

# 100 MPa 压力下温度和水对干酪根结构状态影响的实验研究\*

曾贻善 吴朝东

ZENG YiShan and WU ChaoDong

北京大学地质系, 北京 100871

Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China

2004-09-13 收稿, 2005-01-10 改回.

Zeng YS and Wu CD. 2005. Experimental study of the influence of temperature and water on the structure state of kerogen at 100 MPa pressure. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1) 245–250

**Abstract** In order to experimentally verify the feasibility of the Raman spectroscopic geothermometer of carbonaceous matter from metasediments, kerogen in a sealed gold capsule was held at 100 MPa pressure and at temperatures of 250 ~ 700°C under dry and hydrous conditions for 24 hours, using a cold-seal high pressure-temperature hydrothermal system. Laser Raman microspectroscopic study of the run products documented systematic changes in both the first- and second-order spectral features (the existence of the Raman peaks, the peak position, width, height and area) with temperature, and the D/O ratio values of the carbonaceous matter obtained decrease with increasing in temperature, but an inflection point (minimum) was observed at ~ 500°C in D/O ratio-temperature plot. The micro-Fourier transform infrared spectroscopic analysis of the kerogen treated under run conditions showed that the relative intensity of the aliphatic C-H bands to the aromatic C-H stretching dramatically changed at temperature of ~ 500°C, as well as hydrogenated functional groups still existed in the 700°C run products. The presence of water is unfavorable to the graphitization (ordering) of carbonaceous matter.

**Key words** Kerogen, structural state, Raman and infrared spectroscopy, elevated p-T experiments.

**摘要** 为了实验验证变质沉积物中的碳质物拉曼光谱地质温度计的可用性, 利用冷封口式高温高压水热系统将焊封金管内的干酪根于 100 MPa 压力和温度(250 ~ 700°C)、有水和无水条件下处理 24 小时。激光拉曼探针(LRM)分析表明, 实验所得碳质物的一级和二级拉曼谱特征(拉曼峰的存在、峰的位置、宽度、高度和面积)随温度系统地变化, 所得碳质物的 D/O 比值随温度升高而减小, 但在 D/O 比-温度关系图上 ~ 500°C 处有一拐点(极小)。实验条件下处理的干酪根的显微富利叶变换红外谱(micro-FTIR)分析表明, 脂族 C-H 和芳族 C-H 吸收峰的相对强度在 500°C 左右急剧变化以及在 700°C 的实验产物中仍存在含氢的功能团。高温高压条件下, 水的存在不利于碳质物的石墨化(有序化)。

**关键词** 干酪根; 结构状态; 拉曼谱学; 红外谱学; 高温高压实验

中图法分类号 P578.98; P589.1; P599

## 1 引言

干酪根是沉积岩中细分散的有机物质。随着埋藏深度增加和时间延长, 与沉积物变质的同时, 干酪根受热分解、杂原子散逸、转化为碳质物(carbonaceous matter), 其纯度、有序

度和结晶程度逐渐增加, 最终变为结晶的石墨。因为碳质物的石墨化是不可逆过程, 碳质物石墨化的程度有可能指示岩石曾经达到的最高变质级(Wada *et al.*, 1994), 所以岩石学家十分关注不同地质体中碳质物结构状态的研究。

