

沉积有机质的喇曼光谱研究

胡凯 刘英俊

(南京大学地球科学系)

Ronald W. T. Willeins

(澳大利亚联邦科学与工业研究组织地球勘探科学研究所)

摘要 本文用激光喇曼光谱显微探针研究了选自广西、湖南和 New Caldeonin(澳大利亚)的 11 个有代表性沉积变质岩样品中的沉积有机质。有机质有两个主要喇曼频率振动区域: 1600cm^{-1} 峰和 1350cm^{-1} 峰。文中对这两个特征喇曼谱峰的归属进行了说明, 讨论了不同类型沉积有机质特征喇曼谱峰的差异和不同变质演化阶段有机质产生的喇曼光谱系统性变化规律, 指出激光喇曼光谱显微探针技术是一种研究沉积有机质特征十分便利、有效的方法。

关键词 沉积有机质 喇曼光谱 沉积变质岩 石墨 有机质类型 反射率

第一作者简介 胡凯 男 30岁 博士研究生 地球化学

引言

在大多数沉积岩石中, 有机质通常只是一种次要成份, 然而, 在各种类型的沉积物中有机质都不同程度的存在。对沉积有机质的研究可以推测源岩的埋藏历史、沉积环境以及综合评价它的生油、气潜力。国内外许多有机地球化学工作者采用各种分析测试手段, 从不同的角度对沉积有机质的类型、组份、热演化等进行了详细的研究和模拟实验, 取得了较好的结果, 但对沉积有机质的喇曼光谱的研究还很少。

近年来, 随着喇曼光谱分析技术的迅速发展, 成功地使激光喇曼光谱仪与普通光学显微镜相结合——激光喇曼显微探针。这种技术可以研究适合于光学显微镜和电子探针分析的任何样品。尤其对沉积岩中分散有机质特征的研究, 激光喇曼光谱显微探针已成为一种十分有效的实用方法。

本文研究了沉积变质岩中分散有机质的喇曼光谱特征及其归属, 阐述了不同类型有机质和不同变质演化阶段沉积有机质喇曼光谱的变化。

1 实验方法

1.1 样品及样品的制备

本研究所选用的样品部分采自广西、湖南不同时代富含有机碳的沉积变质岩, 另一部分选自 New Caldeonin(澳大利亚)地区(表 1)。将岩石样品制成光片($2.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$)其抛光要求与测定镜质体反射率相似。在光学显微镜下检查有机质的分布等特征并测定反射率值, 然后

置于激光喇曼显微探针测试。

表 1 实验选用样品的地质特征

Table 1 Geological characteristics of selected samples in experiment

样品号	岩性	样品采集地及来源	有机质	平均反射率 R_{max} (%)	地层时代
L ₂₋₁₀	碳质板岩	广西龙水	腐泥干酪根	3.57	下寒武统
Lk ₂₋₁	碳质板岩	广西龙水	腐泥干酪根	2.18	下寒武统
Sp-20b	泥质灰岩	湖南石峡	碳沥青	4.46	中泥盆统
Sd-14	含碳硅质岩	湖南石峡	碳沥青	3.51	中泥盆统
20721	泥质岩	New Caledonia	镜质体	2.10	老第三纪
10874	泥质岩	New Caledonia	镜质体	2.80	老第三纪
10835	碳质板岩	New Caledonia	镜质体	3.68	老第三纪
10807	含碳白云岩	New Caledonia	非晶质石墨	5.34	老第三纪
10798	碳质板岩	New Caledonia	石墨	9.50	老第三纪
10782	碳质板岩	New Caledonia	石墨	9.80	老第三纪
10899	绿帘石化板岩	New Caledonia	石墨	14.9	老第三纪

注: New Caledonia 样品、资料由 Diessel⁽¹²⁾和 Black⁽¹²⁾提供。

1.2 实验仪器及实验条件

样品的喇曼光谱测试均在澳大利亚地球科学勘探研究所(CSIRO)的 Dilor-28 型激光喇曼显微探针上进行。实验使用氩离子激光器作激发光源,激发线波长为 488nm,激光输出功率为 10mw,照射在样品表面上的功率为 1mw,采用 180°配制方式收集有机质的喇曼散射。探针系统的分辨率为 2 μ m。喇曼谱带频率的相对强度比为二次连续扫描测试获得,以降低噪音和本底值,扫描范围为 1000~2000cm⁻¹。为保持测定的精度,防止因仪器实验条件的系统偏差引起喇曼散射强度变化,每次实验前用同一煤样作为参照标样进行检查和校准。

