

矿物中单个有机包裹体测试与 TOF-SIMS 技术的应用^{*}

李荣西^{1,2} 周生斌³

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 贵阳 550002)

2. (长安大学地球科学系 西安 710054)

3. (吐哈石油勘探开发研究院试验中心 哈密 839009)

提 要 有机包裹体是一种富含有机质的矿物流体包裹体。单个有机包裹体在研究成岩成矿作用和油气成藏历史过程方面具有重要的实用价值。目前常用于单个有机包裹体分析的技术有荧光光谱、显微傅立叶红外光谱、激光拉曼光谱和二次离子质谱(SIMS)等。本文对这些方法的应用现状和存在的问题进行了客观的分析,同时还介绍了一种可用于单个有机包裹体分析的新技术——飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS),对其分析原理、方法和应用前景等进行了讨论。

键 词 有机包裹体 分析测试 飞行时间二次离子质谱

有机包裹体是生物有机质参与成岩成矿作用的标志和记录,也是油气形成、运移和聚集成藏历史过程的记录。它广泛分布于某些金属矿床和含油气盆地中,通过对保存在岩石矿物中代表着不同成岩成矿(包括油气)阶段的单个有机包裹体的系统研究,在理论上可以揭示成矿物质来源、金属元素活化、迁移、沉积成矿过程和机理,探讨生物体、有机质和金属元素之间的相互作用与相互关系,同时也可以了解到油气成因、来源、运移时间和方向、聚集趋势和成藏过程等,从而在生产上可以直接为地质找矿和油气勘探服务。因此研究有机包裹体,不但具有重要的科学意义和学术价值,而且具有重大的经济意义,愈来愈受到国内外研究人员的关注,特别是在油气勘探和油气藏精细描述方面有着十分广阔的应用前景^[1~7]。

1 有机包裹体分析特点

有机包裹体是一种富含有机质的矿物流体包裹体,与一般矿物流体包裹体相比较,其成分更复杂,分析方法多但难度大。除了一般地用显微镜在透射白光下对其形态、大小、颜色、相态、气/液

比、分布、产状及其与成岩作用关系观察研究和温度、压力、盐度(其中有盐水成分时)测量外,人们关心的是对其内有机质成分(特别是生物标志化合物)的分析。长期以来,人们主要应用热爆法、压碎法等打开包裹体,用GC/MS对其有机质成分和结构进行分析。但是用这种方法得到的结果实质上是样品中群体包裹体(不同期次、不同成因)的成分总和,而不能针对某一单个有机包裹体的成分进行分析,而这正是目前人们最迫切需要解决的问题。

2 单个有机包裹体分析现状与存在的问题

目前国内外主要用于单个有机包裹体成分分析的方法有显微荧光光谱、显微傅立叶变换红外光谱(Micro-FT-IR)、显微激光拉曼分子微探针技术(LRM)、激光显微热解-色谱/质谱联测技术(LMPY-GC/MS)和二次离子质谱(SIMS)等,这些方法分别从不同角度可以获得有机包裹体成分特征,但是就目前应用现状看,均不同程度地存在一些问题,远不能满足人们目前对有机包裹体研究的需要。

2.1 荧光光谱分析方法

这是目前最常用的一种方法,可以测量最小为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的单个有机包裹体,它是通过在荧光

显微镜下观察有机包裹体荧光颜色、测量其荧光强度、荧光光谱及光谱参数(Q 值、 λ_{\max} 值等), 来对包裹体中有机质成分及有机质热演化程度进行间接地分析^[8-10]。一般来说, 随着有机包裹体内重烃成分含量增高, 荧光颜色逐渐由黄色变为褐黄色、褐红色, 即“红移”, 荧光光谱参数红/绿商 Q 值、 λ_{\max} 值等增大。相反, 随着有机包裹体内轻烃成分增加, 荧光颜色逐渐偏蓝色, 即所谓的“蓝移”, 荧光光谱参数红/绿商 Q 值、 λ_{\max} 值等变小。