碳质物的拉曼谱学特征(拉曼散射峰的存在、峰的位置、宽度和面积)能为评估碳质物的有序度和结晶度提供有价值

\* 本研究由国家自然科学基金(40073025)和北京大学分析测试基资助。

第一作者简介: 曾贻善, 男, 1938 年生, 教授, 地球化学专业, E-mail yshzeng@pku.edu.cn

的信息。激光拉曼探针技术(LRM)已广泛用于研究自然界中不同的含碳物质(如干酪根、固体沥青、煤以及变质的沉积岩中的碳物质)。一系列天然碳质物的LRM研究表明,碳质物的结构状态对于温度的变化极为敏感(Jehlicka & Beny, 1992; Wopenka & Pesteris, 1993; Wada *et al.*, 1994; Yui *et al.*, 1996; Spotl *et al.*, 1998; Jehlicka & Beny, 1999; Beyssac *et al.*, 2002b; Jehlicka *et al.*, 2003)。Beyssac *et al.* (2002a)指出,变质沉积物中碳质物的拉曼谱可以用作变质温度计。但是,Itaya (1981)曾指出,不同地体中的碳质物完全石墨化的温度不同。有关区域变质作用中碳质物的石墨化机理研究表明,石墨化过程受温度和压力、含O、H、S和N气体的逸度、围岩的孔隙度、变质作用的时间、变质流体等因素影响,甚至还受原始有机物和沉积岩岩性的影响(Grew, 1974; Wada *et al.*, 1994)。近年来关于碳质物拉曼地质温度计的研究逐渐增多,但碳质物拉曼地质温度计的实验校准研究未见报道,相关的实验研究目前集中于高温超高压下碳质物结构的变化,如最近Beyssac *et al.* (2003)报道了利用高分辨率电子显微镜和LRM技术研究在压力达8 GPa和温度达1200℃条件下所得碳质物结构和显微结构转变的成果。本文试图利用LRM和显微富利叶变换红外分析(micro-FTIR)技术研究在较低的压力下温度和水对干酪根结构状态变化的影响,实验验证碳质物拉曼地质温度计的可用性。

## 2 实验方法

实验原料干酪根取自广东湛江土壤层下1.6 m处全新统泥碳层。显微镜研究表明,干酪根主要组成是腐殖质(含少量石英和粘土矿物, <5%)。其元素分析结果为:C-54.09%、O-32.27%、H-5.64%、N<3%、S-0.42%。

实验于100 MPa压力下在冷封口高温高压水热系统(Kerrick, 1987)中进行,实验温度为250~700℃。实验分为两组,一组称之为“干实验”,金样品管内只有30 mg干酪根;另一组称之为“加水实验”,金管内放30 mg干酪根和30 mg去离子水。焊封的装样金管置于冷封口高压容器内,然后在100 MPa压力下迅速加热到指定温度,保温24小时。实验期间恒温精度为±5℃,压力变动为±2 MPa。实验结束时,用气流淬火高压容器。干酪根热解产生的气体使装样金管膨胀,用钢针扎破金管、放出气体,可以嗅到H<sub>2</sub>S味。残留的固相(碳质物)用二氯甲烷清洗两次,除去可能存在的游离碳化合物,然后进行LRM和micro-FTIR分析。

LRM分析使用RENISHAW-1000型激光拉曼光谱仪,分析条件是:He-Ne激光器(波长632.8 nm)、狭缝宽度50 μm、样品处激光功率1.3 mW、扫描范围400 cm<sup>-1</sup>到3500 cm<sup>-1</sup>。利用Peak Fit软件处理所得的数据。micro-FTIR分析所用仪器为Nicolet MAGNA-IR 750型红外光谱仪,分析条件是:InSb检测器、CaF<sub>2</sub>光束分裂器、孔径50~100 μm、每点扫描500次。所得数据用Omnice软件处理。

## 3 结果和讨论

### 3.1 石墨和干酪根的拉曼谱特征

为了对比,首先测量了实验原料干酪根和天然结晶石墨(取自内蒙兴和、太古界集宁群)的拉曼谱。石墨的一级拉曼谱中(见图1),在1578 cm<sup>-1</sup>处有一带肩(1615 cm<sup>-1</sup>)的强峰(O-峰)和一个位于1351 cm<sup>-1</sup>的较弱的峰(D-峰)。要指出的是,石墨单晶的拉曼谱中不存在1615 cm<sup>-1</sup>处的肩和D-峰(Tuinstra & Koenig, 1970; Kawashima & Katagiri, 1995)。在石墨的二级拉曼谱中有四个峰:2707 cm<sup>-1</sup>处的强峰(S<sub>2</sub>-峰)和三个分别位于2454 cm<sup>-1</sup>(S<sub>1</sub>-峰)、2939 cm<sup>-1</sup>(S<sub>3</sub>-峰)和3239 cm<sup>-1</sup>(S<sub>4</sub>-峰)的弱峰。S<sub>1</sub>-峰、S<sub>2</sub>-峰和S<sub>4</sub>-峰为倍频散射,而S<sub>3</sub>-峰为D-峰+O-峰的组合散射(Kawashima & Katagiri, 1995)。