2 结果和讨论

2.1 有机质喇曼光谱的一般特征

图 1 是获得的赋存于泥质灰岩中碳沥青(图版 I, 1、2)的典型喇曼光谱图。在实验所测样品中,几乎每一张图谱,均可清晰地见到沉积有机质存在有两个明显的喇曼频率振动区域,即在 1000cm⁻¹~2000cm⁻¹的波数范围内有两个重要的喇曼特征谱带。这两个谱带的位置分别位于 1580cm⁻¹~1600cm⁻¹和 1350cm⁻¹~1380cm⁻¹处,笔者分别称之为“G”峰和“D”峰。前者的谱峰宽度变化在 30~80cm⁻¹之间,后者峰宽变化较大,从 30~250cm⁻¹不等,它们构成两个形状大致相似于“驼峰”的谱带。

物质的喇曼光谱取决于物质本身的内部结构。有机质这两个特征喇曼谱带的产生与它的分子内部结构组成和分子有序化程度是紧密联系的。Nakamizo(1974)等曾研究了天然石墨和碳质物的喇曼光谱,发现 G 峰(1600cm⁻¹)谱带与分子结构中的双碳原子键的伸展振动有关。

Tadeusz (1981)和 Cottinet (1988)在研究煤岩中有机组份和沥青的喇曼光谱中也发现了这两个喇曼特征谱带的存在,并且证明了G峰频率位移归属于石墨晶体对称结构双重简并E_{2g}振动模式;D峰归属于非晶质石墨不规则六边形晶格结构的振动模式,与分子结构单元间的缺陷有关。

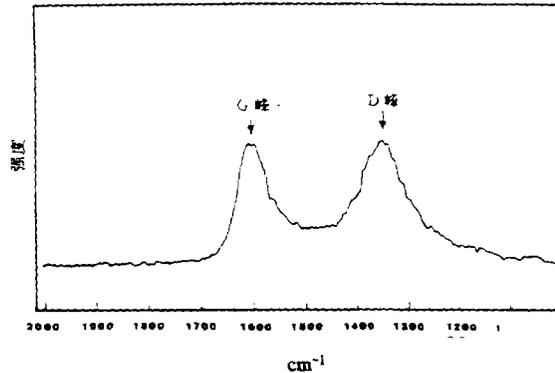


图1 湖南石峡灰岩中沥青的喇曼光谱

Fig.1 Raman Spectrum of bitumen in limestone of Shixia

沉积有机质热演化的最终产物是石墨,石墨的结构是层状的,空间群是D_{6h},它的碳原子以平行堆积排列形成一个六边形晶格,它有12正常振动模式,其中4个属喇曼活性的正则振动(E_{2g})。可见,沉积有机质的特征喇曼谱带G峰应与石墨E_{2g}振动模式相一致,即反映分子结构中芳香构型平面上的碳—碳间的振动;D峰谱带起因于非晶质石墨结构单元之间的缺陷,在演化程度低的有机质喇曼光谱中,此谱带峰应宽阔而平滑。

引起笔者研究兴趣的是无论在煤、沥青质、工业碳(Sato等,1978),还是在沉积有机质、石墨中,它们的喇曼光谱的谱形是相似的,都具有两个十分明显、清晰的特征谱峰G峰和D峰,这是由碳质物内部结构、分子排列所决定的。有机质喇曼光谱的显著特征,为我们在岩石中区别矿物基质提供了准确的科学依据。

2.2 有机质类型与喇曼光谱的变化

产于广西龙水下寒武统(Є₁)黑色碳质板岩中的有机质较为丰富,其有机质皆属腐泥质的干酪根(胡凯等,1988)。笔者通过对这类有机质显微镜下的观察、鉴定,按其赋存岩石中的状态可划分为3种类型:①原生沉积型:多为颗粒状,沿原始层理产出,具沉积特征,与矿物密切共生(图版1,3、4),干酪根颗粒表面洁净,反射率值稳定,②热液变质型:无一定形状,无固定结构的干酪根,边缘轮廓不清晰、多数具光性异常,并与金属矿物黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等共生(图版1,5、6)。③运移沥青型:呈条带状充填于岩石的裂隙中或绕矿物的边缘分布,多与晚期形成的方解石、石英等矿物伴生,反射率值变化大(图版1,7、8)。

