

庞江, 张焯毓, 黄毅, 等. 铁含量对白云石拉曼光谱特征的影响[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 852-862. doi: 10.15898/j.ykcs.202211030210.

PANG Jiang, ZHANG Yeyu, HUANG Yi, et al. Effect of Fe Content on Raman Spectral Characteristics of Dolomite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 852-862. doi: 10.15898/j.ykcs.202211030210.

铁含量对白云石拉曼光谱特征的影响

庞江^{1,2,3}, 张焯毓^{1,2,3*}, 黄毅^{1,2,3}, 王海波^{1,2,3}, 刘虎^{1,2,3}, 王代富^{1,2,3}, 方继瑶^{1,2,3}

- (1. 页岩气评价与开采四川省重点实验室, 四川 成都 610091;
2. 四川省科源工程技术测试中心有限责任公司, 四川 成都 610091;
3. 自然资源部复杂构造区页岩气勘探开发工程技术创新中心, 四川 成都 610091)

摘要: 白云石中 Fe 含量分析是研究白云石(岩)成因的重要手段, 研究白云石中 Fe 含量与拉曼光谱之间的关系能够提供一种利用拉曼光谱原位测定白云石中 Fe 含量的潜在方法。本次研究应用显微共聚焦激光拉曼光谱仪对不同 Fe 含量的白云石进行了拉曼光谱分析, 并对其拉曼光谱变化特征进行了研究。研究表明, 相较于白云石, 铁白云石各个拉曼特征峰均向低频方向偏移。白云石的拉曼特征峰位移与 Fe 含量呈明显的线性关系, 随着 Fe 含量增加, 白云石的各个拉曼特征峰位移均减小。相较于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动特征峰 (ν_1 、 ν_3 和 ν_4 峰), 两个晶格振动特征峰(T峰和L峰)随 Fe 含量变化的偏移更为明显。研究认为, 由于 Fe^{2+} 的离子半径大于 Mg^{2+} , 当 Fe^{2+} 替代白云石晶格中的 Mg^{2+} 后, 晶格中金属-氧键平均键长变长、平均键能变弱, 从而改变了金属-氧键和 C-O 键拉曼活性振动, 致使拉曼特征峰向低频方向偏移。本次研究初步建立了基于拉曼光谱中 L 峰和 ν_1 峰的峰间距测定白云石中 Fe 含量的方法, 与传统方法相比, 该方法对样品要求较低, 能够进行非破坏性测试。

关键词: 白云石; 显微共聚焦激光拉曼光谱; 电子探针; 拉曼位移; Fe 含量

要点:

- (1) 白云石中 Fe 含量增加会导致其拉曼特征峰位移减小。
- (2) 白云石中 Fe^{2+} 占位后引起的化学键键长和键能的变化是导致拉曼特征峰位移减小的主要原因。
- (3) 利用拉曼光谱中 L 峰和 ν_1 峰的峰间距能够快速确定白云石中 Fe 含量。

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

白云石是沉积岩中常见的碳酸盐矿物, 主要由白云石组成的白云岩是重要的油气储集岩^[1-2], 世界上许多大型油气田都为白云岩储层^[3]。近年来, 中国四川盆地寒武系^[4-5]和二叠系^[6]、塔里木盆地寒武系^[7]和奥陶系^[8]以及鄂尔多斯盆地奥陶系^[9]的白云岩储层均取得勘探进展, 为中国新一轮找矿突破战略行动提供了有力支撑。白云岩储层勘探潜力巨大, 勘探前景良好, 但是由于目前常温常压人工合成白云石实验仍未取得突破, 关于白云岩

和白云岩储层的成因问题一直是地质学研究的难点^[2, 10-13]。Fe 是自然界白云石中常见的杂质元素, 由于 Fe^{2+} 只有在较高的温度、还原条件下才能进入白云石晶格交代白云石中 Mg^{2+} , 因此富铁白云石无法在常规沉积水中形成^[14]。一般认为, 富铁白云石形成于深埋藏阶段, 与黏土矿物的转化和有机质脱羧作用密切相关^[15], 或者形成于热液作用^[16]或高温 CO_2 充注^[17-18]等成岩环境中。富铁白云石也可以形成于热水沉积^[19]或微生物作用的沉积环境

收稿日期: 2022-11-03; 修回日期: 2023-03-24; 接受日期: 2023-06-07

基金项目: 四川省中央引导地方科技发展专项项目“四川盆地海相高演化页岩有机质孔隙发育机制及含气量评价研究”(2020ZYD027)

第一作者: 庞江, 硕士, 工程师, 从事矿物学和油气储层地质学研究工作。E-mail: 18392179630@163.com。

通信作者: 张焯毓, 硕士, 高级工程师, 从事非常规油气储层研究工作。E-mail: 147329836@qq.com。

中^[20]。因而白云石中的Fe含量往往可以反映成岩流体的性质与成岩环境^[14],是研究白云石(岩)成因的重要手段。

拉曼探针是一种直接的、快速的样品分析方法^[21-23],现代高空间分辨率的显微拉曼分析技术能够进行微米级的原位分析^[22]。现今拉曼光谱技术从过去的定性研究逐渐发展为对不同组分含量的定量研究^[24-25]。碳酸盐矿物具有特征明显的拉曼光谱,利用拉曼光谱对碳酸盐矿物化学成分进行定量表征是可以实现的^[26],能够应用于生物、环境及地质样品分析中,而且在地外行星探测中有广阔的应用前景^[26]。已有研究表明,方解石族矿物的拉曼光谱随阳离子组成的变化而发生有规律的偏移^[27-30]。前人针对Mg含量对方解石族矿物拉曼光谱变化影响进行了大量研究。如,Bischoff等(1985)^[29]对人工合成的方解石、白云石和菱镁矿的拉曼光谱研究表明,随着MgCO₃含量增加,矿物的拉曼特征峰频率升高;Wang等(2012)^[31]研究表明无定形碳酸钙(ACC)中MgCO₃含量与拉曼光谱 ν_1 峰频率呈正相关线性关系;付宛璐等(2019)^[32]研究表明MgCO₃含量升高会造成方解石的拉曼特征峰频率整体升高。在白云石矿物中,Fe能与Mg形成完全替代,形成CaMg[CO₃]₂-CaFe[CO₃]₂完全类质同象系列,针对白云石中Fe含量与拉曼光谱变化之间的关系目前尚无系统的研究。研究Fe含量对白云石拉曼光谱的影响,能够提供一种应用拉曼光谱原位测定白云石中Fe含量的潜在方法,相比于传统的电子探针成分分析和化学分析方法相比,这种方法能够充分发挥拉曼光谱分析对样品的要求更低、能够进行非破坏性测试的特点。该研究也能为拉曼光谱学方法确定碳酸盐矿物化学成分奠定理论基础。