与石墨不同,本研究所用干酪根的一级拉曼谱中只有两个不明显的、位于1370 cm<sup>-1</sup>和1582 cm<sup>-1</sup>峰,由于荧光效应的影响,未见二级谱峰(见图1)。

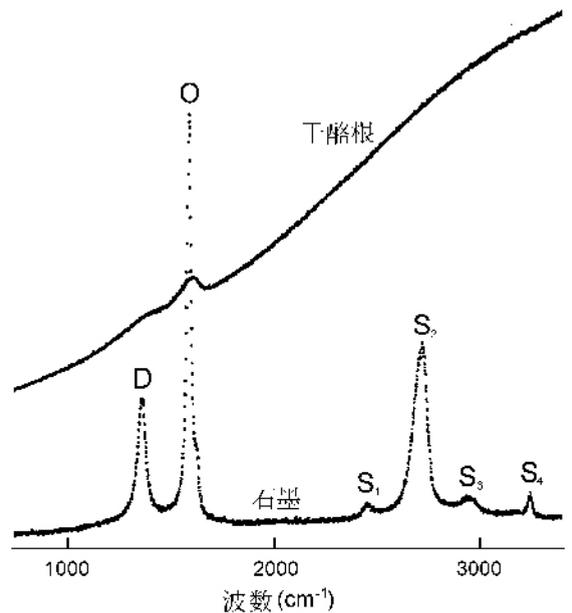


图1 本研究所用干酪根和天然石墨的拉曼谱(未标注散射峰强度)

Fig. 1 Laman spectra for the kerogen and the natural graphite used in this study.

### 3.2 实验产物的拉曼谱特征

与图1所示石墨和干酪根的拉曼谱相比,实验所得碳质物的拉曼谱特征介于干酪根和石墨之间(见图2)。

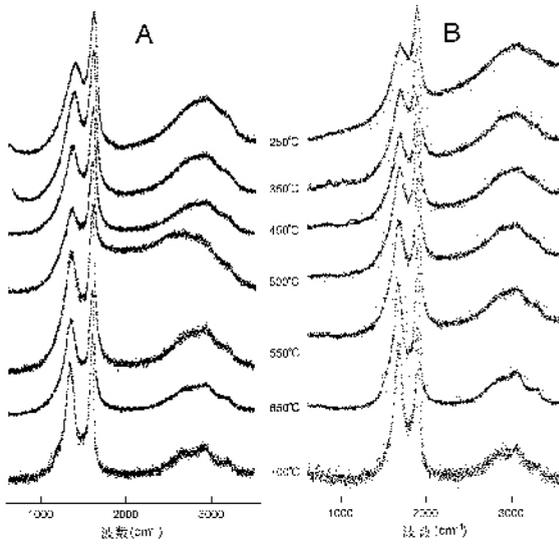


图2 于 100 MPa 和 250 ~ 700°C 处理后的干酪根的拉曼谱

A“干实验”B“加水实验”；未标注散射峰强度

Fig.2 Raman spectra for the kerogen treated at 100 MPa pressure and at temperatures of 250 ~ 700°C

表 1 实验产物 (包括初始干酪根和天然石墨)一级拉曼谱的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the first-order Raman spectra for the run products including the starting kerogen and natural graphite.

温度 (°C)	D-峰		G-峰		D/O (高度)	D/O (面积)
	位置 (Δcm <sup>-1</sup> )	宽度* (cm <sup>-1</sup> )	位置 (Δcm <sup>-1</sup> )	宽度* (cm <sup>-1</sup> )		
初始干酪根						
25	1380	226	1582	98	0.45	1.05
“干实验”						
250	1377	315	1586	98	0.78	3.05
350	1364	281	1585	96	0.85	2.84
450	1358	275	1588	87	0.81	2.71
500	1354	272	1588	81	0.67	2.16
550	1349	255	1588	81	0.79	2.48
650	1345	219	1587	75	0.82	2.39
700	1336	152	1588	59	0.82	2.11
“加水实验”						
250	1367	298	1585	101	0.80	2.59
350	1366	298	1585	98	0.80	2.81
450	1358	279	1587	88	0.78	2.34
500	1355	274	1585	92	0.85	2.74
550	1349	270	1586	85	0.82	2.63
650	1335	198	1589	65	0.76	2.34
700	1339	163	1586	72	0.91	2.05
天然石墨						
25	1351	50	1578 **	26	0.34	0.70