从上面分析可以看出, 荧光光谱分析仅是一种定性的分析, 其仅能反映有机包裹体中轻烃与重烃的相对含量, 而不能得到有机质的具体成分和化学结构。其次在以下两种情况下, 该方法就失去作用: ① 不发荧光或荧光很弱的有机包裹体, 如一些气态烃包裹体; ② 有机包裹体寄主矿物本身具有荧光效应时(如碳酸盐岩中的一些重结晶的方解石、白云石等)或与有机包裹体寄主矿物共生的其他矿物等荧光较强时(如油侵的储层砂岩中填隙物吸附的烃类物质常具有强的荧光性), 会掩盖有机包裹体本身的荧光性质。

2.2 显微傅立叶变换红外光谱(Micro-FT-IR)

该技术是通过有机包裹体中有机质官能团对红外光产生的特征吸收峰来检测有机质成分结构。其制样简单、快速, 而且借助于计算机, 应用光谱分谱技术和曲线拟合方法, 可以对脂肪烃碳链长短(即碳原子数)进行定量计算, 从而可以得到脂肪烃的化学结构, 并可用于对油气运移的研究, 该技术在目前比较受欢迎^[8, 9, 11, 12]。

但该方法的不足之处是: ① 由于其分析包裹体时用的是透射光谱分析技术, 得到的有机包裹体红外光谱中不但包含了包裹体本身化学成分, 而且还有红外光穿过的矿物和空气成分(CO_2 、 H_2O)的吸收峰, 其间常发生重叠, 使包裹体中大部分有机质结构无法识别, 虽然在分析时常减去背景介质的吸收光谱, 但实际工作表明, 背景的影响难以完全消除^[8, 11]。② 有机包裹体不能太小, 否则会出现许多干涉条纹(Interference fringes), 一般情况下, 其直径应在 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 以上。③ 对含盐水的有机包裹体, 如果有有机质相对含量太低, 红外光谱图上水的吸收峰为一个高峰, 有机质吸收峰一般被“压”的很低而难显现出来。

2.3 显微激光拉曼分子微探针(LRM)技术

激光拉曼光谱和红外光谱一样, 均以分子基

团的振动理论为原理。但是激光拉曼分析是一种散射(Scattering)光谱分析技术, 与红外光谱相比, 其不受周围介质(包括矿物)的影响, 而且经过光谱峰参数计算, 可以获得有机包裹体中某些成分的相对百分含量, 甚至还可以分析单个包裹体中的同位素^[13], 其束斑能聚焦在 $1 \mu\text{m}^2$ 的面积上, 可以同时分析一个包裹体内各相态的成分, 因此该方法是目前国内外分析有机包裹体最常用的方法^[13]。

激光拉曼分析方法不足之处是: ① 焦后的激光束会加热样品, 这样会使有机质因热解而破坏了其原始结构; ② 如果有机包裹体荧光太强, 超过拉曼光谱信号时, 会掩盖拉曼光谱, 或使之失真; ③ 目前激光拉曼仅能分析到碳数为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的有机质, 即气态烃或部分轻烃, C_6 以上有机质还不能检测出。

2.4 激光显微热解-色谱/质谱联测技术(LMPY-GC/MS)

这也是一种原位(in-situ)微分析技术, 原理是将样品放置在一特制的充满氮气的样品室里, 用光学显微镜选择好要分析的目标, 用聚焦后的激光束(束斑约 $2 \sim 5 \mu\text{m}$)通过同轴光学显微镜与放在充满氮气的样品室里的有机包裹体相互作用, 将包裹体打开, 其内有机质在内压作用下泄露出来, 经色谱/质谱(GC/MS)分析, 从而可以得到有机包裹体内的成分特征。金奎励等曾研制了一台 LMPY-GC/MS 装置, 用其分析得到了石英砂岩中油气包裹体的 GC/MS 总离子谱图^[14]。该技术是一种相对简单、经济、快速的方法, 可以对单个有机包裹体的成分进行分析。但是, 由于该技术是用激光束直接作用于有机包裹体, 高能量的激光束会加热包裹体, 从而难免会使包裹体内的有机质因热裂解而发生变化。

