的数据, 这些激光拉曼参数仅在一定成熟度范围内与 BR_0 体现出较好的相关性: W_D 与RBS对应的 BR_0 范围为1.71~3.73%, I_D/I_G 对应的 BR_0 范围为3.58~4.5%. 在上述 BR_0 范围内, 采用直线回归方程拟合了 BR_0 与这些参数的相关性(图9). W_D 与 BR_0 呈线性负相关, 相关系数为0.92. BR_0 与RBS、 I_D/I_G 均呈线性

正相关, 相关系数分别为0.97与0.94.

图10反映的是 BR_0 与 I_D/I_G 、RBS、 W_D 的关系. 可见, 图8中所指示的成熟度演化的两个阶段在“转折点”被清楚地分开, 该“转折点”大致对应 BR_0 值为3.73%的样品. 根据图10, 可以确定图9中适合于被测页岩样品计算成熟度的相关公式.

本研究还对比了页岩MOA与固体沥青的激光拉曼参数数据及其与 BR_0 的相关关系(图9). 固体沥青的数据来源于王茂林等(2015), 其中11个样品为本研究的同一套样品, 仅 $BR_0=1.72\%$ 的样品为从沉积岩中手工挑选的纯固体沥青样品, 对应于本研究的M1样品(表1). 这两套数据是在同一实验室、采用同一台仪器在相同条件下测试, 图谱拟合与参数的计算方法完全相同. 因此, 两套数据完全具可比性. 从图9中可见, MOA的回归线与固体沥青的回归线基本上重叠, 且具有非常相近的相关系数, 这进一步表明MOA与固体沥青激光拉曼光谱参数作为成熟度指标具有同等的价值.