注：\* 宽度指半高宽；

\*\* 石墨的一级拉曼谱在 1615 cm<sup>-1</sup> 处存在一肩(峰)

由表 1 数据可以看出,随着温度升高,所得碳质物一级拉曼谱中的 O-峰位置略向高波数方向漂移,而 D-峰位置向低波数方向。O-峰对应石墨结构中的芳碳的平面振动 (Nakamizo *et al.*, 1974); D-峰归因于无序结构和结构单元之间的缺陷,随着格架中苯环数的增加, D-峰位置向低波数方向移动 (Nakamizo *et al.*, 1974)。已知碳质物拉曼谱中的 D-峰和 O-峰宽度是晶粒大小和缺陷程度的函数 (Dillon *et al.*, 1984)。实验所得碳质物 D-峰和 O-峰的宽度(半高宽)随温度增高而减小,即 D-峰和 O-峰的“锐度”随着温度升高而增大。因此,所得碳质物 D-峰位置和宽度的变化意味着温度升高有利于其有序度增大。为了进一步阐明所得碳质物一级拉曼谱参数变化的特点,绘制了 D/O 比(面积比)-温度和峰宽-温度关系图(见图 3)。总体上看,实验产物的 D/O 比随温度增高而降低。这说明反应产物的有序度随温度升高而增大,因为碳质物的 D/O 比(面积比)与晶粒大小为反比例关系 (Nakamizo *et al.*, 1974; Wopenka & Pasteris, 1993)。但要指出的是,所得碳质物的 D/O 比并非随温度升高而单调地下降,在 ~500°C 出现一拐点(极小)。另外,对比“干实验”和“加水实验”的数据可知, D-峰和 O-峰位置漂移的差异不大,但温度相同的“加水实验”产物峰宽度变化似乎小于“干实验”产物峰宽度的变化。

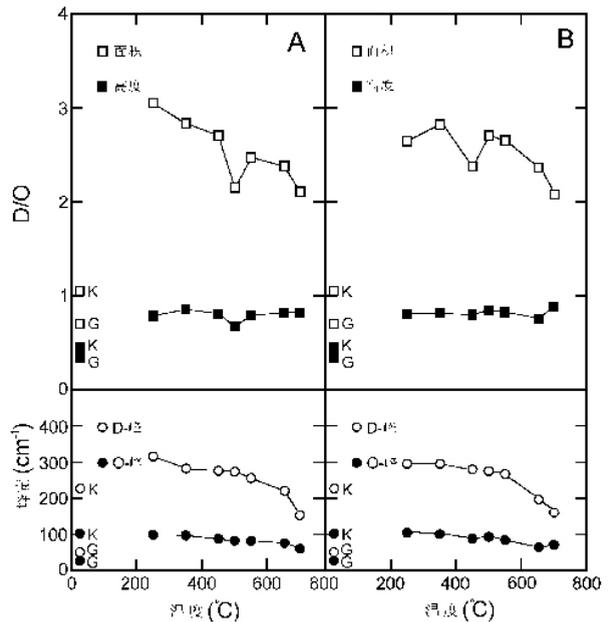


图 3 所得碳质物的峰宽度(下部)和 D/O 比(上部)与温度的关系

A“干实验”B“加水实验”；图中 K 代表干酪根, G 代表天然石墨  
Fig.3 Peak width-temperature plot (bottom) and D/O ratio-temperature (top) plot for the carbonaceous matter obtained.

