

文章编号:1001-6112(2012)01-0104-05

激光拉曼光谱在有机显微组分研究中的应用

鲍芳^{1,2}, 李志明², 张美珍², 王汝成¹

(1. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210093;

2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要:煤岩显微组分分析一直以人工测试为主,受人为因素影响较大,而激光拉曼光谱能够反映碳物质结构的有序程度和结构缺陷,因此可从分子结构上研究认识有机显微组分的性质。该文对烃源岩中的3种显微组分(镜质体、半丝质体、丝质体)的拉曼光谱特征及其归属进行了研究,比较了各种显微组分拉曼光谱参数变化,并对不同组分的结构进行分析,寻找利用拉曼光谱快速有效的识别不同显微组分的方法。研究表明,在一定成熟度范围内,不同有机显微组分的D1峰位置与G峰半峰宽有较明显的变化,可作为判断不同有机显微组分的参考标准。利用拉曼光谱能够快速有效的识别煤及岩样中的显微组分,能作为显微组分分析的一种有效方法。

关键词:有机显微组分;成熟度;拉曼光谱;烃源岩

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Application of laser Raman spectrum in organic maceral studies

Bao Fang^{1,2}, Li Zhiming², Zhang Meizheng², Wang Rucheng¹

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: The former tests of coal maceral were usually carried out manually and were influenced obviously by manual elements. Laser Raman spectrum deals with the order and deficiency of carbon matter structure and analyzes the features of organic maceral from the aspect of molecular structure. In this paper, the features and classifications of laser Raman spectrum of three macerals (vitrinite, semifusinite and fusinite) in source rocks have been discussed. The comparisons of laser Raman spectrum parameters between different macerals have been made and the structures of different macerals have been analyzed. In this way, we intend to find a new way to distinguish different macerals quickly and precisely using laser Raman spectrum. It has been found out that, in certain maturity range, obvious difference exists between D1 peak and G peak half-width among different organic macerals. This might be used as a new standard to distinguish different organic macerals. Laser Raman spectrum identifies the macerals in coals and rock samples quickly and effectively. It is an effective method in maceral analyses.

Key words: organic maceral; maturity; Raman spectrum; source rock

拉曼光谱分析技术是一种近年来迅速发展起来的分子光谱微区分析技术,是分析物质内部结构信息的有力工具^[1-2]。由于拉曼光谱对碳材料的结构有序状态非常敏感,可以为结构的有序性程度提供非常可靠的信息,因此被广泛用来表征石墨等碳质材料的结构特征^[3]。在过去的30多年间,激光拉曼光谱在研究石墨、碳材料和石墨层间化合物的结构方面得到了广泛的应用^[4-6]。

烃源岩中的有机显微组分作为一种非晶态固体,与石墨相似,具有微晶层片状结构,但结构不像石墨那样完全有规则的排列。X射线的研究表明,

随着煤化程度的加深,煤中的结构逐渐有序化^[7]。鉴于激光拉曼光谱能反映碳物质结构的有序程度,并且能够指示碳物质中存在的结构缺陷,因此可从分子水平上研究认识烃源岩中有机显微组分的结构^[8-12]。长期以来,煤岩显微组分分析一直以人工测试为主,受人为因素影响较大,不同研究者往往因其对煤岩显微成分的结构、形态、颜色的辨别能力不完全相同,对煤岩显微组分分析的结果也有所差异。本文对烃源岩中3种主要显微组分的拉曼光谱特征及其归属进行初步研究,并比较了不同成熟度样品中各显微组分的拉曼光谱参数变化,探索

收稿日期:2011-05-17;修订日期:2011-12-06。

作者简介:鲍芳(1981—),女,博士,从事光谱在石油地质中的应用研究。E-mail: baofang2000@sina.com。

利用拉曼光谱来快速有效地识别煤及烃源岩中不同显微组分的方法。

1 实验样品及方法

1.1 样品及样品的制备

本次实验选用的样品为鄂尔多斯大牛地气田不同变质程度的5个烃源岩和煤样品(表1)。拉曼光谱检测前先将样品碎至略小于1 mm的颗粒,然后用环氧树脂胶结,并以镜质体反射率测定的要求进行抛光制成光片。抛光后的样品置于真空密闭干燥器中保存,以免有机质颗粒发生氧化。