为观察不同类型有机质喇曼光谱的变化特征,笔者将同一样品中划分出来的上述三种类型有机质分别测试出它们的喇曼光谱(图2)。图2a谱图是该样品中原生沉积型有机质的典型代表。对十多个这类有机质颗粒的测试发现,它们的喇曼谱带变化微小,各图谱之间几乎可以重叠,在这个样品中,G峰与D峰的强度大体相同,两者的半高宽大约在50~80cm⁻¹之间。图

2b 是热液变质型有机质喇曼光谱的一个代表,多次测试这种有机颗粒得到的光谱图变化较大。有时在同一颗粒有机质的不同部位的测试结果,其喇曼图谱也有差别。与 a 谱带相比,G 峰和 D 峰更为尖锐,喇曼强度和峰的半高宽均变小,且 D 峰收缩更明显。图 2c 是晚期运移型沥青体的喇曼光谱特征。它与 a 或 b 谱图均不同,其中 D 峰的强度比 G 峰大,G 峰收缩块。

要准确地解释不同类型有机质引起喇曼光谱之间某些差别的形成机制目前还有困难。前已述及,喇曼光谱反映了物质内部的结构信息。有机质的类型及其内部结构、化学组份主要取决于原始生物来源物质的性质,同时,沉积环境的变化、微生物转化、化学反应、古地温和压力等作用都对有机质内部结构、化学组份的改变起着重要作用。沉积有机质在经历成岩作用、成熟作用的变质作用过程中,有机质的内部官能团聚合物分子逐渐被分解。引起分子结构的变化。石墨碳则是沉积有机质经过上述地质作用的最终产物。有机质的喇曼光谱 G 峰和 D 峰的强弱正是反映内部结构中分子的有序化程度、芳香型碳相对富集这一特征。上述三种类型的有机质,它们形成时代不同,经受的地质营力作用也不同,在分子结构、组份上存在差异是不难理解的。有意义的是不同类型有机质的喇曼光谱差异有助于研究赋存岩石中的有机质特征。

对于来源于腐植型和腐植—腐泥型的有机质喇曼光谱特征及其它们之间的差别和变化规律,本文由于样品的限制,没有加以讨论。这部分的工作有待进一步探讨。

2.3 不同变质演化阶段有机质的喇曼光谱特征

一组产于 New Caledonia (澳大利亚)地区

老第三系(E)沉积变质岩样品为笔者研究、讨论不同变质演化阶段沉积有机质喇曼光谱特征提供了方便。这组沉积变质岩样品中不同程度地保存有满足研究需要的有机质颗粒和不同演化阶段的碳质物——从镜质体演化过渡到晶质石墨,平均反射率值变化介于 2.10 至 14.9 (%)之间。

这组样品中碳质物的测试结果(图 3),显示喇曼光谱的变化对有机质的热蚀变结果非常敏感:①有机质的喇曼光谱在有机质不同演化阶段中呈系统性变化特征。表现为 G 峰和 D 峰均随反射率值增加产生规则性的收缩。有机质受变质作用增强时,两个特征喇曼谱峰的强度逐渐减弱。②D 峰的强度、半高宽随反射率增大的变化比 G 峰更显著,它由展宽的谱峰(半高宽在 200cm^{-1} 以上)演变为狭窄尖锐的谱峰。D 峰的这种迅速变化特征可能与有机质的碳氢化合物分解、排除以后其分子向有序结构的石墨演化有关。G 峰的喇曼强度变化不大,仅谱带的半

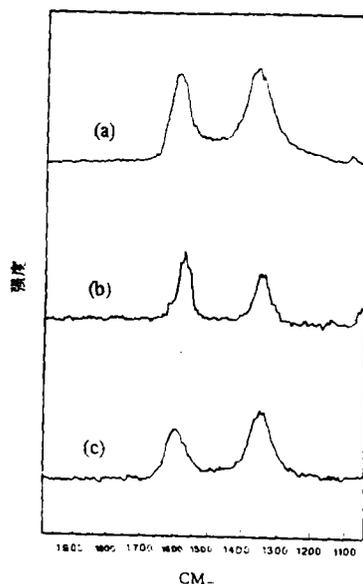


图 2 龙水碳质板岩不同类型有机质的喇曼光谱
(a)原生沉积型 (b)热液变质型 (c)运移沥青型

Fig. 2 Raman Spectra of different type organic matters in carbonaceous slate of Longshui
(a) indigenous, (b) hydrothermal metamorphosis,
(c) migration bitumen