碳质物二级拉曼谱的特征主要反映其三维有序程度 (Lespade *et al.*, 1984)。由图 2 可以看到,温度升高似乎有

利于实验所得碳质物二级拉曼峰的发展。温度低于 500℃ (“干实验”)或 650℃ (“加水实验”)时,所得碳质物二级拉曼谱上无可辨别的峰,温度更高时,可以用相当 S<sub>2</sub>-峰、S<sub>3</sub>-峰和 S<sub>4</sub>-峰的三个峰拟合测量的二级拉曼谱,拟合的二级拉曼谱参数列于表 2。有关天然碳质物的拉曼谱学研究中也有类似的情况。例如, Wopenka & Pasteris (1993) 曾报道,低变质级碳质物的二级拉曼谱中未见清晰可辨的峰,只在绿片岩相的碳质物中检测到二级拉曼峰。Spotl *et al.* (1998) 曾指出,天然干酪根二级拉曼谱中的 S<sub>2</sub>-峰、S<sub>3</sub>-峰和 S<sub>4</sub>-峰随着其成熟度增加逐渐地发展,但不存在 S<sub>1</sub>-峰。另外,由表 2 的数据可以看到, S<sub>3</sub>-峰和 S<sub>4</sub>-峰的宽度也随温度升高而减小。S<sub>2</sub>-峰的

宽度随温度升高而减小的事实暗示碳质物结构的有序度增加 (Jehlicka & Beny, 1999)。考虑到上述事实可以做出结论,反应后干酪根的拉曼谱学特征与温度之间关系与天然碳质物的拉曼研究结果 (Jehlicka & Beny, 1992; Wopenka & Pasteris, 1993; Wada *et al.*, 1994; Yui *et al.*, 1996; Spotl *et al.*, 1998; Jehlicka & Beny, 1999; Beyssac *et al.*, 2002a; Beyssac *et al.*, 2002b; Jehlicka *et al.*, 2003) 一致,即其有序程度对于温度的变化十分敏感。值得注意的是,从一级谱峰宽度的变化和二级谱峰出现的温度看,“加水实验”产物有序度随温度的增加比“干实验”产物低,也就是说水的存在不利于碳质物的有序化。

表 2 某些实验产物和天然石墨二级拉曼谱的拟合参数

Table 2 Fitting parameter for the second-order Raman spectra for the selected run products and natural graphite.

T °C	S1-峰		S2-峰		S3-峰		S4-峰		S <sub>2</sub> /O (面积)
	位置 (Δcm <sup>-1</sup> )	宽度* (cm <sup>-1</sup> )							
“干实验”									
500	-	-	2661	522	2936	343	3180	147	1.00
550	-	-	2710	440	2945	253	3163	153	0.68
650	-	-	2672	376	2934	266	3167	134	0.54
700	-	-	2667	366	2917	210	3161	158	0.64
“加水实验”									
500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
550	-	-	-	-	-	-	-	-	-
650	-	-	2653	349	2915	241	3164	144	0.51
700	-	-	2679	401	2929	202	3159	136	0.64
天然石墨									
25	2454	50	2707	78	2939	104	3239	25	1.36

注:\* 宽度指半高宽

### 3.3 显微富利叶变换红外谱学研究

初始干酪根和反应产物的 micro-FTIR 光谱分别表示于图 4 和图 5。检测到的吸收峰有 3300~3400 cm<sup>-1</sup> 处很宽的 OH 振动 (Rouxhet *et al.*, 1980), 3030~3050 cm<sup>-1</sup> 处的芳族 C-H 伸缩 (Christy *et al.*, 1989), ~2935 cm<sup>-1</sup> 处的脂族 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 伸缩 (Rouxhet *et al.*, 1980), 1710~1720 cm<sup>-1</sup> 处的羰基和羧基 (Rouxhet *et al.*, 1980) 或酮和醛 (Painter *et al.*, 1981) 的 C=O 伸缩, 1600 cm<sup>-1</sup> 处的峰相应结构中的芳环振动 (Painter *et al.*, 1981), ~1455 cm<sup>-1</sup> 处的脂族 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 非对称弯曲振动 (Rouxhet *et al.*, 1980), ~1270 cm<sup>-1</sup> 处的 C-O 伸缩 (Lin & Rize, 1993), 870~750 cm<sup>-1</sup> 之间的吸收峰归因于芳族 C-H 功能团的平面变形外振动 (Rouxhet *et al.*, 1980)。对比图 4 和图 5 可以看到,随着温度升高,反应产物的 micro-FTIR 谱上吸收峰逐渐变弱或消失。温度低于 350℃ 实验产物的红外谱变化比较小,而高于 650℃ 谱图与初始干酪根的谱根本不同。在所有反应产物的 micro-FTIR 谱中都是 ~1600 cm<sup>-1</sup> 峰的强度最大。上述 FTIR 谱特征随温度的