表1 鄂尔多斯盆地大牛地气田5个样品的地质特征

Table 1 Geological characteristics of 5 samples from Daniudi Gas Field, Ordos Basin

样品号	层位	深度/m	岩性	R_o /%
大20-2	$P_1 sh^2$	2 473.7	泥岩	1.18
大28-6	$P_1 sh^1$	2 645.8	泥岩	1.22
大56-2	$P_1 sh^1$	2 634.8	泥岩	1.24
大4-12	$P_1 sh^1$	2 834.9	煤	1.29
大10-15	$P_1 t^1$	2 724.4	泥岩	1.66

1.2 实验仪器及实验条件

样品的拉曼光谱检测均在中国石化无锡石油地质研究所的Renishaw inVia型激光拉曼光谱仪上进行。实验使用氩离子激光器作激发光源,激发线波长为514.5 nm,激光输出功率约为13 mW,照射在样品表面上的功率约为3 mW,系统的分辨率为 $2 \mu m$,扫描范围为 $100 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。检测时,在每个样品中各个显微组分都随机选取5~10个颗粒进行拉曼光谱检测,再将所得的检测结果进行系统平均,检测后的拉曼光谱均经过基线校正处理。

2 结果与讨论

2.1 有机显微组分的拉曼光谱

在样品大20-2中,主要的有机显微组分有丝质体、半丝质体、镜质体及壳质体,其中由于壳质体较强的荧光造成其拉曼谱图的质量较差,所以只对样品中的丝质体、半丝质体和镜质体3种显微组分进行了拉曼光谱检测。图1是样品大20-2中不同有机显微组分的显微镜照片与拉曼光谱图,从显微镜照片中能看出不同的有机显微组分的颗粒灰度

