

TOF-SIMS 在源岩单组分研究中的应用

李荣西¹, 梁汉东²

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

摘要: 应用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)对源岩单组分进行原位微分析, 结果表明有机组分(1)二次离子峰集中分布在低质量数一端;(2)无机离子峰强度普遍高于有机离子峰;(3)同类型相邻的有机离子峰之间相差一定单位的质量(14, 即 CH₂);(4)不同有机组分峰强度最大的有机离子相同, 但它们峰的相对强度差异非常明显, 借助有机离子峰的相对强度可以反映有机组分的化学结构及其生烃性特征。

关键词: 烃源岩; 单组分; TOF-SIMS

中图分类号: P585; P578.98 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2001)02-0421-03

飞行时间二次离子质谱(Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy 简称 TOF-SIMS)是一种高灵敏度、高分辨率原位微分析技术, 它通过分析一次离子束轰击样品表面时溅射出来的二次离子质谱实现对样品微区成分和结构特征分析。二次离子用于材料科学领域中单质或化合物(包括有机物、无机物)分析已经有 30 多年的历史了, 并取得了大量成果^[1], 但其在地质领域的研究应用较少, 目前仍然处于实验研究阶段, 近年来被用于煤岩微观结构和成分特征方面的研究^[2,3], 也用来分析矿物流体包裹体的化学成分^[4]。本文应用 TOF-SIMS 对源岩单组分进行原位微分析, 以对其化学结构和生烃性进行研究。

1 实验

用于实验的煤岩样品为一石炭系煤岩, 生烃热模拟实验研究表明其具有较大的生气潜力和一定的生油能力, 主要生烃组分为荧光镜质体和树脂体、角质体等壳质组^[5]。为了防止样品有机污染, 在制样时没有采用常规的煤岩光片制做方法, 而是将煤样经手工破碎过筛(120 目)后, 用无机硅酸盐做粘结剂制成 1 cm×2 cm×0.3 cm 块样, 自然风干后抛

光。在 Letz-MPV-II 荧光显微镜下选择出要分析的荧光镜质体、树脂体、角质体(厚壁角质体)和惰性组, 用钢针做标记, 放入 TOF-SIMS 样品室进行分析。实验仪器为美国 PHI EVAS 物理电子公司制造的高性能 TOF-SIMS (2000)型仪器。实验时仪器工作条件如下: 离子源为镓(Ga)源, 一次束电压为 5 keV, 离子束电流 60 pA, 离子采集时间 5 min, 质量精度 $\pm 2 \times 10^{-3} u$, 样品台工作电压为 3 keV, 束斑直径 60 μm , 样品室真空度 $133.322 \times 10^{-8} Pa$, 采集离子类型为正离子。

2 实验结果与分析

(1)有机组分 TOF-SIMS 质谱图特征: 烃源岩有机组分是一种很不均匀的有机组分与无机质共存、具复杂结构的混合物, 其二次离子构成也复杂多样。图 1 为角质体低分辨率和高分辨率(质/荷比 $m/z < 30$ 部分)TOF-SIMS 质谱图。由于篇幅有限, 其他组分 TOF-SIMS 质谱图在此略去。根据本次实验结果并结合以前大量研究成果综合分析表明有机组分 TOF-SIMS 质谱图主要特征是: ① 二次离子峰主要集中在低质量数一端, m/z 小于 100 的二次离子峰多而且强, 而 m/z 大于 100 的二次离子峰少而且弱(图 1a)。② 所有组分都有 K⁺, Na⁺, Ca⁺, Mg⁺ 等常量元素离子峰(表 1), 而且它

收稿日期: 2001-01-18

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(1999 10)