变化与 Ito *et al.* (1988) 报道的在 300~600℃ 加热处理煤的情况类似。

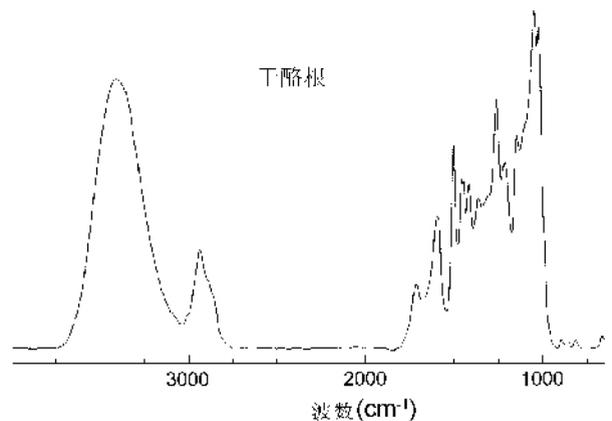


图 4 本研究所用干酪根的 micro-FTIR 谱

Fig. 4 micro-FTIR spectra for the kerogen used in this study

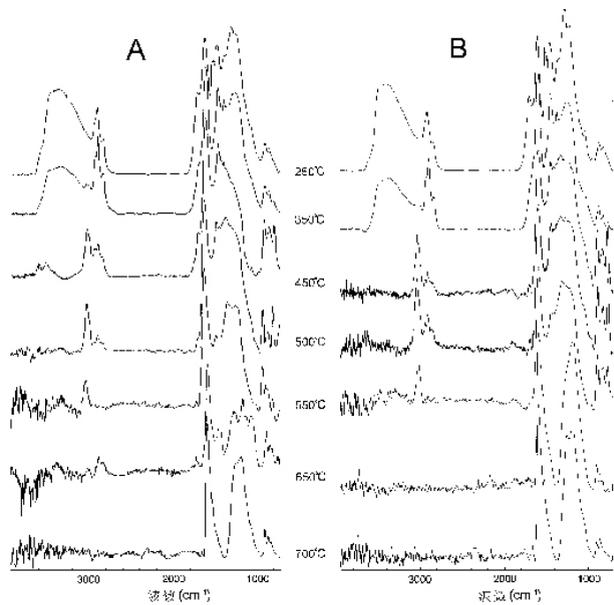


图5 实验产物的 micro-FTIR 谱

A“干实验”, B“加水实验”;未标注吸收峰强度,已进行基线校正

Fig. 5 micro-FTIR spectra of the run products

为了查明实验产物 micro-FTIR 谱学特征随温度改变的变化,计算了谱中四个 C-H 峰与 C=C 峰( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ )的强度比(见表 3)。由表 3 所列数据可知, $2930\text{ cm}^{-1}$  的脂族 C-H 峰的相对强度随温度升高而减小,高于  $500^\circ\text{C}$  时这一 C-H 峰消失; $1450\text{ cm}^{-1}$  的脂族 C-H 峰的相对强度随温度变化的规律大体上与  $2930\text{ cm}^{-1}$  峰的情况类似。 $870\text{ cm}^{-1}$  和  $3045\text{ cm}^{-1}$  的芳族 C-H 峰的相对强度随温度升高先是增大,而后减小,这转折温度在  $450^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$  之间。Rouxhet *et al.* (1979) 曾指出,随着温度增高,干酪根中的脂族 C-H 释放的结束与芳族 C-H 达到极值吻合。温度再增高时(大约在  $500^\circ\text{C}$ ),芳族 C-H 也将从结构中释放。这可能是前述实验所得碳质物拉曼谱参数在  $500^\circ\text{C}$  左右出现一拐点的原因。对于“干实验”来说,  $I_{3045}/I_{1600}$  和  $I_{870}/I_{1600}$  分别于  $450\sim 500^\circ\text{C}$  达到极大值,而“加水实验”产物的  $I_{3045}/I_{1600}$  和  $I_{870}/I_{1600}$  分别于  $500^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$  达到极大值,也就是说“加水实验”产物中脂族 C-H 释放结束的温度比“干实验”产物高,这意味着“加水实验”得到的碳质物的有序程度相对较低。综上所述可知,随着温度升高,先是碳质物结构中的脂族 C-H 释放,然后是芳族 C-H 释放,同时其碳环骨架不断发展。但值得注意的是,在温度高达  $700^\circ\text{C}$  的反应产物中仍存在含氢的功能团。