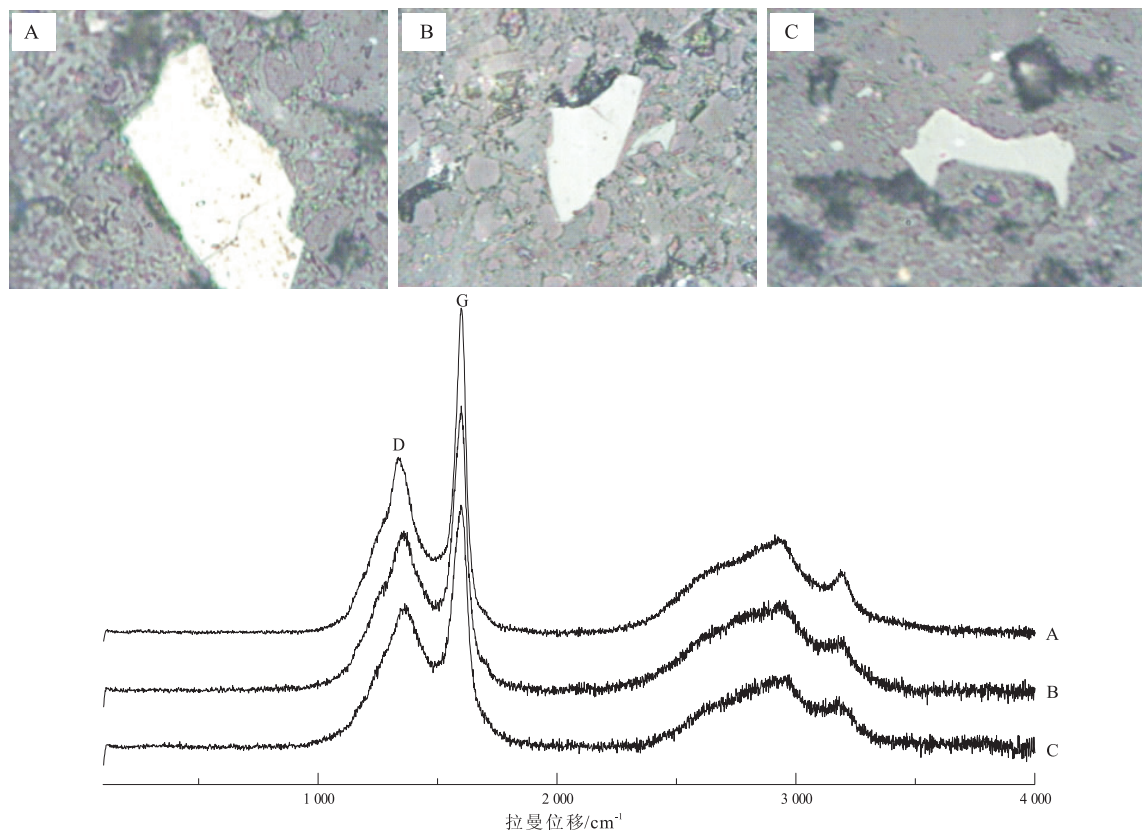


图1 不同有机显微组分的显微镜照片与拉曼光谱

样品大20-2: A. 丝质体 B. 半丝质体 C. 镜质体

Fig. 1 Micrographs and Raman spectrums of various organic macerals

是不同的。从拉曼光谱图中能看出,丝质体、半丝质体与镜质体的光谱特征相似,在一级峰区域的 $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 附近处有一尖锐峰,该谱峰是天然石墨所固有的,属于石墨晶格面内C-C键的伸缩振动,振动模式为 E_{2g} ,称为石墨峰(G峰)。除了有与石墨相同的G峰外,有机显微组分在 $1\ 360\text{ cm}^{-1}$ 附近还有一较宽谱峰,归属于石墨微晶的 A_{1g} 振动模式,是由于石墨晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构引起的,称为结构无序峰(D峰);在二级峰区域中($2\ 200\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$),出现多个峰,分别位于 $2\ 400, 2\ 700, 2\ 900, 3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 附近。其中 $2\ 700\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰,在发育石墨三维晶格时分裂,分裂程度和三维晶格完善程度成正比^[13]。由于有机显微组分的拉曼光谱图中二级峰的信号较弱,并且可见二级峰基本都是一级峰的倍频或合频,归于晶格振动的泛音和结合,其结构信息基本都可从一级峰上反映出来,因此在此对二级峰暂不作详细讨论。

对于单晶石墨,一级峰区域只在 $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 附近出现一个G峰;而对于无序度较高的碳材料,除了D峰以外,还会在 $1\ 360\text{ cm}^{-1}$ 附近出现D峰。有机显微组分拉曼谱图中G峰与D峰的同时存在,说明有机显微组分属于结构无序度高的碳材料,其微晶结构与石墨相似,是微晶层片状结构,但结构不像石墨那样完全有规则的排列。这一结果与文献[7]中对煤X射线衍射与高倍透射电镜(HRTEM)的结论相同。

2.2 拉曼光谱的拟合与不同显微组分的光谱变化

如果对拉曼谱图的一级峰区域只按2个峰D峰和G峰进行分析,会忽略一些肩峰的存在,这对结构有序性较低的碳质材料的深入分析是很不利的。为了更准确地描述有机显微组分的光谱参数,需要对拉曼光谱进行分峰拟合处理。Sadezky等^[14]对结构有序性低的碳材料的拉曼光谱进行了研究,提出了在一级峰区域用5个谱峰进行拟合的方法,分别是位于 $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 附近的G峰,以及分别位于 $1\ 350, 1\ 620, 1\ 500, 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近的D1, D2, D3, D4缺陷峰。

图2是采用wire 3.0软件对样品大20-2中镜质体的拉曼光谱图进行拟合后的示意图。从图2能看出,拟合后的谱峰(蓝线)与原谱峰(红线)基本一致,吻合度很好,文中其它的显微组分拉曼谱图也按照此方法进行了拟合。在有机显微组分拟合后的各个拉曼谱峰中(绿线),G峰与D峰的位置与文献[15]中的基本相同,分别位于 $1\ 600, 1\ 350, 1\ 610, 1\ 540, 1\ 240\text{ cm}^{-1}$ 附近。其中,位于