作者简介: 李荣西(1966—), 男, 博士后, 油气地质与勘探专业。

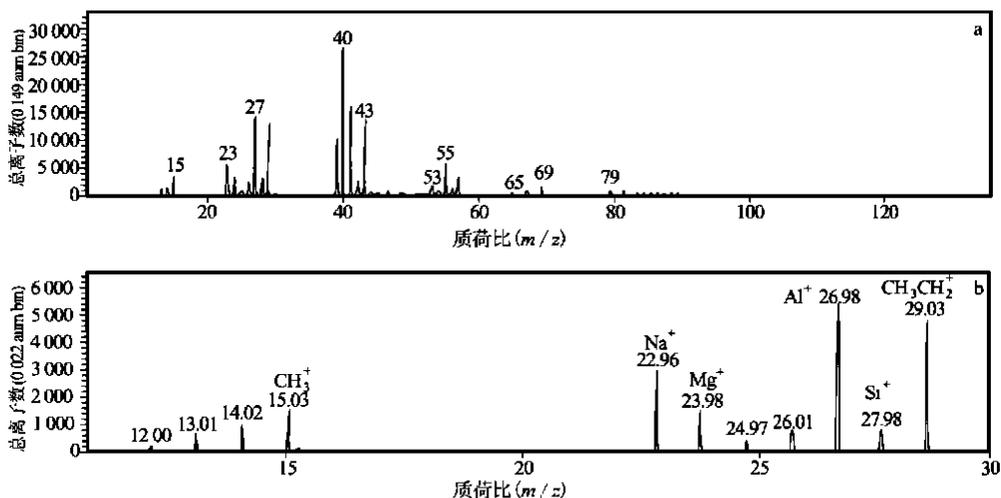


图1 角质体 TOF-SIMS 质谱图

Fig. 1 Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy (TOF-SIMS) of cutinite

a—低分辨率; b—高分辨率

表1 有机组分 TOF-SIMS 二次离子特征

Table 1 Characteristics of secondary ions of TOF-SIMS of macerals

有机组分	主要无机离子	有机离子			
		峰强特征	脂肪烃离子	含氧有机离子	芳烃离子
树脂体	Ca ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	相对强度	很强	较弱	很弱
	Mg ⁺ , Al ⁺ , Li ⁺	最强峰离子	C ₂ H ₅ ⁺ (29)	C ₃ H ₅ O ⁺ (57)	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺ (91)
角质体	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺	相对强度	很强	弱	很弱
	Al ⁺ , Si ⁺	最强峰离子	C ₂ H ₅ ⁺ (29)	C ₃ H ₅ O ⁺ (57)	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺ (91)
荧光镜质体	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺	相对强度	很强	很强	很弱
	Ca ⁺ , Al ⁺ , Si ⁺	最强峰离子	C ₂ H ₅ ⁺ (29)	C ₃ H ₅ O ⁺ (57)	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺ (91)
惰性体	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺	相对强度	弱	强	较强
	Ca ⁺ , Al ⁺ , Si ⁺	最强峰离子	C ₂ H ₅ ⁺ (29)	C ₃ H ₅ O ⁺ (57)	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺ (91)

们的峰强一般都高于有机离子峰(图 1b)。③ 同类型的有机离子峰分布具有非常明显的规律性, 它们相邻二次离子峰之间间隔一定单位的质量(即 14, CH₂)。④ 每种类型的二次离子均有一强度最大的峰, 不同类型有机组分峰强度最大的有机离子完全相同, 如在烷基烃类离子峰中, 各组分强度最大峰都是 29(C₂H₅) (图 1b), 芳香烃类离子强度最大峰位在 91(C₆H₅CH₂), 含氧有机结构离子强度最大峰位在 57(C₃H₅O) (表 1)。⑤ 不同有机组分 TOF-SIMS 质谱特征最大差别是它们二次离子峰相对强度差异非常明显, 这种差异集中反映了它们的化学成分和结构特征的不同。

(2) 有机组分化学结构特征分析: 由于有机组分 TOF-SIMS 最大特征就是它们峰强差异特别明显, 因此可以用二次离子峰的强度来表征不同有机组分的化学结构特征。为了便于分析, 同时排除其他因素的影响, 根据有机组分 TOF-SIMS 峰强特征, 选用 I_{al} , I_o 和 I_{ar} 三个参数来描述有机组分 TOF-SIMS 质

谱特征。其中 $I_{al} = A/X \times 100\%$, $I_o = B/X \times 100\%$, $I_{ar} = C/X \times 100\%$, 式中 A , B , C 分别为脂肪烃、含氧有机结构和芳香烃结构二次离子峰的最大强度, X 为三个最大峰强度之和(见表 2)。参数 I_{al} , I_o 和 I_{ar} 值的大小分别反映了有机组分脂肪烃、含氧有机结构和芳香烃结构二次离子峰的相对强度。由于 TOF-SIMS 质谱图二次离子峰的强度就是二次离子丰度的反映, 因此, I_{al} , I_o 和 I_{ar} 值的大小实质上分别反映了有机组分脂肪烃、含氧有机结构和芳香