表 3 本研究所用干酪根和实验产物的某些 C-H 吸收峰与 C=C 峰( $1600\text{ cm}^{-1}$ )的强度(高度)比

Table 3 Intensity (height) ratio of selected C-H adsorption bands to C=C band at  $1600\text{ cm}^{-1}$  for the kerogen used and the run products in this study.

温度, $^\circ\text{C}$	$I_{2930}/I_{1600}$	$I_{1450}/I_{1600}$	$I_{3045}/I_{1600}$	$I_{870}/I_{1600}$
初始干酪根	0.39	0.35	0.00	0.03
“干实验”				
250	0.61	0.35	0.00	0.23
350	0.26	0.40	0.02	0.14
450	0.11	0.27	0.40	0.35
500	0.14	0.64	0.29	0.96
550	0.00	0.06	0.04	0.26
650	0.03	0.26	0.03	0.45
700	0.00	0.00	0.00	0.14
“加水实验”				
250	0.60	0.08	0.00	0.30
350	0.24	0.44	0.04	0.14
450	0.05	0.36	0.29	0.74
500	0.00	0.03	0.01	0.13
550	0.00	0.17	0.26	1.04
650	0.00	0.00	0.00	0.13
700	0.00	0.00	0.00	0.08

#### 4 研究结果的地质意义

本研究表明,温度对干酪根的结构状态确有重要影响,而且某些拉曼谱参数(D-峰宽度、D/O 峰面积比)的变化是温度的函数,但拉曼谱参数并非随温度单调地变化,D/O 比-温度图上  $\sim 500^\circ\text{C}$  处有一拐点。micro-FTIR 谱中脂族和芳族 C-H 吸收峰的相对强度在  $500^\circ\text{C}$  左右急剧发生变化。这些事实意味着碳质物的化学成分和结构状态在  $\sim 500^\circ\text{C}$  显著改变。在利用变沉积物中的碳质物拉曼谱推测变质级或变质温度时应当考虑这一情况。本实验研究仅在  $100\text{ MPa}$  压力下进行,实验时间也较短,所得碳质物与天然碳质物的拉曼谱参数随温度的变化也存在一些差异。例如,本研究中未观察到 Spoil *et al.* (1998) 提到的天然碳质物一级拉曼谱中 O-峰和 D-峰向高波数方向的漂移(随变质级增高);天然碳质物的 D/O 比(面积比)通常小于 2 (Wopenka & Pasteris, 1993; Yui *et al.*, 1996; Beyssac *et al.*, 2002a),而本研究反应产物之 D/O 峰面积比大于一般 2。由于碳质物的石墨化过程受多种因素影响,碳质物拉曼地质温度计的实验校准尚需深入探讨。不过,这一初步的研究结果为碳质物拉曼地质温度计的校准提供了有益的资料。

另外要指出的是, Zeng *et al.* (2001) 曾报道江西西华山 S-型花岗岩中存在微量碳质物,并指出沉积岩层埋入地壳深部,在高温高压下部分熔融产生花岗岩浆,原岩中的有机质逐步转化为碳质物,如果粘稠的花岗岩浆在较低的温度和相对封闭的岩浆房中和结晶,岩浆中的水和有机质分解产生的气体难以逸出,可抑制或延缓碳质物的石墨化。实验产物的