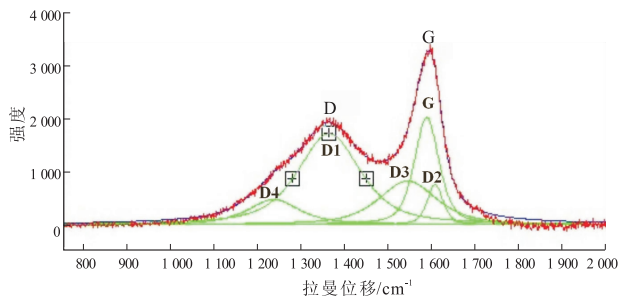


图2 样品大20-2中镜质组的光谱拟合结果

Fig. 2 Spectral fitting of vitrinite in sample Da20-2

$1\ 350\text{ cm}^{-1}$ 附近的D1峰对应于 A_{1g} 模式的石墨晶格振动,是由石墨层边缘的晶格失衡或杂原子引起的面内缺陷产生的^[15]。位于 $1\ 610\text{ cm}^{-1}$ 附近的D2峰经常会与D1峰同时出现,对应的振动模式与G峰的相同,但D2峰还受到了石墨层间C-C键伸缩振动的影响,其强度随着碳材料有序程度的增加而减弱^[16]。位于 $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 附近的D3峰表现为一宽峰,是由 sp^2 模式的无定型碳所产生的,如无序度高的碳材料中的有机分子、碎片或官能团^[17],而这些通常都是碳材料发生反应的活性点。位于 $1\ 240\text{ cm}^{-1}$ 附近的D4峰只有在无序度很高的材料中才会出现,可能是由脂肪结构或类烯烃结构中C-C的伸缩振动产生的^[10],也有人将其归为化石碎片的特有谱峰^[18],其归属还存在很多的争论。

表2列出了样品大20-2中3种不同显微组分的拉曼光谱图进行拟合后各谱峰的光谱参数值,由于各缺陷峰中以D1峰为主要谱峰,所以表2中只列出了D1峰和G峰的有关光谱参数。从有机显微组分的各谱峰参数可看出,G峰强度都明显大于各个D峰,说明有机质已有一定程度的石墨化。而D3和D4峰都表现为宽峰并且强度较低,表明有机质中有大量的无定型碳存在。

比较各个有机显微组分的光谱参数能够得出,各显微组分的参数是有明显变化的,这表明不同显微组分的结构是有所不同的。首先,从D1峰能够看出,该样品中从丝质体、半丝质体到镜质体,D1峰的位置向高波数移动,半峰宽增加,峰高降低。D1峰是由石墨面内的缺陷引起的,表明在丝质体、半丝质体及镜质体中,其结构中的缺陷依次增加,无序化程度增大。其次,从G峰能够看出,从丝质体、半丝质体到镜质体,G峰位置基本不变,其半峰宽和峰高都增大。G峰代表石墨峰,是由石墨晶格面内C-C振动引起的,因此表明从丝质体、半丝质体到镜质体,其晶体结构的完善程度减小,有机质的石墨化程度减小。结合D1峰和G峰的结论能

表 2 不同显微组分的激光拉曼光谱特征值

Table 2 Laser Raman spectroscopic parameters of various organic macerals

显微组分	D1 峰/cm ⁻¹			G 峰/cm ⁻¹			D1/G 峰面积比
	位置	半峰宽	峰高	位置	半峰宽	峰高	
丝质体	1 343.4	139	2 677	1 598.7	49	4 970	1.58
半丝质体	1 358.1	180	2 425	1 597.7	56	3 792	2.13
镜质体	1 362.7	182	2 171	1 598.6	65	3 050	2.19