2.5 二次离子质谱仪(SIMS)

二次离子质谱仪(Secondary Ion Mass Spectrometer 简称 SIMS)主要用于样品表面分析, 但其还有一个重要功能, 即深度剖析之功能, 可以从表面向内一层一层分析, 从而可以对样品内部成分进行分析, 依其这一功能, 可以对单个包裹体成分进行分析^[15]。SIMS 是一种原位微分析技术, 其分析的微区最小达 $0.2 \mu\text{m}$, 因此, 在单个包裹体成分分析方面有着广阔的前景。

SIMS 技术长期以来主要用于材料科学研究中^[16], 目前在地学领域研究应用方面虽然不断有新成果问世, 但总体上来说仍处于开发阶段, 而且

主要应用于煤岩学和有机岩岩石学研究方面^[17, 18], 如金奎励等^[19]曾用 SIMS 技术分析过烃源岩中镜质体、丝质体和沥青等有机组分的成分结构特征。结果表明在二次离子质谱图上, 有机组分二次离子峰主要集中在低质量数一端(m/z 小于 200), 在这一区域内二次离子峰多而强, 而在高质量数一端(m/z 大于 200)二次离子峰少而弱, 认为这是由于受高能量的一次离子作用, 有机组分中有机化合物裂解成小质量单元, 以至高质量有机结构单元相对较少, 强度也较弱, 其符合质谱断裂规律。经具体对有机组分二次离子质谱图解析, 发现用 SIMS 技术获得的信息非常丰富, 不但包括了无机和有机成分特征, 而且能够反映出同位素的组成特征, 并且能进一步区分出有机碎片离子的结构特征, 可以识别出饱和烃、芳烃以及含氧官能团的碎片离子, 这正符合目前人们对有机包裹体成分分析之所需。国外 Nambu 等曾用 SIMS 技术分析过人工合成包裹体中的 11 种元素 (Li、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn)^[20], Diamond 等^[15]曾用 SIMS 分析过天然盐水包裹体中的 Na、K、Ca 等成分, 并进行了半定量研究。他们的工作为 SIMS 技术在矿物流体包裹体分析方面做了很好的尝试, 但是到目前为止, 还未有用 SIMS 技术对单个有机包裹体有机质成分分析的报道。

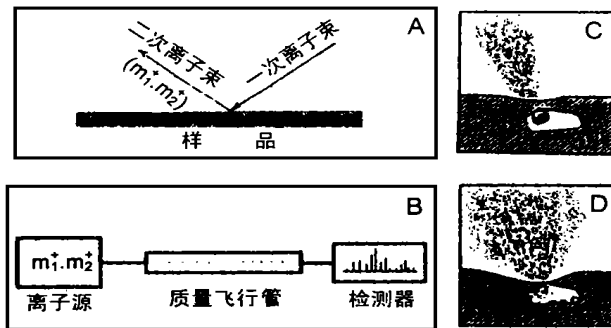


图 1 飞行时间二次离子质谱仪 (TOF-SIMS) 分析单个有机包裹体原理示意图

Fig. 1. Sketch showing the principle of TOF-SIMS analysis of individual organic inclusions.

3 飞行时间二次离子质谱仪 (TOF-SIMS)

飞行时间二次离子质谱仪 (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometer 简称 TOF-SIMS) 是一种微束微区原位分析新技术, 其主要

应用于材料科学领域, 近年来也逐渐被应用于地质科学研究中^[21]。和 SIMS 类似, TOF-SIMS 除了具有表面分析之外, 亦有深度剖析之功能。其原理是利用几 keV 能量并经聚焦的一次离子束, 在矿物表面微区 (最小为 $0.2 \mu\text{m}$) 进行轰击, 矿物表面因溅射产生二次离子 (图 1A)。这样长时间稳定轰击, 结果会使矿物表面受剥蚀 (Erosion) 而逐渐形成一个深坑 (deep crater) (图 1C)。据实验资料, 其剥蚀速度可达 $10 \sim 20 \mu\text{m}/\text{min}$, 剥蚀坑深度可达 $150 \mu\text{m}$ ^[15], 这样最终会将包裹体打开, 其内流体即可扩散在高真空 (真空度为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ Torr, 1 Torr = 133.322 4Pa) 样品室中 (图 1D), 在一次离子作用下变成二次离子, 后经质谱分析检测, 即可得到包裹体内的化学成分和结构。