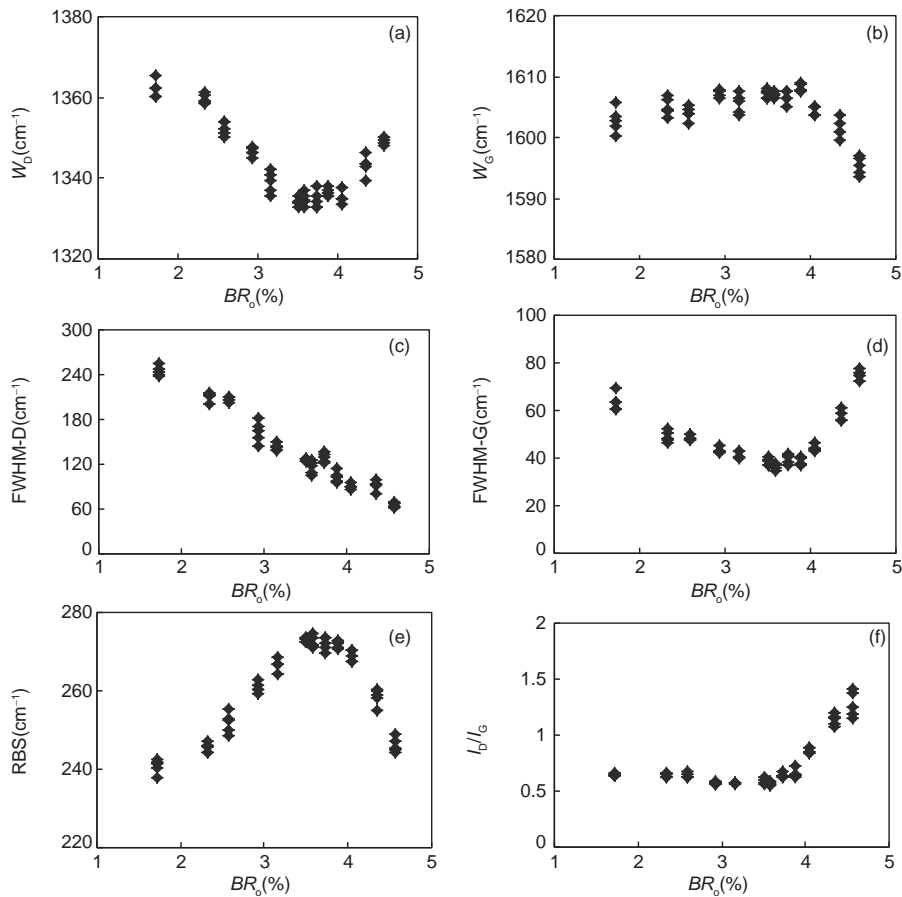


图8 不同成熟度页岩样品MOA激光拉曼参数与固体沥青反射率(BR_0)的关系

MOA中的有机质与固体沥青的成因不同. 对于本研究页岩样品, MOA中的有机质为充分生成油气后的残留干酪根, 而固体沥青则是滞留油经热裂解形成的固体残留物(Teichmüller, 1986; Suárez-Ruiz等, 2012). 根据本研究结果, 当演化到高-过成熟度阶段后, 两者的激光拉曼图谱与参数非常相似. 关于这一点, 已有类似的报道. 如Guedes等(2010)对煤中基质镜质组、粗粒体及丝质体的研究表明, 当 $VR_0 > 2\sim 3\%$ 后, 三种显微组分的激光拉曼参数逐渐趋于一致; 刘德汉等(2013)对同一块下志留统页岩($BR_0 = 3.2\%$)中不同类型有机质(类镜质组、固体沥青、微粒体)的研究也发现, 他们具有非常类似的激光拉曼图谱与参数. 结合不同显微组分或不同类型干酪根演化到干气阶段后($VR_0 > 2.0\%$), 其光学性质和化学组成渐趋一致的规律(Smith和Cook, 1980; Tissot和Welte, 1984), 有理由推断, 不同类型有机质的拉曼光谱特性随着成熟度的演

化规律可能与其光学性质及化学组成的演化规律相似, 当演化到干气阶段后也会渐趋一致. 这也解释了为什么本研究样品MOA与固体沥青具有非常相似的激光拉曼光谱参数.

由于研究样品的限制, 本研究没有对更低成熟度的页岩样品($BR_0 < 1.71\%$)的MOA进行测试. 根据Kelemen和Fang(2001)对两种类型干酪根(I型与II型)人工热模拟系列样品的激光拉曼研究, 当演化程度 $VR_0 > 1.5\%$, 这两类干酪根的激光拉曼参数基本相同, 并与天然演化的煤样相似. 这说明MOA的激光拉曼参数作为成熟度指标可下延至 VR_0 为1.5%左右. 对于成熟度更低的页岩样品, 其MOA的激光拉曼参数是否可用作成熟度指标需要作进一步的研究.

3.4 地质应用

MOA激光拉曼图谱参数应用于成熟度较高(BR_0

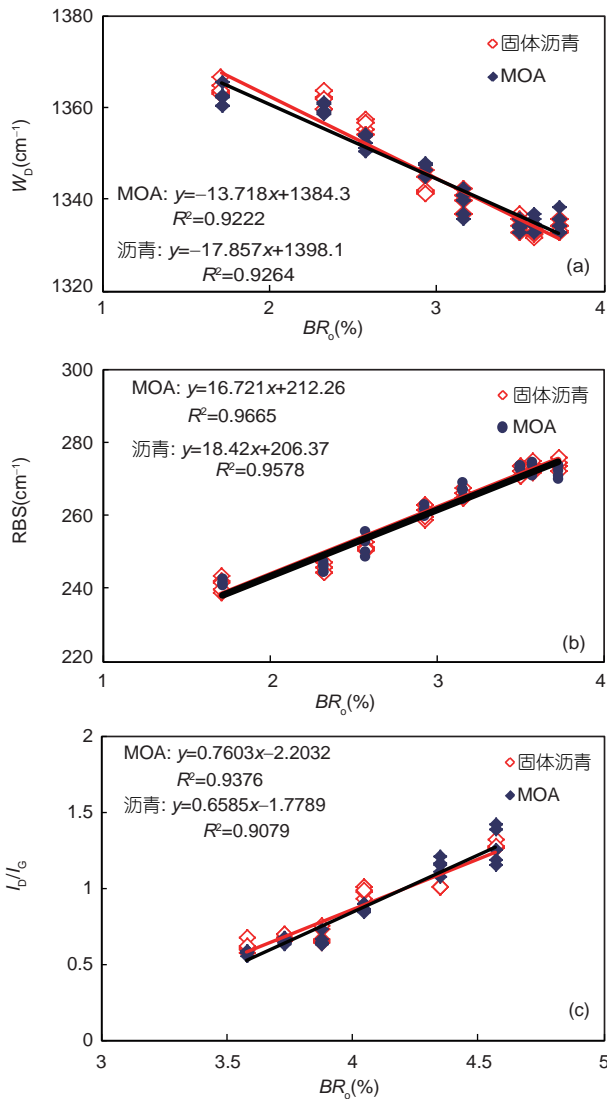


图9 MOA和固体沥青的激光拉曼参数与 BR_0 的关系
固体沥青数据来源于王茂林等(2015)