注:样品为大 20-2,见表 1。

得出,不同显微组分结构的有序程度是丝质体>半丝质体>镜质体,并且石墨化程度为丝质体>半丝质体>镜质体。这个结论是与各有机显微组分的特点相对应的,镜质体中碳含量中等,氧含量高,芳香族成分含量较高;而丝质体的特点是碳含量高,氢含量低,芳构化程度比镜质体高^[7],说明丝质体比镜质体的石墨化程度增加。

在碳材料结构中,通常认为 D1 峰与 G 峰的峰面积比是与平面微晶的尺寸大小成反比的^[19]。样品中各显微组分的 D1/G 峰面积比值逐渐增大,表示从丝质体、半丝质体到镜质体,其芳香晶核中芳香层片的直径逐渐减小,这是与文献[7]中 XRD 的结果相一致的。

2.3 一定成熟度范围内不同有机显微组分的光谱变化

为了能在更大范围内分析不同有机显微组分的结构特征,尝试利用拉曼光谱识别样品中的不同有机显微组分。作者选取了 R_o 为 1.18 % ~ 1.66 % 间不同成熟度的样品,并对样品中的 3 种显微组分都作了拉曼光谱检测。由于所得的拉曼谱图太多,没有在文中列出。表 3 列出了不同成熟度样品中各显微组分的拉曼光谱参数,从表 3 中的数据可以

看出,在 R_o 为 1.18 % ~ 1.66 % 成熟度范围内的样品中,从丝质体、半丝质体到镜质体,各显微组分拉曼光谱参数都表现出相同的规律,主要有以下方面:

(1) 在拉曼位移方面,G 峰位置基本不变;D1 峰位置增大,说明晶体结构的有序度减小,并且不同显微组分 D1 峰的位置变化明显,丝质体在 1 342 ~ 1 349 cm⁻¹,半丝质体在 1 354 ~ 1 361 cm⁻¹,而镜质体则增大到 1 362 ~ 1 366 cm⁻¹。

(2) 在谱峰的半峰宽方面,G 峰的半峰宽逐渐增大,说明晶体石墨化程度减小,不同显微组分的变化较为明显,丝质体在 49 ~ 55 cm⁻¹,半丝质体为 56 ~ 63 cm⁻¹,镜质体为 65 ~ 68 cm⁻¹;D1 峰的半峰宽都较大,不同有机显微组分间没有明显变化。

(3) 在谱峰的面积比方面,D1/G 峰面积比值有增大的趋势,表明显微组分的芳香层片的直径逐渐减小,但不同有机显微组分间的变化并不明显。

图 3 是依据表 3 作出的各显微组分与拉曼光谱主要参数的关系图。从图 3 能看出,在各个光谱参数中,不同有机显微组分的 D1 峰位置与 G 峰半峰宽有较明显的变化,并且不同组分间的区别较大,而其他参数的变化则不是很明显。因此,在 R_o

表 3 不同成熟度样品中各种显微组分的拉曼光谱参数

Table 3 Raman spectroscopic parameters of various organic macerals from samples with different maturities

样品号	岩性	R_o /%	显微组分	D1 峰/cm ⁻¹		G 峰/cm ⁻¹		D1/G 峰面积比
				位置	半峰宽	位置	半峰宽	
大 20-2	泥岩	1.18	丝质体	1 343	139	1 598.7	49	1.58
			半丝质体	1 358	180	1 597.7	56	2.13
			镜质体	1 363	182	1 598.6	65	2.19
大 28-6	泥岩	1.22	丝质体	1 344	143	1 597	54	2.05
			半丝质体	1 359	134	1 599	63	1.93
			镜质体	1 364	105	1 598	65	2.11
大 56-2	泥岩	1.24	丝质体	1 349	143	1 600	55	1.59
			半丝质体	1 361	168	1 598	62	1.75
			镜质体	1 366	160	1 596	67	1.28
大 4-12	煤	1.29	丝质体	1 342	151	1 598	50	1.79
			半丝质体	1 354	207	1 597	58	2.49
			镜质体	1 364	173	1 598	65	1.96
大 10-15	泥岩	1.66	丝质体	1 343	133	1 597	52	1.53
			半丝质体	1 355	134	1 598	59	1.11
			镜质体	1 362	147	1 599	68	1.22