用 TOF-SIMS 分析单个有机包裹体的特色在于矿物经一次离子束轰击后产生的二次离子不是直接被质谱检测, 而是通过一质量飞行管 (飞行管) 后, 离子按质量大小, 依时间顺序先后到达检测器被检测 (图 1B)。由于二次离子在飞行管中飞行时间 (t) 与其质量 (m) 之间存在如下关系: $t^2 = K \cdot m/z$, 即: $m \propto t^2$, 这也就是说, 二次离子的质量与时间平方成正比。依据这一关系式, 一组二次离子经一定长度的质量飞行管 (1m, 直线型) 后, 质量大的离子所需飞行时间长, 后到达检测器被检测, 而质量小的离子所需飞行时间短, 先到达检测器被检测。因此可以按时间对离子进行检测, 按 $m \propto t^2$ 关系式, 时间长短变化是无限的, 从理论上讲, 其分析质量范围极广。

TOF-SIMS 是一种微区 (最小达 $0.2 \mu\text{m}$) 原位分析技术, 采用全质量扫描、单离子检测, 因此可以同时对所有质量数 (m) 的无机、有机离子和同位素进行分析, 而且其分辨率很高 (如在 $m/z = 56$ 处, 可以分辨出 ^{56}Fe 、 C_4H_8^+ 、 SiCO^+ 等离子或碎片离子), 因此, 在分析单个有机包裹体有机成分和结构方面有着极大的优势。作者曾用该方法来做深度剖析, 成功地分析了碳酸盐岩方解石中两个有机包裹体成分, 将得到的结果与此前用红外、荧光和拉曼等分析结果相比较, 发现其不但分辨率高, 而且信息量大, 质谱图 (高分辨) 不但包括许多种有机离子 (脂肪烃、芳香烃、含氧官能团等), 而且包括无机离子及同位素^①。显示出了其它仪器无法与之比拟的优势。但是, 由于受时间、经费

① 李荣西, 金奎励, 梁汉东, 用飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 分析单个有机包裹体化学成分, 中国科学 (D), 待刊

等条件所限, 目前还存在以下几个问题很值得继续研究。

(1) 样品定位问题: 由于 TOF-SIMS 是在反射光下分析, 而矿物包裹体只有在透射光下才能看到。虽然可以先在偏光显微镜下定位, 再用色笔标记, 但其仍然有误差, 而且不方便。

(2) 样品导电性问题: 有机包裹体的寄主矿物常是石英、长石、方解石等非金属矿物, 它们一般导电性差, 致使得到的 TOF-SIMS 质谱图信号弱, 噪音大, 不利于高分辨质谱图解释。

(3) 高分辨率质谱图解析: 由于 TOF-SIMS 灵敏度和分辨率很高, 其高分辨率质谱图上几乎每个质量数都有峰出现, 对每个峰所代表的离子类型及特征需要详细分析。特别对因实验环境因素而产生的一些峰强弱、重现性差的峰需要认真研究, 去伪存真。

4 结 语

从前面对目前国内外单个有机包裹体测试技术分析可以看出, 虽然现在用于分析单个有机包裹体成分的方法较多, 而且各有特色, 但由于受各种条件所限, 实际上所有这些方法目前还不能真正地单个有机包裹体中的有机质成分和结构(特别是生物标志化合物)进行分析。由于受仪器本身性能所限, 它们仅能对有机包裹体中部分有机质成分进行间接的分析, 而且均不同程度地存在一些难以克服的问题, 这需要研究人员在应用时要具体分析, 根据实验目的, 选择适合的测试方法。TOF-SIMS 是一项新的分析测试技术, 在矿物单个有机包裹体分析中具有广阔的应用前景, 目前存在的一些问题有望通过继续研究能够解决。