表2 有机组分 TOF-SIMS 最大强度峰及有关参数

Table 2 Parameters and peaks with maximum intensity of TOF-SIMS of macerals

参数	最大强度峰	离子类型	最大强度/(0.022 aum bin)			
			荧光镜质体	树脂体	角质体	惰性体
A	29(C ₂ H ₅ ⁺)	脂肪烃类	4 100	4 000	13 000	2 700
B	57(C ₃ H ₅ O ⁺)	含氧有机结构	5 600	2 800	4 000	3 800
C	91(C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺)	芳香烃类	220	100	100	2 500
X	最大峰强度之和		9 920	6 900	17 100	9 000
I_{al}	脂肪烃类最大峰相对强度/%		42	58	76	30
I_o	含氧有机结构最大峰相对强度/%		56	41	23	42
I_{ar}	芳香烃类最大峰相对强度/%		2	1	1	28

烃结构的相对含量。有机组分中脂肪烃和含氧有机结构的含量分别被认为反映了它们的生油和生气潜力, 芳香烃结构无任何油气潜力^[6], 因此, I_{al} 和 I_o 值的大小也就是有机组分的油气潜力的反映, 其与红外光谱和核磁共振技术中用脂肪烃结构、含氧有机结构和芳香烃结构的吸收峰相对强弱反映有机组分油气潜力的原理类似^[6]。

表2为本次实验得到的有机组分 TOF-SIMS 最大强度峰及有关参数, 从中可以看出, 参数 I_{al} 从角质体、树脂体、荧光镜质体到惰性体依次减小, 而荧光镜质体 I_o 最大, 惰性体的 I_{ar} 最大。结合前面分析表明, 角质体化学结构中脂肪烃含量最高, 树脂体和荧光镜质体次之, 惰性体中脂肪烃含量最低。含氧有机结构在荧光镜质体中含量最高, 其次依次为树脂体和惰性体, 芳香烃含量在惰性体中含量最高, 而在角质体和树脂体中含量最低。从生烃角度分析, 角质体和树脂体为好的生油组分, 而荧光镜质体为

好的生气组分, 惰性体无生烃潜力。

参考文献:

- [1] 季同鼎, 林卓然, 王理. 二次离子质谱与离子探针[M]. 北京: 科学出版社, 1978
- [2] MARTIN R R. SIMS imaging in the study of coal faces[J]. *Fuel*, 1986, 65: 1024-1028.
- [3] HOU X Q, REN D Y, MAO H L. Application of imaging TOF-SIMS to the study of some coal macerals[J]. *Int J of Coal Geology*, 1995, 27: 23-32
- [4] DIAMOND L M, MARSHALL D D, JACKMAN J A. Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by SIMS: Applications to cation of fluid inclusions in an Archaean mesothermal gold-quartz vein[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 534: 545-552.
- [5] 李荣西, 金奎励. 煤源岩油气生成与排驱加水热模拟实验[J]. 沉积学报, 1998, 16(1): 98-102.
- [6] 秦匡宗, 郭绍辉, 黄第潘, 等. 用¹³C-NMR 波谱技术研究煤源岩显微组分的化学结构与成烃潜力[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1995, 19(4): 87-94.

APPLICATION OF TOF-SIMS TO STUDIES ON INDIVIDUAL MACERAL OF THE SOURCE ROCKS

LI Rong-xi¹, LIANG Han-dong²

(1. Open Lab of Ore Deposits, Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Individual maceral of the source rocks has been analyzed by using Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). The results show that (1) the secondary ions of the macerals mostly gathered at the side of lower mass ($m/z < 100$); (2) the intensity of inorganic ions is generally higher than that of organic ions; (3) there is a certain mass (14, CH₂) difference between the two neighbor organic ions of the same type and (4) the organic ions with maximum intensity of different macerals is alike. But the ion intensity of different macerals varies greatly, which reflects the chemical properties of the macerals and the character of the maceral chemistry and their hydrocarbon potential.

Key words: source rock; maceral; TOF-SIMS