本次研究以四川盆地茅口组白云岩为研究对象,以显微共聚焦激光拉曼光谱分析和电探针分析为研究手段,同时自RRUFF矿物拉曼数据库收集了部分白云石拉曼光谱数据和化学成分数据,对不同成分的白云石(包括铁白云石)的拉曼光谱进行了对比与分析,并对其谱峰变化与Fe含量之间的关系进行了研究,尝试建立一种利用拉曼光谱快速测定白云石中Fe含量的新方法。

1 实验部分

1.1 样品采集

四川盆地茅口组白云岩主要发育在茅二段—茅三段地层。本次研究以四川盆地某钻井茅三段白云

岩为研究对象,该井茅三段白云岩呈薄层状或斑块状产出,采集白云岩岩心样品15块,磨制成薄片后进行显微镜下鉴定,岩性主要为粉-细晶白云岩,少量残余粒屑白云岩。粉-细晶白云岩主要由细晶白云石和粉晶白云石组成,晶粒主要呈半自形-自形;亦可见充填孔隙的白云石胶结物,主要为自形的细-中晶白云石。残余粒屑白云岩呈残余粒屑结构,几乎完全白云石化,白云石晶粒粒径主要为泥晶-粉晶,晶粒主要呈他形-半自形。所有样品中均发育含量不等的方解石矿物。为保证实验效果,本次实验选取方解石含量较低、结晶程度较高的粉-细晶白云岩样品7块(样品编号:KY-1、KY-2、KY-3、KY-4、KY-5、KY-6、KY-7)进行下一步实验分析。

RRUFF数据库为国际开源的矿物光谱数据库,提供了一套包含2260余种矿物在不同测试条件下获得的高质量拉曼光谱数据,并提供了部分化学成分数据。本次研究同时自RRUFF数据库收集到14组典型白云石亚族矿物样品的拉曼光谱数据(包括白云石10个、铁白云石4个,详细样品编号见表1)及部分对应的化学成分数据。

1.2 测试方法

通过显微镜下岩相学观察,选择晶粒较干净(包裹体含量低、交代蚀变较弱)的不同类型的白云石进行电子探针成分分析,获得白云石化学成分数据。在同一区域内进行显微激光拉曼光谱分析,获得对应的白云石的拉曼光谱数据。电子探针成分分析在东华理工大学完成,仪器为日本产JEOL JXA-8530F Plus型场发射电子探针显微分析仪,加速电压为15kV,定量分析束流为10nA,束斑直径5 μ m。显微激光拉曼光谱分析在四川省科源工程技术测试中心完成,仪器为英国产RENISHAW inVia Qontor显微共聚焦激光拉曼光谱仪,激发光波长为532nm,光栅选择1800l/mm,狭缝宽度50 μ m,激光能量选择10%~50%(根据信号强弱调整),100倍物镜。扫描范围选择100~1600cm⁻¹,扫描时间10s,一般叠加2次(信号较弱时,叠加3~5次)。每次测试前,均使用标准单晶硅片对仪器进行校正,拟合后的硅的一阶峰峰位保证在520.5 \pm 0.2cm⁻¹范围内。为了便于谱图的观察与对比,测试结果对谱图进行了光谱基线校正和平滑处理。收集自RRUFF数据库的白云石拉曼光谱同样选用532nm波长激光器激发下获得的数据,扫描范围主要在100~1600cm⁻¹,测试条件与本次实验基本一致。

2 结果

2.1 白云石化学成分

本次研究白云石样品的电子探针分析结果如下: CaO 含量27.21%~32.40%, MgO 含量16.02%~21.97%, FeO 含量 0.00%~9.14%, MnO 含量 0.00%~0.37%, 详细数据见表1。转化为碳酸盐摩尔含量表示, 白云石样品的 CaCO_3 含量为 46.83%~52.84%, MgCO_3 含量为 39.09%~50.45%, FeCO_3 含量为 0~12.39%, MnCO_3 含量为 0~0.51%。根据国际矿物协会(IMA)固溶体定名原则, 本次测定的样品均为白云石矿物, 根据 FeCO_3 的摩尔含量是否大于 2% 进一步划分, KY-2-1 号和 KY-5-1 号矿物可划分为含铁白云石。

2.2 白云石拉曼光谱特征

白云石是方解石族矿物的一种。在方解石族矿物中, 金属阳离子与 CO_3^{2-} 络阴离子占据晶格位置, 金属阳离子与 CO_3^{2-} 络阴离子之间以离子键结合, CO_3^{2-} 络阴离子内部 C、O 之间通过共价键连接。方解石族矿物一般存在 6 个拉曼活性模, 对应 2 个晶格振

动和 4 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动。4 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动分别是对称伸缩振动(ν_1)、反对称伸缩振动(ν_3)、面外弯曲振动(ν_2)和面内弯曲振动(ν_4)(图1), 其中 ν_1 、 ν_3 、 ν_4 是拉曼活性振动, ν_2 为红外活性振动, 因此在拉曼光谱中较少见 ν_2 峰^[33]。前人对方解石族矿物的拉曼特征峰归属进行了大量的研究^[27,29,31,34-35]。一般认为, $150\sim 210\text{cm}^{-1}$ 左右和 $270\sim 330\text{cm}^{-1}$ 左右的 2 个较低频的特征峰归属为晶格振动, 分别为平移(T)和摆动(L)(表1)。4 个较高频的特征峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部 C—O 键振动(图1), $700\sim 730\text{cm}^{-1}$ 左右的特征峰归属为 ν_4 , $1080\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 左右的最强特征峰归属为 ν_1 , $1430\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 左右的特征峰归属为 ν_3 , $1740\sim 1760\text{cm}^{-1}$ 左右的较弱的特征峰归属为 $2\nu_2$ (表2), 也有学者认为是 $\nu_1+\nu_4$ 耦合振动^[36]。