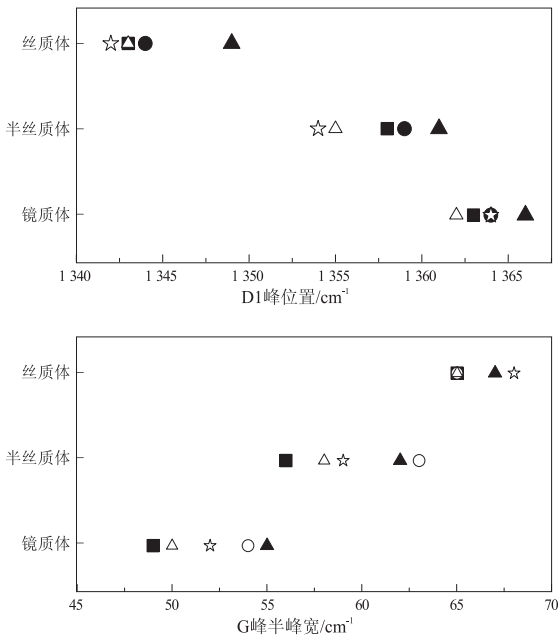


图 3 各种显微组分与拉曼光谱参数的关系

Fig. 3 Relationship between various organic macerals and Raman spectroscopic parameters

为 1.18% ~ 1.66% 的成熟度范围内,拉曼光谱参数 D1 峰位置与 G 峰半峰宽可作为判断不同有机显微组分的参考标准,实现在煤及岩样中丝质体、半丝质体及镜质体 3 种不同有机显微组分的有效识别。

3 结论

通过对烃源岩中 3 种主要显微组分拉曼光谱的初步研究表明,在一定成熟度范围内,不同有机显微组分的 D1 峰位置与 G 峰半峰宽有较明显的变化,可作为判断不同有机显微组分的参考标准。利用激光拉曼光谱能够快速有效地识别煤及烃源岩中的有机显微组分,对操作者的辨别能力要求不高,并且能大大减少人为因素的影响,能作为不同有机显微组分分析的一种有效方法。

参考文献:

[1] 程光照. 拉曼布里渊散射:原理及应用[M]. 北京:科学出版社,2001.

- [2] 杨士娟,李瑗. 拉曼散射光谱及其应用[J]. 高教装备,2006(8):56-57.
- [3] 李美芬,曾凡桂,齐福辉,等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(9):2446-2449.
- [4] 李东风,王浩静,王心葵. PAN 基碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(11):2249-2253.
- [5] Potgieter-Vermaak S, Maledi N, Wagner N, et al. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review[J]. J Raman Spectrosc, 2011, 42: 123-129.
- [6] Beyssac O, Goffe B, Petit J P, et al. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2003, 59: 2267-2276.
- [7] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [8] 何谋春,吕新彪,刘艳荣. 激光拉曼光谱在油气勘探中的应用研究初探[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1363-1366.
- [9] 汪洋,胡凯. 应用激光喇曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度[J]. 矿物岩石,2002,22(3):57-60.
- [10] Quirico E, Rouzaud J N, Bonal L, et al. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 61: 2368-2377.
- [11] Jehlicka J, Edwards H G. M. Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39: 371-386.
- [12] Beyssac O, Goffe B, Chopin C, et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. [J]. J Metamorphic Geol, 2002, 20: 859-871.
- [13] 冯有利,郑辙,郭延军. 碳化树木的微结构特征研究[J]. 北京大学学报,2003,39(5):727-731.
- [14] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. Carbon, 2005, 43: 1731-1742.
- [15] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Phys Rev B, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [16] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Topics in applied physics[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982: 3-57.
- [17] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials[J]. Carbon, 1995, 33: 1561-1565.
- [18] Kudryavtsev A B, Schopf J W, Agresti D G, et al. In situ laser-Raman imagery of Precambrian microscopic fossils[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2001, 98: 823.
- [19] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. J Chem Phys, 1970, 53: 1126-1130.

(编辑 徐文明)