高宽从 80cm^{-1} 减少到 30cm^{-1} 左右。③演化程度最低的样品(20721, 10874, 10835)的谱带喇曼位移不明显, 因为有机质在激光束照射下趋于退化。碳氢化合物排除以后(10807, 10798)和局部分子取向形成时(10728, 10899), 两峰的光谱位置比较清晰, 尤其是 D 峰谱带的强度呈消失趋势, 反映出芳香型碳的相对富集, 到晶质石墨化阶段此现象尤为明显。

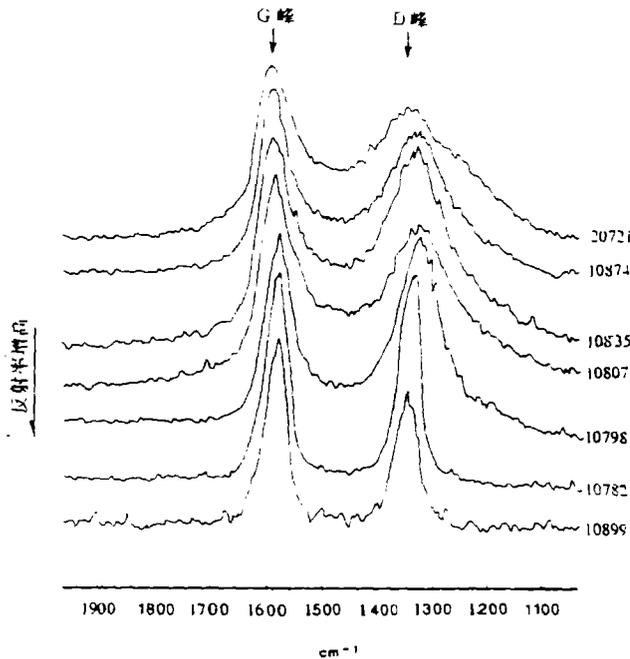


图3 New Caledonia 样品中从有机质对石墨的喇曼光谱演化

Fig. 3 Raman spectra evolution from organic matter to graphite in samples of New Caledonia

为进一步讨论有机质喇曼光谱与反射率值的关系笔者对上述喇曼谱带作平滑处理, 然后再用计算机将 G 峰和 D 峰两个谱带分解, 以 G 峰和 D 峰的相对喇曼位移差和它们的面积之比作为反射率和函数(图 4), 结果表明两者均与反射率有较好的相关性。随着反射率值增大, 两峰的喇曼位移差逐渐减小, 从 255cm^{-1} 减少到 230cm^{-1} , 即两喇曼谱峰的位置相对靠拢; 而它们的面积之比则逐渐增大, 从 0.38 增大到大于 1.0, 也就是说, D 峰的收缩更显著。这一变化规律与前面观察、讨论两谱峰的变化特征是一致的。

沉积有机质是一种对古地温、压力影响十分敏感的物质。有机质反射率的变化特征作为划分有机质成熟作用和变质作用的指标已被广泛应用。一些作者(Barker, 1983; hood, 1975)已应用不同变质演化阶段下沉积有机质的特征讨论沉积变质岩地区变质带的划分问题。不同变质演化阶段下沉积有机质的喇曼光谱系统性变化规律予示应用有机质的喇曼光谱参数同样可以探讨沉积变质岩地区变质带的划分问题以及讨论有机质的成熟度乃至拟合计算有机质受热演化形成过程的古地质温度。

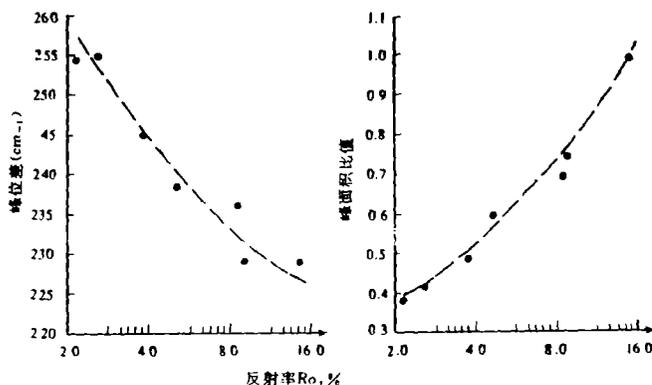


图4 G峰与D峰的相对位移差、面积之比与反射率的关系

Fig. 4 Plots of separation, ratio of area between G band and D band versus reflectance