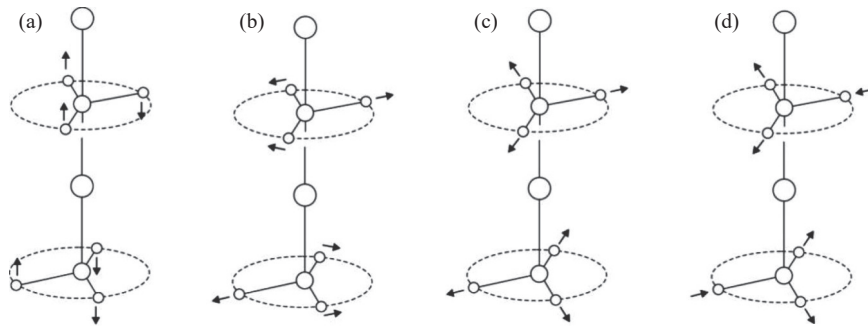
在拉曼光谱中, 典型白云石的 T 峰主要出现在 175cm^{-1} 左右, L 峰主要出现在 299cm^{-1} 左右, ν_1 峰主要出现在 1097cm^{-1} 左右, $2\nu_2$ 峰主要出现在 1750cm^{-1} 左右, ν_3 峰主要出现在 1439cm^{-1} 左右, ν_4

表1 白云石矿物拉曼特征峰位移及化学成分数据

Table 1 Dates of Raman peak position and chemical composition of dolomite minerals.

样品编号	矿物种类	化学成分(%)				拉曼特征峰峰位(cm^{-1})							数据来源
		MgO	CaO	MnO	FeO	T	L	L_2	ν_4	ν_2	ν_1	ν_3	
KY-1	白云石	20.60	32.40	0.02	0.08	177	301	/	724	/	1098	1445	本次研究
KY-2	白云石	21.90	30.45	/	/	176	300	/	726	/	1098	1441	
KY-2-1	白云石	18.74	27.21	0.10	5.88	173	296	/	722	/	1095	1440	
KY-3	白云石	21.97	30.85	/	0.04	176	301	/	724	/	1097	1445	
KY-4	白云石	21.84	30.85	/	0.03	176	300	/	725	/	1098	1441	
KY-5	白云石	21.81	29.95	0.01	0.04	177	299	/	725	/	1097	1443	
KY-5-1	白云石	16.02	27.55	0.37	9.14	171	293	/	722	/	1094	1438	
KY-6	白云石	18.01	28.74	0.01	6.32	172	293	/	723	/	1094	1440	
KY-6-2	白云石	21.79	30.63	/	0.04	175	297	/	723	/	1095	1442	
KY-7	白云石	19.78	29.07	0.01	4.17	173	294	/	723	/	1095	1443	
R050181	铁白云石	6.87	27.16	1.69	20.57	170	284	/	723	/	1094	1443	RRUFF 数据库 (http://ruff.info/)
R050197	铁白云石	6.88	29.87	1.60	17.95	170	284	/	720	/	1093	1436	
X050018	铁白云石	-	-	-	-	/	283	/	724	/	1092	1438	
X050019	铁白云石	-	-	-	-	/	288	/	724	/	1095	1441	
R040030	白云石	21.32	29.75	0.09	0.00	178	302	341	726	883	1100	1444	
R050129	白云石	13.22	29.68	1.07	10.84	171	290	/	721	/	1092	1437	
X050062	白云石	-	-	-	-	/	302	/	726	883	1097	/	
X050063	白云石	-	-	-	-	/	302	/	726	881	1097	/	
R050241	白云石	20.71	26.88	0.08	0.62	176	299	339	725	881	1098	1442	
R050272	白云石	12.60	27.60	7.48	6.84	173	295	/	722	/	1095	1441	
R050357	白云石	18.37	29.06	0.12	0.65	176	300	338	725	882	1098	1442	
R050370	白云石	16.36	26.53	0.70	6.40	172	291	/	723	/	1094	1440	
R100118	白云石	-	-	-	-	178	301	340	726	882	1099	/	
R100168	白云石	-	-	-	-	177	301	340	725	882	1099	/	

注: “-”表示未进行测试, “/”表示未检出或低于检测限。



a—面外弯曲振动(v_2); b—面内弯曲振动(v_4); c—对称伸缩振动(v_1); d—反对称伸缩振动(v_3)。

图1 方解石族矿物中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团 4 种内部振动模式示意图 [27, 29]

Fig. 1 Schematic diagram shows activated Raman vibration modes of $[\text{CO}_3]^{2-}$ groups in calcite group minerals [27, 29]. a—out of plane bend (v_2); b—in-plane bend (v_4); c—symmetric stretch (v_1); d—symmetric stretch (v_3).

峰主要出现在 724cm^{-1} 左右(表 2)。与方解石和菱镁矿两种常见的方解石族矿物相比,白云石的拉曼特征峰位移通常大于方解石,而小于菱镁矿;整体表现为,随矿物中 MgCO_3 占比的增加,方解石族矿物的拉曼特征峰位向高频方向移动。另外,部分白云石的 L 峰会发生分裂,在 L 峰的主峰右侧出现 331cm^{-1} 左右的肩峰。

本次研究对实测以及收集到的白云石和铁白云石的拉曼光谱特征峰位移进行了统计(表 1、图 2)。本次实验实测获得的白云石拉曼光谱的 T 峰主要出现在 $171 \sim 177\text{cm}^{-1}$ 之间, L 峰主要出现在 $293 \sim 301\text{cm}^{-1}$ 之间, v_1 峰主要出现在 $1094 \sim 1098\text{cm}^{-1}$ 之间, v_3 峰主要出现在 $1438 \sim 1445\text{cm}^{-1}$ 之间, v_4 峰主要出现在 $723 \sim 726\text{cm}^{-1}$ 之间(表 1、图 2)。

本次收集获得的白云石拉曼光谱的 T 峰主要出现在 $171 \sim 178\text{cm}^{-1}$ 之间, L 峰主要出现在 $291 \sim 302\text{cm}^{-1}$ 之间,部分白云石 L 峰可见弱的肩峰(L_2 峰,

表 2 方解石、白云石和菱铁矿拉曼活性振动特征峰峰位 (据文献 [29, 31] 修改)

Table 2 Summary of Raman peak positions for lattice vibration and internal vibration modes in calcite, dolomite, magnesite (Modified from Reference [29,31]).