或 $IR_0 > 1.5\%$)页岩的成熟度评价将具有普遍的应用价值. 尤其是某些下古生界与前寒武系海相页岩, 不仅成熟度高, 而且缺乏可识别的显微组分(如类镜质组、固体沥青、笔石体), MOA激光拉曼光谱参数可能是唯一可应用的成熟度指标. 由于激光拉曼分析还可直接采用全岩粉末样品(Quirico等, 2005; Guedes等, 2010), MOA是页岩中的干酪根赋存的最主要形式, 因此基于页岩粉末样品的激光拉曼分析(主要反映MOA)可使得小数量样品及难制备块状光片或薄片样品(如岩屑)的成熟度快速评价成为可能.

值得特别提及的是: 虽然对煤和沉积岩中固体有机质的激光拉曼光谱参数可指示其成熟度水平已经形成了共识, 但由于缺乏统一的方法(包括样品制备、测试条件、图谱拟合与参数计算), 目前还处在自由探索与研究阶段. 有必要借鉴建立镜质组反射率测定方法国际化的经验, 在建立固体沥青激光拉曼光谱测定的标准方法的基础上, 实现该技术在页岩成熟度评价的实际应用.

4 结论

本研究通过对取自中国南方高-过成熟海相页岩($BR_0 = 1.71 \sim 4.57\%$)中MOA激光拉曼图谱特征及参数的研究, 主要获得如下认识与结论.

(1) 激光拉曼光谱可检测到页岩MOA中的微量有机质(样品TOC可低至0.1%)反映的特征吸收峰(D与G峰), 且随着TOC的增加, D与G峰的强度增加, 矿物峰及矿物背景的信号减弱, 当TOC达到0.60%, 可获得完美的MOA拉曼图谱.

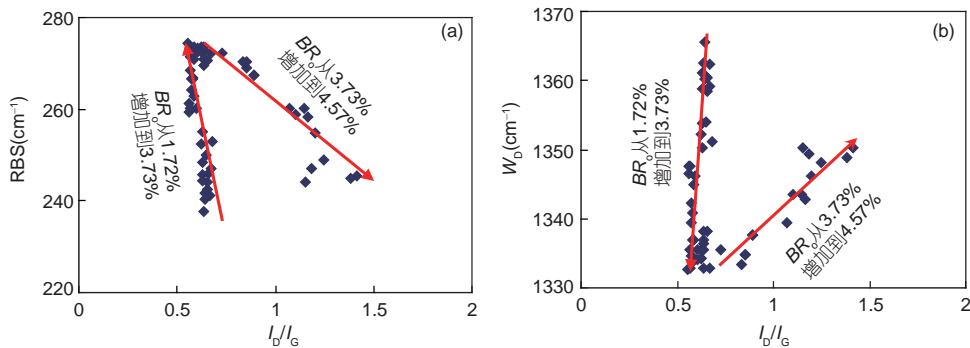


图10 页岩样品MOA的拉曼参数 I_D/I_G 与RBS及 W_D 的关系

(2) 页岩中MOA与固体沥青的拉曼光谱参数具有很好的可比性。在一定的成熟度范围内, BR_0 与 W_D 、 $RBS(BR_0 < 3.73\%$, 可能可低至 1.5%)、 $I_D/I_G(BR_0 > 3.58\%)$ 均具有良好的线性相关性, 相关系数达到 $0.92\sim 0.97$ 。

(3) 页岩MOA的激光拉曼光谱参数为成熟度评价提供了新的思路, 尤其对于缺乏固体沥青的下古生界或者前寒武系海相页岩的成熟度评价具有实际应用价值。

致谢 感谢闵育顺研究员完成了部分样品的分析测试以及两位评审专家对论文修改提出的宝贵意见。

参考文献

董大忠, 高世葵, 黄金亮, 管全中, 王淑芳, 王玉满. 2014. 论四川盆地页岩气资源勘探开发前景. 天然气工业, 34: 1-15

柳晓飞, 尤静林, 王媛媛, Lu L, 解迎芳, 余立旺, 伏清. 2014. 澳大利亚烟煤热解的拉曼光谱研究. 燃料化学学报, 42: 270-276

刘德汉, 肖贤明, 田辉, 闵育顺, 周秦, 程鹏, 申家贵. 2013. 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, 58: 1228-1241

