

无定形体的离子探针研究

李树枝

金奎励

(中国地质矿产信息研究院)

(中国矿业大学北京研究生部)

作者首次应用离子探针对于酪根中菌解无定形体和镜质无定形体进行了研究, 认为 CH/C 和 CH_3/C 可以作为衡量无定形体产烃能力的参考指标。

关键词 无定形体 离子探针 干酪根

一、无定形体分类

目前, 国际上对于干酪根中无一定形态和结构的有机质——无定形体的认识, 尚不统一。作者通过对东海、西藏、中原油田、茂名、伊兰等地一些干酪根样品的观察, 参考一些专家的分类, 根据无定形体有无荧光, 将它们划分为荧光无定形体和无荧光无定形体二类, 又根据成因和光学性质的不同, 把它们划为藻质无定形体、菌解无定形体、镜质无定形体和惰质无定形体四类。分类结果见表 1。

表 1 无定形组的分类

无 定 形 组		特 征 描 述
荧光无定形体	藻质无定形体	为藻类体的分解产物, 边缘轮廓不清, 多为棉絮状。透光下呈桔黄色, 有亮黄色荧光。一般数量较少, 生油潜力大。
	菌解无定形体	动物有机体和高等植物类脂部分等菌解生成。边缘轮廓不清, 常呈絮状。透光下呈褐黄到褐色。荧光黄—黄褐色。生油潜力较大。
	镜质无定形体	生源和成因与镜质组相似。透光下半透明, 褐红色。表面结物较均匀, 大都无荧光, 但少量镜质无定形体发褐色荧光。以产气为主。
无荧光无定形体	惰质无定形体	成因与惰性组相似。透光下不透明, 黑色。无荧光。基本无产烃能力。

二、离子探针研究的基本原理

目前, 无定形体的研究方法主要有两种, 一是有机岩石学法 (即光学法, 主要为透光和荧光法), 另一种是有机地化法。考虑到无定形体不可溶, 颗粒较小, 与共生组分较难分离, 本文作者首次将微区分析技术中的新成就——离子探针引入无定形体的研究, 试图解决有机岩石学法和有机地化法不能解决的一些问题。

离子探针即离子微探针质量分析器, 简称 IMMA, 也称为二次离子质谱 (SIMS), 可用于

微区成分分析,是固体材料微分析技术中的新成就。此种仪器的分辨率强,灵敏度高,可测由氢到铀的全部元素,可分析化合物的组分及结构等。在无须对无定形体进行分离,也不破坏其原始化学结构的情况下,即可测试颗粒较小的无定形体。

无论哪种类型的离子探针,其基本组件都是:产生和聚焦一次离子束的离子枪,样品室,二次离子质量分析器,检测显示系统及数据处理装置。

具有一定能量的一次束经聚焦后,轰击待测样品,由于一次束与样品中的原子发生弹性和非弹性碰撞,被测有机物发生键的断裂。由于键的断裂位置不同,断裂次数不同,可产生不同大小的粒子,包括分子离子,同位素离子,重排离子,多电荷离子,碎片离子,亚稳离子等。这些离子的相对丰度与样品分子结构有着极为密切的关系,高丰度的碎片峰代表分子中易于裂解的部分。如果有几个主要碎片峰代表分子的不同组成部分,则据此可推断被测物质的化学组成和结构。以上即为离子探针实验的基本原理。

本试验所用仪器为直接成像质量分析器,是法国 CaMeCa 公司生产的第一代产品,型号为 IMS-300。

三、样 品

由于条件所限,本实验只选择了能代表三种类型干酪根的 M-1、EL-1、EL-10 共 3 个样品(表 2)及其热模拟系列样品(表 3),测试对象为其中的无定形体。

表 2 干酪根样品基本特征

样品编号		M-1	EL-1	EL-10
产 地		茂 名	伊 兰	伊 兰
岩 性		油页岩	油页岩	炭质泥岩
时 代		N	E	E
镜质组反射率(%)		0.33	0.42	0.43
显 微 组 分		I _A (95%)	II _A (85%)	V (80%)
		V (5%)	E (10%)	E (10%)
			V (5%)	III _A (10%)
元素分析	C (%)	74.48	56.86	73.65
	H (%)	9.17	6.07	6.71
	O (%)	8.07	7.15	12.46