LRM 和 micro-FTIR 分析结果均表明水的存在不利于碳质物的有序化, 这为上述推测提供了实验佐证。

**致谢** LRM 分析和 micro-FTIR 分析分别由在北京大学物理系李红东博士和北京大学化学系翁诗甫教授完成, 北京大学地质系郑海飞教授对处理谱数据提供了热情的帮助, 作者谨致诚挚的谢意。本研究由国家自然科学基金(40073025)和北京大学分析测试基资助。

## References

- Beysac O, Goffe B, Chopin C, Rouzaud JN, 2002a. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contribution of Mineralogy and Petrology*, 143 : 19 – 31
- Beysac O, Rouzaud JN, Goffe B, Brunet F, Chopin C, 2002b. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20 : 859 – 871
- Beysac O, Brunet F, Petit JP, Goffe B, Rouzaud JN, 2003. Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *European Journal of Mineralogy*, 15 : 937 – 951
- Christy AA, Dahl B, Kvalheim OM, 1989. Structural features of reins, asphaltenes, and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Fuel*, 68 : 430 – 435
- Dillon RO, Woollam JA, Katkannant V, 1984. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Physical Review. B*, 29 : 3482 – 3489
- Grew ES, 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *Journal of Geology*, 82 : 50 – 73
- Itaya T, 1981. Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos*, 14 : 215 – 224
- Ito O, Hiroyuki S, Lino M, 1988. Diffuse reflectance spectra in near-i. r. region of coals: a new index for degrees of coalification and carbonization. *Fuel*, 67 : 573 – 578
- Jehlicka J, Beny C. 1992. Application of Raman microspectrometry in the study of structural-changes in Precambrian kerogens during regional metamorphism. *Organic Geochemistry*, 18 : 211 – 213
- Jehlicka J, Beny C, 1999. First and second order Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks. *Journal of Molecular Structure*, 480 – 461 : 541 – 545
- Jehlicka J, Urban O, Pokorny J, 2003. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochimica Acta, Part A*, 59 : 2431 – 2352
- Kawashima Y, Katagiri G, 1995. Fundamentals, overtone, and combinations in the Raman-spectrum of graphite. *Physical Review. B*, 52 : 10053 – 10059
- Kerrick DM, 1987. Cold-seal system. In: "Hydrothermal Techniques" (Ed. by Ulmer GC, Barnes HL), Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 293 – 332
- Lespade P, Marchand A, Couzi M, Cruège F, 1984. Characterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22 : 375 – 385
- Lin R, Ritz GP, 1993. Studying individual macerals using i. r. microspectroscopy, and implications on oil versus gas/condensate proneness and "low-rank" generation. *Organic Geochemistry*, 20 : 695 – 706
- Nakamizo M, Kammereck R, Walker PL, Jr, 1974. Laser Raman studies on carbons. *Carbon*, 12 : 259 – 267
- Painter PC, Snyder RW, Starsinic M, Coleman MM, Kuehn WK, Davis A, 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of special analysis programs. *Applied Spectroscopy*, 35 : 475 – 485
- Rouxhet PG, Villey M, Oberlia A, 1979. Infrared study of the pyrolysis products of aporopollenin and lignite. *GCA*, 43 : 1705 – 1713
- Rouxhet PG, Robin PL, Nicaise G, 1980. Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy. In: *Kerogen-Insoluble Matter from Sedimentary Rocks*, ed. by Durand, B., Editions Techniq, Paris, 163 – 190
- Spotl C, Houseknecht DW, Jaques RC. 1998. Kerogen maturation and incipient graphitization of hydrocarbon source rocks in the Arkoma Basin, Oklahoma and Arkansas: a combined petrographic and Raman spectrometric study. *Organic Geochemistry*, 28 : 535 – 542
- Tuinstra F, Koenig JL, 1970. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53 : 1126 – 1130
- Wada H, Tomita T, Matsuura K, Inchi K, Ito M, Morikiyo T, 1994. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan. *Contribution of Mineralogy and Petrology*, 118 : 217 – 228
- Wopenka B, Pasteris JP. 1993. Structural characterization of kerogen to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogists*, 78 : 533 – 557
- Yui T F, Huang E, Xu J, 1996. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 14 : 115 – 124
- Zeng Y, Zhu Y, Liu J. 2001. Carbonaceous materials in S-type Xihuashan granite. *Geochemical Journal*, 35 : 145 – 153