刘树根, 邓宾, 钟勇, 冉波, 雍自权, 孙玮, 杨迪, 姜磊, 叶玥豪. 2016. 四川盆地及周缘下古生界页岩气深埋藏-强改造独特地质作用. 地质前缘, 23: 11-28

王茂林, 肖贤明, 魏强, 周秦. 2015. 页岩中国体沥青拉曼光谱参数作为成熟度指标的意义. 天然气地球科学, 26: 1712-1718

王民, Li Z. 2016. 激光拉曼技术评价沉积有机质热成熟度. 石油学报, 37: 1129-1136

杨斌, 贺晓芬, 徐云俊, 武金云, 杨兰英, 徐美茹. 1996. 中国南方下寒武统烃源岩评价与油气资源力海相油气地质, 1: 31-38

张林, 魏国齐, 韩龙, 王立龙, 王东良. 2008. 四川盆地震旦系——下古生界高过成熟度烃源岩评价. 石油实验地质, 30: 286-291

邹才能, 董大忠, 王社教, 李建忠, 李新景, 王玉满, 李登华, 程克明. 2010. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力. 石油勘探与开发, 37: 641-653

Aoya M, Kouketsu Y, Endo S, Shimizu H, Mizukami T, Nakamura D, Wallis S. 2010. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. J Metamorph Geol, 28: 895-914

Bernard S, Beyssac O, Benzerara K, Findling N, Tzvetkov G, Brown Jr. G E. 2010. XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. Carbon, 48: 2506-2516

Bertrand R, Malo M. 2001. Source rock analysis, thermal maturation

and hydrocarbon generation in Siluro-Devonian rocks of the Gaspé Belt basin, Canada. Bull Can Pet Geol, 49: 238-261

Beyssac O, Goffé B, Chopin C, Rouzaud J N. 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer. J Metamorph Geol, 20: 859-871

Beyssac O, Goffé B, Petit J P, Froigneux E, Moreau M, Rouzaud J N. 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr, 59: 2267-2276

Buseck P R, Beyssac O. 2014. From organic matter to graphite: Graphitization. Elements, 10: 421-426

Bustin R M, Ross J V, Rouzaud J N. 1995. Mechanisms of graphite formation from kerogen: Experimental evidence. Int J Coal Geol, 28: 1-36

Caricchi C, Corrado S, Di Paolo L, Aldega L, Grigo D. 2016. Thermal maturity of Silurian deposits in the Baltic Syncline (on-shore Polish Baltic basin): Contribution to unconventional resources assessment. Ital J Geosci, 135: 383-393

Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. 2012. Thermal maturity of Silurian deposits in the Baltic Syncline (on-shore Polish Baltic basin): Contribution to unconventional resources assessment. AAPG Bull, 96: 1099-1119

Chen S, Wu D, Liu G, Sun R. 2017. Raman spectral characteristics of magmatic-contact metamorphic coals from Huainan Coalfield, China. Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr, 171: 31-39

Court R W, Sephton M A, Parnell J, Gilmour I. 2007. Raman spectroscopy of irradiated organic matter. Geochim Cosmochim Acta, 71: 2547-2568

Curtis J B. 2002. Fractured shale gas systems. AAPG Bull, 86: 1921-1938

Cuesta A, Dhamelincoeur P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón J M D. 1994. Raman microprobe studies on carbon materials. Carbon, 32: 1523-1532

Endo S, Wallis S R, Tsuboi M, Torres De León R, Solari L A. 2012. Metamorphic evolution of lawsonite eclogites from the southern Motagua fault zone, Guatemala: Insights from phase equilibria and Raman spectroscopy. J Metamorph Geol, 30: 143-164

Engdahl Y Q A, Zhu S, Vajda V, McLoughlin N. 2015. Ultrastructural heterogeneity of carbonaceous material in ancient cherts: Investigating biosignature origin and preservation. Astrobiology, 15: 825-842

Ellery A, Wynn-Williams D, Parnell J, Edwards H G M, Dickensheets D. 2004. The role of Raman spectroscopy as an astrobiological tool in the exploration of Mars. J Raman Spectrosc, 35: 441-457

Ferrari A C, Robertson J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys Rev B, 61: 14095-14107

Ferralis N, Matys E D, Knoll A H, Hallmann C, Summons R E. 2016.

- Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy. *Carbon*, 108: 440–449
- Green P D, Johnson C A, Thomas K M. 1983. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. *Fuel*, 62: 1013–1023
- Guedes A, Valentim B, Prieto A C, Rodrigues S, Noronha F. 2010. Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite. *Int J Coal Geol*, 83: 415–422
- Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, Stephenson M, Emmings J F. 2018. Assessing low-maturity organic matter in shales using Raman spectroscopy: Effects of sample preparation and operating procedure. *Int J Coal Geol*, 191: 135–151
- Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, Stephenson M. 2019a. A rapid method for determining organic matter maturity using Raman spectroscopy: Application to Carboniferous organic-rich mudstones and coals. *Int J Coal Geol*, 203: 87–98
- Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, Stephenson M. 2019b. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Sci Rev*, 198: 102936
- Hinrichs R, Brown M T, Vasconcellos M A Z, Abrashev M V, Kalkreuth W. 2014. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy. *Int J Coal Geol*, 136: 52–58
- Hou Y, Zhang K, Wang F, He S, Dong T, Wang C, Qin W, Xiao Y, Tang B, Yu R, Du X. 2019. Structural evolution of organic matter and implications for graphitization in over-mature marine shales, south China. *Mar Pet Geol*, 109: 304–316
- Jarvie D M. 2012. Shale resource systems for oil and gas: Part 1—shale-gas resource systems. *AAPG Mem*, 97: 69–87
- Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, Pollastro R M. 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bull*, 91: 475–499
- Jehlicka J, Urban O, Pokorný J. 2003. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr*, 59: 2341–2352
- Kribek B, Sýkorová I, Pašava J, Machovič V. 2007. Organic geochemistry and petrology of barren and Mo-Ni-PGE mineralized marine black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation (South China). *Int J Coal Geol*, 72: 240–256
- Kelemen S R, Fang H L. 2001. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal. *Energy Fuels*, 15: 653–658
- Kouketsu Y, Mizukami T, Mori H, Endo S, Aoya M, Hara H, Nakamura D, Wallis S. 2014. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, 23: 33–50
- Kwieceńska B, Suárez-Ruiz I, Paluszkiwicz C, Rodrigues S. 2010. Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples. *Int J Coal Geol*, 84: 206–212
- Li X, Hayashi J, Li C Z. 2006. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel*, 85: 1700–1707
- Liu D H, Xiao X M, Tian H, Min Y S, Zhou Q, Cheng P, Shen J G. 2013. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications. *Chin Sci Bull*, 58: 1285–1298
- Liu X, You J, Wang Y, Lu L, Xie Y, Yu I, Fu Q. 2014. Raman spectroscopic study on the pyrolysis of Australian bituminous coal. *J Fuel Chem Tech*, 42: 270–276
- Lünsdorf N K. 2016. Raman spectroscopy of dispersed vitrinite—Methodical aspects and correlation with reflectance. *Int J Coal Geol*, 153: 75–86
- Luo Q, Hao J, Skovsted C B, Luo P, Khan I, Wu J, Zhong N. 2017. The organic petrology of graptolites and maturity assessment of the Wufeng-longmaxi Formations from Chongqing, China: Insights from reflectance cross-plot analysis. *Int J Coal Geol*, 183: 161–173
- Luo Q, Fariborz G, Zhong N, Wang Y, Qiu N, Skovsted C B, Suchý V, Hemmingsen Schovsbo N, Morga R, Xu Y, Hao J, Liu A, Wu J, Cao W, Min X, Wu J. 2019. Graptolites as fossil geo-thermometers and source material of hydrocarbons: An overview of four decades of progress. *Earth-Sci Rev*, 200: 103000
- Lupoi J S, Fritz L P, Parris T M, Hackley P C, Solotky L, Eble C F, Schlaegle S. 2017. Assessment of thermal maturity trends in Devonian-Mississippian source rocks using Raman spectroscopy: Limitations of peak-fitting method. *Front Energy Res*, 5: 24
- Marques M, Suárez-Ruiz I, Flores D, Guedes A, Rodrigues S. 2009. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. *Int J Coal Geol*, 77: 377–382
- Mumm A S, Inan S. 2016. Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy. *Int J Coal Geol*, 162: 96–107
- Petersen H I, Schovsbo N H, Nielsen A T. 2013. Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance. *Int J Coal Geol*, 114: 1–18
- Popp J, Schmitt M. 2004. Raman spectroscopy breaking terrestrial barriers! *J Raman Spectrosc*, 35: 429–432
- Quirico E, Rouzaud J N, Bonal L, Montagnac G. 2005. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr*, 61: 2368–2377
- Rahl J M, Anderson K M, Brandon M T, Fassoulas C. 2005. Raman

- spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth Planet Sci Lett*, 240: 339–354
- Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43: 1731–1742
- Sanei H, Haeri-Ardakani O, Wood J M, Curtis M E. 2015. Effects of nanoporosity and surface imperfections on solid bitumen reflectance (BRo) measurements in unconventional reservoirs. *Int J Coal Geol*, 138: 95–102
- Sauerer B, Craddock P R, AlJohani M D, Alsamadony K L, Abdallah W. 2017. Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation. *Int J Coal Geol*, 173: 150–157
- Schoenherr J, Littke R, Urai J L, Kukla P A, Rawahi Z. 2007. Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Org Geochem*, 38: 1293–1318
- Schito A, Romano C, Corrado S, Grigo D, Poe B. 2017. Diagenetic thermal evolution of organic matter by Raman spectroscopy. *Org Geochem*, 106: 57–67
- Schmidt J S, Hinrichs R, Araujo C V. 2017. Maturity estimation of phytoclasts in strew mounts by micro-Raman spectroscopy. *Int J Coal Geol*, 173: 1–8
- Schopf J W, Kudryavtsev A B, Agresti D G, Czaja A D, Wdowiak T J. 2005. Raman imagery: A new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils. *Astrobiology*, 5: 333–371
- Schopf J W, Kudryavtsev A B. 2009. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Res*, 173: 39–49
- Smith G C, Cook A C. 1980. Coalification paths of exinite, vitrinite and inertite. *Fuel*, 59: 641–646
- Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. 2010. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. *Energy*, 35: 5347–5353
- Suárez-Ruiz I, Flores D, Filho J C M, Hackley P C. 2012. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *Int J Coal Geol*, 99: 54–112
- Teichmüller M. 1986. Organic petrology of source rocks, history and state of the art. *Org Geochem*, 10: 581–599
- Tissot B, Welte D H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd ed. Heidelberg: Springer-Verlag. 669
- Valentine B J, Hackley P C, Enomoto C B, Bove A M, Dulong F T, Lohr C D, Scott K R. 2014. Reprint of “Organic petrology of the Aptian-age section in the downdip Mississippi Interior Salt Basin, Mississippi, USA: Observations and preliminary implications for thermal maturation history”. *Int J Coal Geol*, 136: 38–51
- Wilkins R W T, Boudou R, Sherwood N, Xiao X. 2014. Thermal maturity evaluation from inertinites by Raman spectroscopy: The ‘RaMM’ technique. *Int J Coal Geol*, 128-129: 143–152
- Wilkins R W T, Wang M, Gan H, Li Z. 2015. A RaMM study of thermal maturity of dispersed organic matter in marine source rocks. *Int J Coal Geol*, 150-151: 252–264
- Xiao X M, Lin Z F, Sheng J Q. 1998. Characterization and origin types of immature and low-mature amorphous kerogen in terrestrial source rocks. *Chin Sci Bull*, 43: 241–244
- Xiao X M, Wang F, Wilkins R W T, Song Z G. 2007. Origin and gas potential of pyrobitumen in the Upper Proterozoic strata from the Middle Paleo-Uplift of the Sichuan Basin, China. *Int J Coal Geol*, 70: 264–276
- Xiao X M, Wei Q, Gai H F, Li T F, Wang M L, Pan L, Chen J, Tian H. 2015. Main controlling factors and enrichment area evaluation of shale gas of the Lower Paleozoic marine strata in south China. *Pet Sci*, 12: 573–586
- Zeng Y S, Wu C D. 2007. Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures. *Fuel*, 86: 1192–1200
- Zhou Q, Xiao X M, Pan L, Tian H. 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. *Int J Coal Geol*, 121: 19–25

(责任编辑: 谢树成)