结论

(1) 沉积有机质存在两个主要的喇曼振动区域, 这两个喇曼特征谱带的位置分别位于 $1580\text{cm}^{-1}\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 和 $1350\text{cm}^{-1}\sim 1380\text{cm}^{-1}$ 处。前者可解释为石墨的谱带—芳香型层平面上碳—碳间的振动, 后者起因于无序结构和结构单元间的缺陷。两特征喇曼谱带的产生取决于有机质内部分子结构和排列特征。

(2) 不同类型的沉积有机质其喇曼光谱的振动频率强度、谱峰的半高宽以及两谱峰形状的相对变化趋势存在差别。这种差别的产生可能与不同类型有机质形成的时代、经受的地质营力作用不同引起有机质分子结构、组份的变化有关。

(3) 喇曼光谱的变化对沉积有机质的热蚀变结果非常敏感, 有机质的喇曼光谱在有机质不同变质演化阶段中具有系统性变化规律。有机质随变质作用增强时, 两特征喇曼谱峰的强度、半高宽和相对位移差均逐渐变小, 其中谱峰 1350cm^{-1} 随有机质变质作用增强时的变化趋势比谱峰 1600cm^{-1} 更加明显。

(4) 沉积有机质的喇曼光谱特征及其变化规律性有助于我们研究沉积有机质特征, 并为区分矿物基质、划分有机质类型和不同变质演化阶段提供科学依据。

致谢 本课题研究得到澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)的地球勘探科学研究所部分经费资助。课题在实验进行过程中, 曾得到 Dr. Jihn Wilmshurst, Mr. George Hladky, Mr. Michadi Dllacott 和 Mrs. Card Bucjingham 以及钟宁宁的技术指导和热情帮助, 笔者谨致谢意。

收稿日期: 1992年1月7日

参 考 文 献

- 胡凯、张祖还、章邦桐、贾春芬, 1988, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室, 《研究年报》(19870), 科学出版社, p. 161—177.
- 胡凯、Wilkins, R. W. T., 1992, 科学通报, N. 14, p. 1095—1098.
- Barker, C. E., 1983, *Geology*, V. 11, p. 384—388.
- Black, P. M., 1974, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, V. 47, p. 197—206.
- Cottinet, D., Couderc, P., Saint Romain, J. L., 1988, *Carbon*, V. 26, N. 3, p. 339—344.
- Diessel, C. R. K., Brothes, R. N., Black P. M., 1978, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, V. 68, p. 63—78.
- Hood, A., Gutjahr, C. C. M., Haddock, R. I., 1975, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, V. 59, N. 6, p. 986—996.
- Nakamizo, Kammeredk, R., Walker, Jr. P. P., 1977, *Carbon*, V. 12, p. 259—261.
- Tadeusz, W. Z., Andrzej, J., Kazimierz, C., 1981, *Fuel*, V. 60, p. 375—378.
- Sato, Y., Kamo, M., Setaka, N., 1978, *Carbon*, V. 16, p. 279—280.

Raman Spectral Studies of Sedimentary Organic Matter

Hu Kai Liu Yingjun

(Department of Earth Sciences, Nanjing University)