拉曼活性振动模式		峰位(cm^{-1})		
		方解石	白云石	菱铁矿
晶格振动	T(平移)	154	175	213
	L(摆动)	284	299, 331	329
内部 C—O 键振动	v_1 (对称伸缩)	1085	1097	1094
	$2v_2$ (面外弯曲)	1748	1750	1762
	v_3 (反对称伸缩)	1434	1439	1444
	v_4 (面内弯曲)	711	724	738

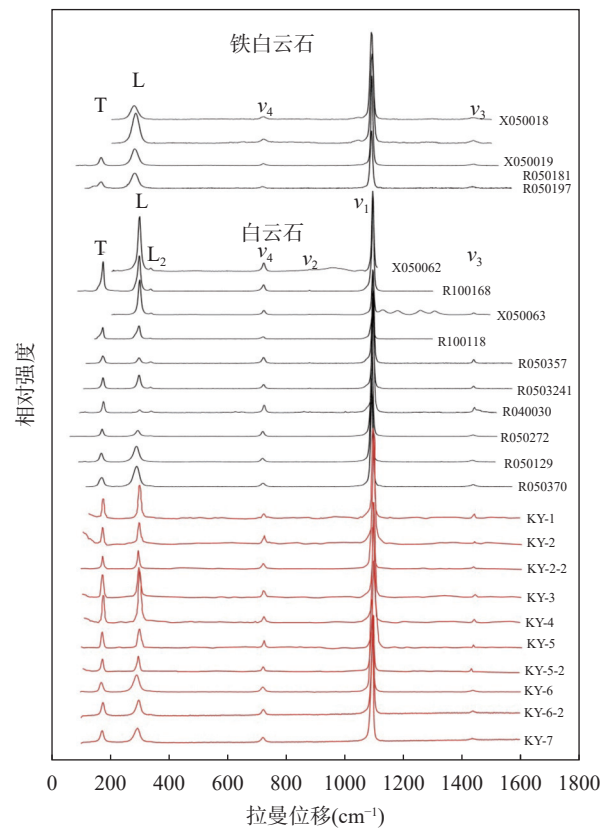


图2 不同成分白云石的拉曼光谱特征(KY-1、KY-2、KY-2-2、KY-3、KY-4、KY-5、KY-5-2、KY-6、KY-6-2 和 KY-7 号红色谱图为本次研究获得, 其余黑色谱图收集自 RRUFF 数据库)

Fig. 2 Raman spectra of different components of dolomite subgroup minerals (Red spectrograms of KY-1, KY-2, KY-2-2, KY-3, KY-4, KY-5, KY-5-2, KY-6, KY-6-2 and KY-7 were obtained in this study, other black spectrograms were collected from RRUFF database).

主要出现在 $338 \sim 341\text{cm}^{-1}$ 之间), ν_1 峰主要出现在 $1092 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_2 峰出现在部分白云石样品中, 主要在 $881 \sim 883\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_3 峰主要出现在 $1437 \sim 1444\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_4 峰主要出现在 $721 \sim 726\text{cm}^{-1}$ 之间(表 1、图 2)。铁白云石的 T 峰主要出现在 170cm^{-1} 左右, L 峰主要出现在 $283 \sim 288\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_1 峰主要出现在 $1092 \sim 1095\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_3 峰主要出现在 $1436 \sim 1443\text{cm}^{-1}$ 之间, ν_4 峰主要出现在 $720 \sim 724\text{cm}^{-1}$ 之间(表 1、图 2)。

相对于白云石, 铁白云石的拉曼光谱中 T 峰和 L 峰位移分别平均减小了 5cm^{-1} 和 13cm^{-1} , ν_1 、 ν_3 和 ν_4 峰位移分别平均减小了 3cm^{-1} 、 2cm^{-1} 和 2cm^{-1} (表 1、图 2)。不难发现, 无论是晶格振动模还是 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动模, 与白云石相比, 铁白云石的拉曼特征峰均向低频方向偏移(表 1、图 2)。另外一个明显特征是, 铁白云石的晶格振动对应的拉曼特征峰向低频方向偏移更加明显(偏移量更大)。不同成分的白云石拉曼特征峰位移也有差异。Fe 含量较低的白云石拉曼特征峰的位移较大, 而接近理想成分的白云石(Ca 和 Mg 比例接近 1:1, Fe、Mn 等元素含量较低)的拉曼特征峰的位移最大, 而且该类白云石在 $338 \sim 341\text{cm}^{-1}$ 之间出现 L 峰的肩峰(L_2 峰), 并可见微弱的 ν_2 峰(表 1、图 2)。与之对应的是, Fe 含量较高的白云石拉曼特征峰的位移较小。

3 讨论

3.1 白云石中 Fe 含量变化对拉曼光谱的影响

矿物的拉曼光谱特征与晶体结构有关, 白云石中 Fe 含量变化会导致其晶体结构发生相应的变化, 进而影响白云石的拉曼光谱特征。

3.1.1 对拉曼特征峰位移的影响

前人研究表明, 方解石族矿物拉曼光谱特征峰位移与其阳离子类型与阳离子半径有关^[27]。在方解石族矿物中, 金属阳离子与 CO_3^{2-} 络阴离子占据晶格位置, 金属阳离子与 CO_3^{2-} 络阴离子之间以离子键结合。大量研究表明^[22, 29], 白云石等方解石族矿物中 MgCO_3 含量变化能够导致拉曼光谱的偏移, Mg^{2+} 离子半径小于 Ca^{2+} , 当 Mg^{2+} 替代晶格中的 Ca^{2+} 时, 由于离子间间距减小(金属-氧键键长变短), 金属-氧键键能变强, 进而导致拉曼活性振动频率的增加^[28], 在拉曼光谱上表现为拉曼特征峰位移增大。在白云石矿物中, Fe 能与 Mg 形成完全类质同像替代, 晶格中 Fe^{2+} 占位也可能导致拉曼光谱特征峰位移的变化。