参 考 文 献

- 1 李本超, 贾蓉芬. 流体包裹体的有机成分及其应用. 地质地球化学, 1988, 3(3): 39~44
- 2 施继锡, 李本超, 傅家谟. 有机包裹体及其与油气的关系. 中国科学(B 辑), 1987, 3(3): 318~325
- 3 Burruss R C. Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. *Mineralogical Association of Canada*, 1981, 6: 138~156
- 4 Pironon J. Organic inclusion in salt. Part I: Solid and liquid organic matter carbon dioxide and nitrogen species in fluid inclusion from the Bresse basin (France). *Org. Geochem.*, 1995, 23(5): 391~402
- 5 Pironon J. Organic inclusion in salt. Part II: oil gas and ammonium inclusions from the Gabon margin. *Org. Geochem.*, 1995, 23(8): 739~750
- 6 Newell K D, Burgess R C and Palaces J G. Thermal Maturation and organic richness of potential petroleum source rocks in proterozoic Rice formation, North American Mid-Continent rift system, Northeastern Kansas. *AAPG Bull.*, 1993, 77(11): 1922~1941
- 7 施继锡, 余孝颖. 碳酸岩盐中包裹体有机质特征与非常规油气评价. 矿物学报, 1996, 16(2): 103~108
- 8 李荣西, 金奎勋, 廖永胜. 有机包裹体显微傅立叶红外光谱和荧光光谱测定及其意义. 地球化学, 1998, 27(3): 244~250
- 9 余孝颖, 施继锡. 红外、紫外及荧光光谱分析在有机包裹体研究中的应用. 矿物学报, 1996, 16(2): 103~108
- 10 Burruss R C. Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. *SEPM*, 1991, 25: 1~7
- 11 Pironon J and Baress O. Semi-quantitative FT. IR microanalysis limits; Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 509~518
- 12 赫英, 朱兴国, 徐培仓. 胜利油田火山岩单个包裹体碳同位素. 地质科学, 1998, 33(3): 380~383
- 13 Wopenka B, Pasternis J D and Freeman J. Analysis of individual fluid inclusions by FT. IR and Raman microspectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 519~533
- 14 金奎勋. 当代煤及有机岩研究新技术. 北京: 地质出版社, 1997.
- 15 Diamond L W, M ashall D D and Jackman J A. Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by SIMS: Application to cation ratios of fluid inclusions in an Archaean mesothermal gold-quartz vein. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 545~552
- 16 季桐鼎, 林卓然, 王理. 二次离子质谱与离子探针. 北京: 科学出版社, 1989.
- 17 McIntyre N S. Studies of elemental distribution with discrete coal maceral-Use of SIMS and XPS. *Fuel*, 1985, 4: 1705~1712
- 18 Martin R R. SIMS imaging in the study of coal surfaces. *Fuel*, 1986, 65: 1024~1028
- 19 金奎勋, 刘大锰, 涂建琪, 等. 有机岩石学研究. 北京: 地震出版社, 1997.
- 20 Nambu M and Sato T. The analysis of fluid inclusions in the microgram range with an ion microanalyzer. *Bull. Mineral*, 1981, 104: 827~833

ANALYTICAL TECHNIQUES FOR INDIVIDUAL ORGANIC INCLUSIONS AND THE APPLICATION OF TOF-SIMS

Li Rongxi^{1,2} Zhou Shengbin³

1. (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

2. (Department of Sources, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054)

3. (Analysis Center, Tuha Petroleum Exploration & Development Research Institute, Hami 839009)

Abstract: Organic inclusions are a kind of mineral fluid inclusions, which mainly contain organic matter. Individual organic inclusions have a valuable application in investigating the process and history of ore and oil/gas formation and accumulation. Many techniques including fluorescence spectrometry, Micro-FT-IR, LRM and SIMS now have been widely used to analyze individual organic inclusions, but problems still remain with samples and techniques themselves. A new microanalysis technique, Time-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) is recommended in the paper, which is one of the most prospective techniques for analyzing individual organic inclusions contained in minerals.

Key words: organic inclusion; analytical technique; TOF-SIMS