Ronald W. T. Willins

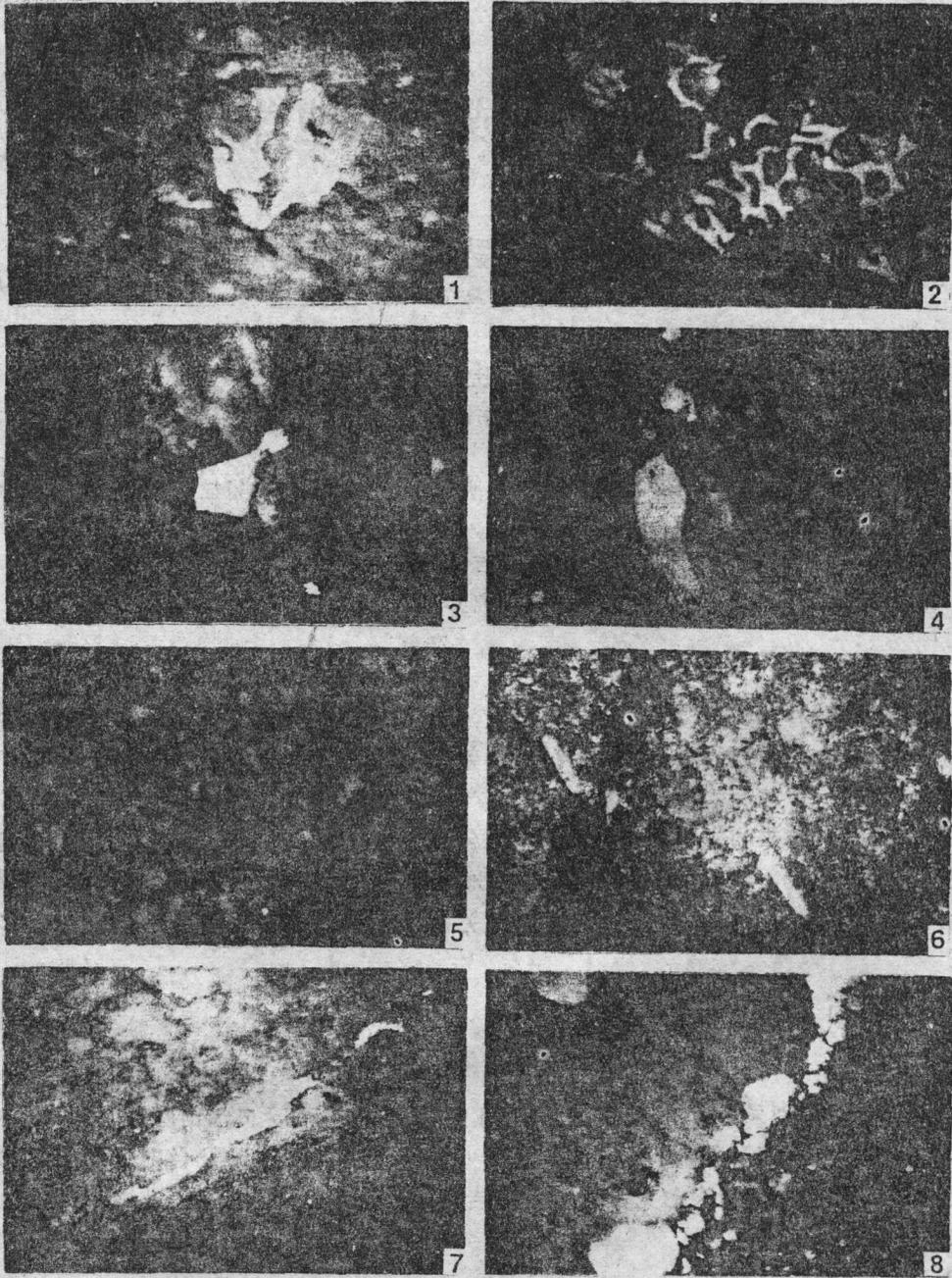
(CSIRO Division of Exploration Geoscience, Australia)

Abstract

Organic matter of metasediments from Shixia, Longshui of South China and New Caledonia, has been studied by laser Raman microprobe. In all cases the Raman spectrum of two main bands at 1600cm^{-1} and 1350cm^{-1} having a bandwidth at half peak intensity respectively in the range $30-80$ and $30-250\text{cm}^{-1}$ depending on thermal maturity. The spectra are similar to anthracite coals and heat treated industrial carbons.

Three distinct types of organic matter originating in sapropelic kerogen can be recognized in the carbonaceous slates of Longshui: (a) indigenous, (b) hydrothermal metamorphosis, (c) migration bitumen. There are differences on the intensities, positions and widths of the Raman bands characteristic of these types of organic matter.

Indigenous organic matter of a suite of metasediments from New Caledonia was examined to determine changes in the Raman spectra with thermal maturity. As the reflectance of the carbon increases from $R_{\text{max}}(\%) = 2.10$ to 14.9 , the width of the 1350cm^{-1} Raman band decreases from 200 to 30cm^{-1} . At the same time, the band separation decreases from 255 to 230cm^{-1} , with increasing reflectance, while the ratio of band areas increases from 0.38 to >1.0 .



1 和 2. 石峡泥质灰岩中的沥青质, 单偏光, 40×10 。 3 和 4. 龙水碳质板岩中有机质颗粒, 类型 a, 有机质颗粒边缘轮廓清晰, 与矿物共生, 单偏光 40×10 。 5 和 6. 龙水碳质板岩中有机质, 类型 b, 有机质受热液变质作用边缘轮廓模糊, 单偏光, 40×10 。 7 和 8. 龙水碳质板岩中有机质, 类型 c, 沥青质沿岩石的裂隙呈条带状分布(7)或绕矿物颗粒的边缘充填(8), 单偏光, 40×10 。