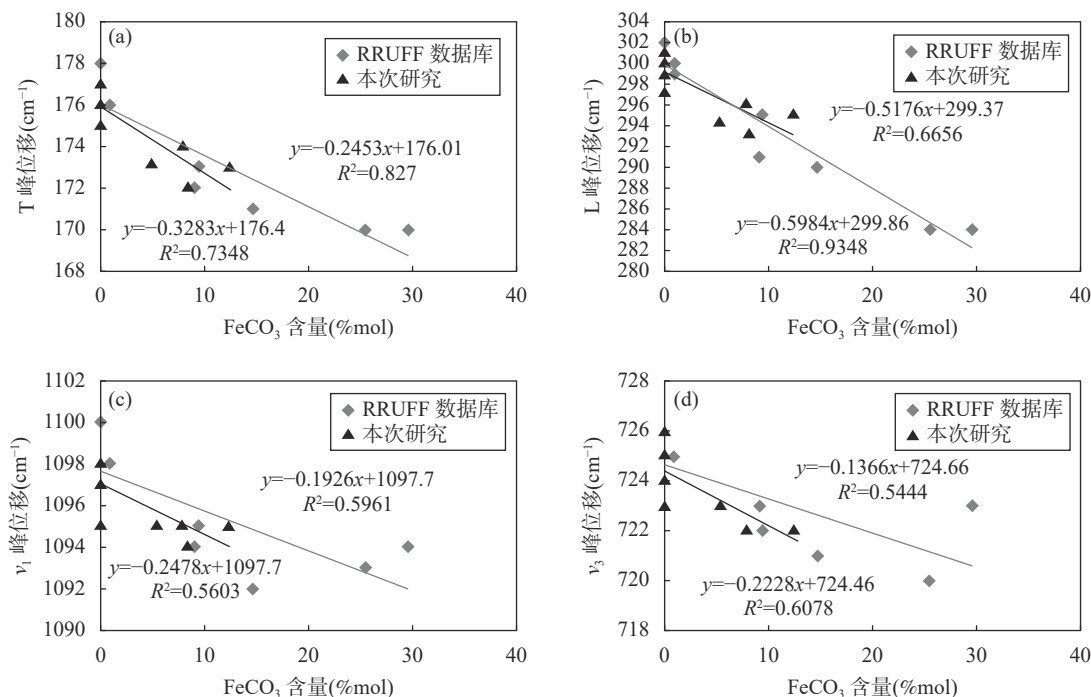
本次研究表明, 普通白云石的拉曼特征峰位移较大, 而铁白云石的峰位频位移明显较小。通过对实测以及 RRUFF 数据库获得的白云石拉曼光谱数据和化学成分数据分别进行相关性分析, 两组不同来源的数据均表明, 白云石拉曼特征峰位移与其 Fe 含量呈明显的负相关线性关系, Fe 含量越高, 特征峰位移越小(图 3 中 a~d)。而 Mg 含量越高, 特征峰位移越大, 这与前人研究结果一致^[29, 32]。上述规律几乎体现在所有白云石拉曼特征峰上, 但是相较于内部振动特征峰(ν_1 、 ν_3 、 ν_4 峰), 两个晶格振特征峰(T 峰和 L 峰)位移与 Fe 含量之间的负相关关系更为显著(图 3 中 a~d)。

研究认为, 在白云石矿物中, 阳离子的类型和阳离子置换作用是导致拉曼特征峰偏移的主要原因之一。在白云石矿物的主要阳离子中, Ca^{2+} 的离子半径(0.100nm)最大, Mg^{2+} 的离子半径(0.072nm)最小, Fe^{2+} (0.083nm)和 Mn^{2+} (0.083nm)的离子半径基本一致且介于前两者之间^[37]。当 Fe^{2+} 部分替代白云石晶格中的 Mg^{2+} 后, 由于 Fe—O 键的键长大于 Mg—O 键, 因此晶格中金属-氧键平均键长变长。Chai 等(1996)^[38] 研究表明白云石和铁白云石的晶胞参数和晶胞体积随 Fe 含量的增加而增加, 认为这正是因为更大的 Fe^{2+} 置换了白云石晶格中更小 Mg^{2+} 。金属-氧键键长变长导致其键能减弱, 而对应的拉曼特征峰位移则减小。这种变化直接影响晶格振动, 导致晶格振动对应的拉曼特征峰明显向低频方向移动。金属-氧键的变化同样也间接作用于内部 C—O 键拉曼活性振动^[29], 导致 C—O 键振动对应的拉曼特征峰位移减小, 但影响程度减弱。这也解释了为何晶格振动特征峰对 Fe 含量变化的反应更为灵敏。

3.1.2 其他方面的影响

同理, 标准成分的白云石由于较少的 Fe 和 Mn“掺杂”, 因而拉曼特征峰位移较大。而且该类白云石拉曼光谱在 $338 \sim 341\text{cm}^{-1}$ 之间出现弱肩峰(L_2 峰), 可见较弱的 ν_2 峰。这可能与较高的有序度有关, CO_3^{2-} 络阴离子层两侧阳离子的不同可能会产生两种晶格振动, 使白云石拉曼光谱中的 L 峰发生分裂。而 ν_2 峰的出现也可能与其这种有序的晶体结构有关, 这种结构可能加强了 C—O 键面外弯曲振动的拉曼活性。上述特征, 可以作为理想结构的白云石的拉曼光谱学标型特征。同时, 通过拉曼光谱对白云石有序度进行表征也是有可能实现的。

另外, 已有研究表明, 方解石族矿物中 Mg 含量升高会导致拉曼特征峰宽度增加^[29, 31], 虽然引起



a—T峰; b—L峰; c—v₁峰; d—v₃峰。

图3 白云石主要拉曼特征峰位移与其 FeCO₃ 含量的线性关系

Fig. 3 Diagrams showing the negative correlation between the Raman shift of T, L, v₁ and v₃ peak and FeCO₃ content in dolomite minerals, respectively. Compared with the Raman shift of v₁ and v₃ peak, the correlation between the Raman shift of T and L peak and FeCO₃ content in dolomite were more obvious. a—T peak; b—L peak; c—v₁ peak; d—v₃ peak.

峰宽增加的确切原因至今仍存在很大争议^[31]。在白云石中,Fe含量是否会引起拉曼特征峰峰宽的变化有待进一步研究。

3.2 白云石中 Fe 含量拉曼光谱分析模型构建

前文中已经证实了白云石中 Fe 含量与拉曼特征峰位移之间存在负相关线性关系,但两组不同来源数据拟合得到的线性方程存在一定差异。这是因为拉曼光谱受仪器设备、环境等测试条件影响,不同测试条件下拉曼光谱的整体偏移程度不同。利用晶格振动特征峰和 [CO₃]²⁻基团内部振动特征峰对白云石中 Fe 变化的反应灵敏程度的差异,采用晶格振动特征峰与内部振动特征峰峰间距参数与白云石中 FeCO₃ 进行线性拟合将极大程度上削减拉曼光谱整体偏移造成的误差。在白云石拉曼光谱中,v₁ 峰为最强特征峰,通常可以作为基准峰位;而在两个晶格振动特征峰中,L 峰通常更为显著(部分白云石测试中 T 峰不显示)。因此,本次研究选用 v₁ 峰和 L 峰的峰间距与 v₁ 峰位移的比值来对白云石中 FeCO₃ 进行表征。线性拟合结果显示,本次研究测定与 RUUFF 数据库收集的两组数据的拟合结果十分一致(图 4),而且相关系数(R²)分别为 0.6658 和 0.9488,