第一类无定形体,简称 I_A。主要由浮游生物和高等植物的类脂部分等在强还原环境下菌解生成。生油潜力大,最佳生油期反射率在 0.75% 左右。为菌解无定形体。

第二类无定形体,简称 II_A。生物来源与 I_A 相似,在较弱的还原环境下菌解形成,生油潜力较 I_A 小,最佳生油期反射率在 0.90% 左右。据成因和形态、结构、光学特征,仍属菌解无定形体。

第三类无定形体,简称 III_A。由高等植物的木质素、纤维素组织在弱氧化—还原环境中经强烈凝胶化作用形成,为镜质无定形体。以产气为主,反射率达 1.0% 时开始大量产气。

样品的制备用 502 胶将粉末状干酪根样胶结起来,制成圆柱体。抛光后,表面镀一层导

电膜,然后送入样品室进行测试。

表3 测试的无定形体特征表

类型	样号	温度 (℃)	反射率 (%)	I_{546}	特 征 描 述
I _A	M-1	0	0.08	2.39	透光下呈黄褐色,边缘轮廓不清,常呈絮状。褐黄色荧光,随激发时间加长,逐渐变为艳黄色,显示强的正变化。
	1-3	320	0.49	0	具有一定形态。表面结构不均匀,多呈麻点状。油浸反光下为带黄色调的灰白色,无荧光。
II _A	EL-1	0	0.09	2.18	透光下呈褐色,边缘轮廓不清,多呈棉絮状。褐色荧光,随激发时间增长,逐渐变成褐色,显示弱的正变化。
	3-7	250	0.10	0.49	无形态,油浸反光下为深灰色,弱荧光。
	3-2	290	0.34	0.23	开始稍具形态。油浸反光下为灰色。结构不均匀,多呈麻点状。开始具各向异性。
	3-5	400	1.58	0	形态明显,多为块状。油浸下呈带黄色调的白灰色。表面结构不均匀,多呈麻点状。无荧光。弱各向异性。
	3-6	450	2.30	0	形态为块状,油浸下为灰白色。表面结构不均匀。具气孔状构造。无荧光。各向异性明显。
III _A	EL-10	0	0.43	—	透光下呈褐红色,多为团块状。表面结构较均匀。油浸下呈深灰色。无荧光。
	2-7	250	0.55	—	块状。油浸镜下为深灰色。
	2-9	360	1.20	—	油浸镜下呈带黄色调的灰色。具弱的各向异性。

四、实验结果与讨论

实验的最终结果是得到横坐标为离子质荷比 (m/e)、纵坐标为离子相对丰度的质谱图。

1. 参数 CH/C 和 CH_3/C 的讨论

以各无定形体质谱图中碳 (C , $m/e=12$) 的相对丰度为标准,用二次离子 CH 、 CH_3 (m/e 分别为 13 和 15) 的相对丰度与它进行比较,发现随着成熟度的不断提高,二者的变化具一定的规律性。统计结果见表 4。

表4 CH/C 和 CH_3/C 统计结果

无定形体	I _A		II _A					III _A		
样号	M-1	1-3	EL-1	3-7	3-2	3-5	3-6	EL-10	2-7	2-9
镜质组反射率 (%)	0.33	0.92	0.42	0.55	0.72	1.43	2.02	0.43	0.55	1.20
CH/C	0.53	0.26	0.36	0.40	0.50	0.36	0.15	0.19	0.25	0.31
CH_3/C	0.067	0.018	0.027	0.043	0.090	0.030	0.013	0.024	0.022	0.035

CH 、 CH_3 碎片可能是无定形体原始结构中的侧链或环的组成部分。当它与周围物质间的键合力较弱时,则易形成二次离子。若二者的相对丰度高,则说明连接无定形体的芳香稠环的脂肪族侧链多且长,键能较小,在自然条件下容易脱落,导致烃类的大量产出。分析结果

主要有以下几点。

(1) I_A 和 II_A 以生油为主。由表4可看出, II_A 的 CH/C 和 CH_3/C 随着成熟度的不断升高, 出现先增后减的变化规律。未成熟或过成熟的阶段, 二者均较小。生油的高峰期, 二者达最大。

产气为主的 III_A , 在测试范围内 (反射率小于 1.20%), CH/C 和 CH_3/C 随成熟度升高而逐渐增大 (EL-10 样的 CH_3/C 偏高, 可能是胶结物或其他因素的影响所致)。