均大于单个特征峰位移线性拟合的结果。

对所有数据的 v₁ 峰和 L 峰的峰间距与 FeCO₃ 含量进行线性拟合,得到了最终的利用拉曼特征峰位移估算白云石中 Fe 含量的拟合方程:

$$\text{Mol\% FeCO}_3 = 1875.7 \times (\Delta v_1 - \Delta L) / \Delta v_1 - 1362.9$$

$$(R^2 = 0.9131)$$

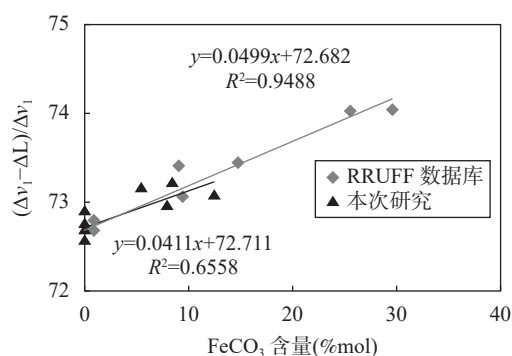


图4 白云石 v₁ 峰和 L 峰的峰间距与其 FeCO₃ 含量的线性关系

Fig. 4 Diagram showing a significant linear relationship between the peak distance of the v₁ and L peaks of dolomite and their FeCO₃ content, respectively. The two linear regression equations obtained by fitting are in good agreement.

本次研究提供了一种利用白云石拉曼光谱估算白云石中 Fe 含量的新方法。与传统的电子探针分析和化学分析方法相比,该方法能够充分地发挥拉曼光谱分析对样品要求更低、能够进行非破坏性测试的特点,在特殊样品和珍贵样品分析方面具有天然的优势。该方法也可以应用到白云石人工合成实验中,通过拉曼光谱对白云石实验合成全过程中 Fe 含量变化进行监控。但是,本次建立的反演模型的拟合优度有待进一步提升,下一步工作可以利用拉曼特征峰位移、峰宽、峰高比等多个参数进行模型构建,进一步优化分析模型。

4 结论

白云石亚族矿物常见的特征峰有 2 个晶格振动(T 和 L)特征峰和 3 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动(ν_1 、 ν_3 、

ν_4)特征峰。相较于白云石,铁白云石拉曼特征峰均向低频方向偏移,而且晶格振动特征峰的偏移量更大。白云石的拉曼特征峰位移与 Fe 含量呈明显的线性关系,随着 Fe 含量增加,白云石的各个拉曼特征峰位移降低。相较于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动特征峰,晶格振动特征峰与 Fe 含量之间的线性关系更为显著。在白云石晶格中, Fe^{2+} 的离子半径大于 Mg^{2+} ,当 Fe^{2+} 部分替代白云石晶格中的 Mg^{2+} 后,晶格中金属-氧键的平均键长变长,金属-氧键的平均键能则变弱,从而直接改变了金属-氧键和间接改变了 C—O 键拉曼活性振动模式,致使拉曼特征峰向低频方向偏移。

利用晶格振动特征峰和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部振动特征峰对白云石中 Fe 变化的响应程度的差异,初步建立了基于拉曼光谱中 ν_1 峰和 L 峰的峰间距估算白云石中 Fe 含量的方法模型。

Effect of Fe Content on Raman Spectral Characteristics of Dolomite

PANG Jiang^{1,2,3}, ZHANG Yeyu^{1,2,3*}, HUANG Yi^{1,2,3}, WANG Haibo^{1,2,3}, LIU Hu^{1,2,3},
WANG Daifu^{1,2,3}, FANG Jiyao^{1,2,3}

- (1. Shale Gas Evaluation and Exploitation Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610091, China;
2. Sichuan Keyuan Testing Center of Engineering Technology Co., Ltd, Chengdu 610091, China;
3. Technology Innovation Center for Shale Gas Exploration and Development in Complex Structural Areas, Ministry of Natural Resources, Chengdu 610091, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The increase of Fe content in dolomite results in the decrease of the Raman peak shifts.
- (2) The change of chemical bond length and bond energy caused by Fe^{2+} occupying in dolomite is the main reason for the decrease of Raman peak shifts.
- (3) The Fe content in dolomite can be fast determined by using the distance between L peak and ν_1 peak in Raman spectrum.

ABSTRACT

BACKGROUND: Dolomite is a common carbonate mineral in sedimentary rocks, and dolomite rock serves as an important reservoir rock for oil and gas. However, the production of synthetic dolomite under normal temperature and pressure is not yet possible, the genesis of dolomite and dolomite reservoirs has been a difficult problem to understand in geological research. Fe ion is a prevalent impurity element in natural dolomite, and the Fe content in dolomite can serve as an indicator of the diagenetic environment, which provides valuable insights into the genesis of dolomite. The technology of Raman spectroscopy has evolved from qualitative analysis to quantitative analysis. Therefore, the quantitative characterization of carbonate mineral chemical composition can be accomplished using Raman spectroscopy. Previous studies have shown that the Raman spectra of calcite group minerals shift regularly with the change of cation composition. However, there is no systematic study on the relationship between Fe content

and Raman spectrum in dolomite.

OBJECTIVES: To discuss the influence of Fe content on the Raman spectrum of dolomite, and establish a test method for the determination of Fe content in dolomite by Raman spectroscopy.

METHODS: Seven dolomite samples from the Maokou Formation were collected from a well in the Sichuan Basin. Based on the petrography observation under a microscope, different types of dolomite with relatively clean grains were selected for EPMA to obtain the chemical composition of dolomite, then microscopic confocal laser Raman spectroscopy was conducted in the same area to acquire the corresponding dolomite Raman spectra. In addition, Raman spectra and corresponding chemical composition data of 14 typical dolomite samples were obtained from the RRUFF database for this study. The effect of Fe content on Raman spectroscopy of dolomite was studied by analyzing the correlation between the characteristic parameters of dolomite Raman spectroscopy and Fe content.

RESULTS: (1) Raman peaks for two lattice vibration (*T* and *L*) and three $[\text{CO}_3]^{2-}$ group internal vibration (ν_1 , ν_3 and ν_4) were observed in the dolomite Raman spectrum. Compared with dolomite, each Raman peak position of ankerite moves to a lower frequency. Moreover, the Raman shifts of *T* and *L* peaks of ankerite are reduced by 5cm^{-1} and 13cm^{-1} on average, and the Raman shifts of ν_1 , ν_3 and ν_4 peaks are reduced by 3cm^{-1} , 2cm^{-1} and 2cm^{-1} on average, respectively.

(2) There is an obvious linear relationship between the Raman shift and their Fe content of dolomite minerals. The measured Raman shift decreases with the increase of Fe content in dolomite. Notably, the movement of the peak position of the lattice vibration mode is more obvious, with the change of Fe content in dolomite, compared with the internal vibration peak.

(3) Because the ionic radius of Fe^{2+} is larger than that of Mg^{2+} , when Fe^{2+} replaced Mg^{2+} in the dolomite lattice, the average length of the metal-oxygen bond in minerals becomes longer, and the bond energy becomes weaker. Thus, with the changing of the Raman active vibration mode, Raman shifts of each peak in the dolomite Raman spectrum decreases.

CONCLUSIONS: Based on the different influences of Fe content in dolomite on the Raman shift of lattice vibration peaks and internal vibration peaks in Raman spectroscopy, a testing method for determining Fe content in dolomite is preliminarily established based on the distance between *L* peak and ν_1 peak in Raman spectroscopy. Compared with traditional methods for testing the Fe content in dolomite, this method has lower requirements for samples and can be used for non-destructive testing, and is suitable for artificial synthesis experiments of dolomite.

KEY WORDS: dolomite; microscopic confocal laser Raman spectroscopy; electron probe microanalyzer; Raman shift; Fe content

参考文献

- [1] 马锋, 杨柳明, 顾家裕, 等. 世界白石岩油气田勘探综述[J]. 沉积学报, 2011, 29(5): 1010–1021.
Ma F, Yang L M, Gu J Y, et al. The summary on exploration of the dolomite oilfields in the world[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2011, 29(5): 1010–1021.
- [2] 苏中堂, 余伟, 廖慧鸿, 等. 白云岩储层成因研究进展及发展趋势[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(7): 1175–1188.
- [3] 赵文智, 沈安江, 郑剑锋, 等. 塔里木、四川及鄂尔多斯盆地白云岩储层孔隙成因探讨及对储层预测的指导意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(9): 1952–1939.

- Zhao W Z, Shen A J, Zheng J F, et al. The porosity origin of dolostone reservoirs in the Tarim, Sichuan and Ordos Basins and its implication to reservoir prediction[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(9): 1952–1939.
- [4] 杜金虎, 邹才能, 徐春春, 等. 川中古隆起龙王庙组特大型气田战略发现与理论技术创新[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(3): 268–277.
- Du J H, Zou C N, Xu C C, et al. Theoretical and technical innovations in strategic discovery of a giant gas field in Cambrian Longwangmiao Formation of Central Sichuan paleo-uplift, Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(3): 268–277.
- [5] 乐宏, 赵路子, 杨雨, 等. 四川盆地寒武系沧浪铺组油气勘探重大发现及其启示[J]. *天然气工业*, 2020, 40(11): 11–19.
- Yue H, Zhao L Z, Yang Y, et al. Great discovery of oil and gas exploration in Cambrian Canglangpu Formation of the Sichuan Basin and its implications[J]. *Natural Gas Industry*, 2020, 40(11): 11–19.
- [6] 杨雨, 谢继容, 赵路子, 等. 四川盆地茅口组滩相孔隙型白云岩储层天然气勘探的突破及启示——以川中北部地区JT1井天然气立体勘探为例[J]. *天然气工业*, 2021, 41(2): 1–9.
- Yang Y, Xie J R, Zhao L Z, et al. Breakthrough of natural gas exploration in the beach facies porous dolomite reservoir of Middle Permian Maokou Formation in the Sichuan Basin and its enlightenment: A case study of the tridimensional exploration of Well JT1 in the Central-Northern Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(2): 1–9.
- [7] 肖冰清, 曹淑娟, 邹光辉. 塔西南地区海相碳酸盐岩勘探突破新领域: 寒武系白云岩[J]. *海相油气地质*, 2017, 22(2): 17–24.
- Xiao B Q, Cao S J, Wu G H, et al. New realm of marine carbonate exploration in Southwestern Tarim Basin: Cambrian dolomite[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2017, 22(2): 17–24.
- [8] 谢会文, 能源, 敬兵, 等. 塔里木盆地寒武系—奥陶系白云岩潜山勘探新发现与勘探意义[J]. *中国石油勘探*, 2017, 22(3): 1–11.
- Xie H W, Neng Y, Jing B, et al. New discovery in exploration of Cambrian—Ordovician dolomite buried hills in Tarim Basin and its significance[J]. *China Petroleum Exploration*, 2017, 22(3): 1–11.
- [9] 何海清, 郭绪杰, 赵振宇, 等. 鄂尔多斯盆地奥陶系盐下马四段天然气成藏新认识及勘探重大突破[J]. *石油勘探与开发*, 2022, 49(3): 429–439.
- He H Q, Guo X J, Zhao Z Y, et al. New understandings on gas accumulation and major exploration breakthroughs in subsalt Ma4 Member of Ordovician Majiagou Formation, Ordos Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(3): 429–439.
- [10] Burns S J, Mckenzie J A, Vasconcelos C. Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic[J]. *Sedimentology*, 2010, 47(S1): 49–61.
- [11] 李红, 柳益群. “白云石(岩)问题”与湖相白云岩研究[J]. *沉积学报*, 2013, 31(2): 302–314.
- Li H, Liu Y Q. “Dolomite Problem” and research of ancient lacustrine dolostones[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(2): 302–314.
- [12] 张亦凡, 马怡飞, 姚奇志, 等. “白云石问题”及其实验研究[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(3): 395–406.
- Zhang Y F, Ma Y F, Yao Q Z, et al. “Dolomite Problem” and experimental studies of dolomite formation[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2015, 21(3): 395–406.
- [13] 何治亮, 马永生, 张军涛, 等. 中国的白云岩与白云岩储层: 分布, 成因与控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(1): 1–14.
- He Z L, Ma Y S, Zhang J T, et al. Distribution, genetic mechanism and control factors of dolomite and dolomite reservoirs in China[J]. *Oil and Gas Geology*, 2020, 41(1): 1–14.
- [14] 张军涛, 何治亮, 岳小娟, 等. 鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组五段富铁白云石成因[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(4): 776–783.
- Zhang J T, He Z L, Yue X J, et al. Genesis of iron-rich dolostones in the 5th member of the Majiagou Formation of the Ordovician in Ordos Basin[J]. *Oil and Gas Geology*, 2017, 38(4): 776–783.
- [15] Hendry J P, Wilkinson M, Fallick A E, et al. Ankerite cementation in deeply buried Jurassic sandstone reservoirs of the Central North Sea[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(1): 227–239.
- [16] 沈江远, 闫琢玉, 付和平, 等. 西永2井中新统铁白云岩空间变异特征及成因[J]. *海洋地质前沿*, 2021, 37(6): 39–48.
- Sheng J Y, Yan Z Y, Fu H P, et al. Spatial variation and genesis of Miocene ankerite in Well Xiyong 2[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2021, 37(6): 39–48.
- [17] Xi K, Cao Y, Zhu R, et al. Evidences of localized CO₂-induced diagenesis in the Cretaceous Quantou Formation, Southern Songliao Basin, China[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 52: 155–174.

- [18] 庞江,罗静兰,马永坤,等.白云凹陷第三系储层中铁白云石的成因机理及与CO₂活动的关系[J].地质学报,2019,93(3):724-737.
Pang J, Luo J L, Ma Y K, et al. Forming mechanism of ankerite in Tertiary reservoir of the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, and its relationship to CO₂-bearing fluid activity[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(3): 724-737.
- [19] 柳益群,李红,朱玉双,等.白云岩成因探讨:新疆三塘湖盆地发现二叠系湖相喷流型热水白云岩[J].沉积学报,2010,28(5):861-867.
Liu Y Q, Li H, Zhu Y S, et al. Permian lacustrine eruptive hydrothermal dolomite, Santanghu Basin, Xinjiang Province[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(5): 861-867.
- [20] 由雪莲,贾文强,徐帆,等.铁白云石矿物学特征及原生次生成因机制[J].地球科学,2018,43(11):4046-4055.
You X L, Jia W Q, Xu F, et al. Mineralogical characteristics of ankerite and mechanisms of primary and secondary origins[J]. Earth Science, 2018, 43(11): 4046-4055.
- [21] Guedes A, Valentim B, Prieto A C, et al. Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 83(4): 415-422.
- [22] 宁珮莹,张天阳,马泓,等.红外光谱-显微共焦激光拉曼光谱研究天然红蓝宝石和蓝宝石中含水矿物包裹体特征[J].岩矿测试,2019,38(6):640-648.
Ning P Y, Zhang T Y, Ma H, et al. Characterization of hydrous mineral inclusions in ruby and sapphire by infrared spectroscopy and microscopic confocal laser Raman spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 640-648.
- [23] 何佳乐,龚婷婷,潘忠习,等.细微矿物拉曼成像分析技术与方法研究[J].岩矿测试,2021,40(4):491-503.
He J L, Gong T T, Pan Z X, et al. Raman imaging analysis method of fine minerals in rock ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 491-503.
- [24] 薛金涛,李春燕,吴纯洁,等.拉曼光谱在多组分定量分析中方法学验证的探讨[J].光谱学与光谱分析,2017,37(1):120-123.
Xue J T, Li C Y, Wu C J, et al. The study of methodology validation in multi component quantitative analysis of Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1): 120-123.
- [25] 马瑛,王琦,丘志力,等.湖南砂矿金刚石中石墨包裹体拉曼光谱原位测定:形成条件及成因指示[J].光谱学与光谱分析,2018,38(6):99-103.
Ma Y, Wang Q, Qiu Z L, et al. In-situ Raman spectroscopy determination testing and genesis of graphite inclusions in alluvial diamonds from Hunan[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(6): 99-103.
- [26] Edwards H, Villar S, Jehlicka J, et al. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals[J]. Spectrochimica Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(10): 2273-2280.
- [27] 杜广鹏,范建良.方解石族矿物的拉曼光谱特征[J].矿物岩石,2010,30(4):32-35.
Du G P, Fan J L. Characteristics of Raman spectral of calcite group minerals[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2010, 30(4): 32-35.
- [28] White W B. The carbonate minerals[M]//Farmer V C. The infra-red spectra of the minerals. London: Mineralogical Society, 1974: 227-284.
- [29] Bischoff W D, Mackenzie F T, Sharma S K. Carbonate disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: A Raman spectral study[J]. American Mineralogist, 1985, 70: 581-589.
- [30] 朱莹,黎晏彰,鲁安怀,等.方解石、白云石、菱镁矿的中远红外光谱学特征研究[J].地学前缘,2022,29(1):459-469.
Zhu Y, Li Y Z, Lu A H, et al. Middle and far infrared spectroscopic analysis of calcite, dolomite and magnesite[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1): 459-469.
- [31] Wang D B, Hamm L M, Bodnar R J, et al. Raman spectroscopic characterization of the magnesium content in amorphous calcium carbonates[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43: 543-548.
- [32] 付宛璐,袁学银.镁对方解石相变压力和拉曼光谱影响的实验研究[J].光谱学与光谱分析,2019,39(7):2053-2058.
Fu W L, Yuan X Y. Study on the influence of magnesium on the phase transition pressures and Raman vibrations of calcite[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(7): 2053-2058.
- [33] 王祥.方解石族和文石族碳酸盐高温振动光谱学研究——对碳同位素平衡分馏热力学模型的启示[D].武汉:中国地质大学(武汉),2020:1-9.
Wang X. High-temperature vibrational spectroscopy of calcite group and aragonite group carbonates: Implications for the thermo-equilibrium carbon isotope fractionation[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2020: 1-9.

- [34] Gligor J, Viktor S, Soptrajanov B, et al. Minerals from macedonia. IV. Discrimination between some carbonate minerals by FTIR spectroscopy[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie- Abhandlungen*, 2002, 177(3): 241-253.
- [35] 赵俊哲, 吕新彪. 高压下白云石的原位拉曼光谱研究[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(5): 337-340.
Zhao J Z, Lyu X B. Study on *in-situ* Raman spectra of dolomite under high pressure[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(5): 337-340.
- [36] Herman R G, Bogdan C E, Sommer A J. Laser Raman microprobe study of the identification and thermal transformations of some carbonate and aluminosilicate minerals[M]//*Advances in materials characterization II*. Springer US, 1987: 113-130.
- [37] 潘兆橹. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 254-256.
Yao Z L. *Crystallography and mineralogy (Part II)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998: 254-256.
- [38] Chai L, Navrotsky A. Synthesis, characterization, and energetics of solid solution along the dolomite-ankerite join, and implications for the stability of ordered $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(9-10): 1141-1147.