上述 CH/C 和 CH_3/C 的变化情况, 分别与三种无定形体热模拟固态残余物红外光谱中脂族基团百分数随成熟度增高而出现的变化趋势一致。

(2) 不同的无定形体, 其生油气潜力大小不同, 则 CH/C 、 CH_3/C 也不同。在反射率小于 0.5% 的未成熟阶段, I_A 、 II_A 和 III_A 的 CH/C 分别为 0.530, 0.360 和 0.190, CH_3/C 分别为 0.067, 0.027 和 0.024 (偏高)。反射率达 0.55% 时, II_A 和 III_A 的 CH/C 分别为 0.400 和 0.250, CH_3/C 分别为 0.043 和 0.022。由此可以看出, 产烃能力较大的无定形体, 其最高 CH/C 、 CH_3/C 值也较大。因此, CH/C 和 CH_3/C 可作为判定不同无定形体的相对产烃能力大小的参数。

2. 几个“同系物”系列的讨论

我们对实验所得近 50 张质谱图中 7 个“同系物”系列进行了分析和比较。这 7 个“同系物”系列见表 5, 分析结果见表 6, 得出的结论主要有以下几点。

表 5 分析的几个“同系物”系列

系 列	质 荷 比 (m/e)								
烷 基 碎 片	43	57	71						
烯 烃	42	56	70	84	98	112	126	140	154
苯	78	92	106	120	134	148	162		
萘	128	142	156						
酚	94	108	122	136	150	164			
甲氧基苯酚	124	138	152	166					
纤 维 素	82	84	96	102	110				

表 6 不同无定形体的“同系物”系列特征表

无定形体	I_A		II_A					III_A		
样号	M-1	1-3	EL-1	3-7	3-2	3-5	3-6	EL-10	2-7	2-9
烷基碎片	中, 高	中, 低	中, 较高	中, 较高	较高, 高	低	低	中	较高	中, 低
烯烃系列	高, 中	中, 较高	较高, 中	中, 高	高, 较高	中	低	中, 较高	较高	中, 低
苯系列	低	低, 中	低, 中	中	中, 较高	低	无	中	中, 高	中
萘系列	低	中	低	较高	较高	低, 中	低	较高	高, 中	无
酚	低	低, 中	低	中, 低	中, 低	低, 中	无	中, 较高	中	低
甲氧基苯酚	低	低	低	中, 低	中	低	无	中, 高	中, 高	无
纤维素	低	低	低	中	中	低	无	较高	中	低

(1) 三种无定形体中烷基和烯烃系列的量均较丰富。 I_A 含烷基和烯烃量最高, 其他“同系物”系列均较少。

III_A 的最大特点是苯、萘、酚和甲氧基苯酚的含量明显较高。但随着变质程度的增高, 酚

和甲氧基苯酚的含量迅速减少,直至消失。这可能是镜质组中的羟基和甲氧基随变质程度增高而减少的结果。

Ⅱ_A含各类“同系物”的特征介于Ⅰ_A与Ⅲ_A之间,接近于Ⅰ_A。

上述结论与各无定形体的红外光谱分析结果一致。因而可以断定,Ⅰ_A中脂肪族结构占优势,而Ⅲ_A中以芳香烃和酚类结构占优势。

(2) 随着成熟度的增高,各“同系物”的变化也具有一定的规律性。生油为主的无定形体Ⅰ_A和Ⅱ_A,其烷基和烯烃系列的强度,随成熟度升高,先增后减,在生油高峰期最高。

(3) 成熟度较低的Ⅲ_A(反射率0.43%)的质谱图中,纤维素($m/e=82, 84, 96, 102, 110$)和木质素(与酚系列相同)的丰度较高,就可能进一步证实了Ⅲ_A的木质素、纤维素来源。

3. 不同无定形体各阶段主要特征峰的讨论

我们发现,同种无定形体的不同成熟度样品,生油潜力越大,则总谱峰强度也越大。因此,可据二次离子质谱图的总的谱峰强度的大小,来判定同种无定形体的不同成熟度样的相对产烃潜力大小。这与前述用烷基、烯烃系列作为产烃潜力的指标是一致的。

为研究方便起见,作者将每10个质量数划为一组,分别统计了各种无定形体的特征峰值(取每10个质量数中,峰值最大者)。这些特征峰中既有有机碎片离子峰,也有无机物的峰(易于识别)。不同类型的无定形体,其特征峰不同;同种无定形体的特征峰具高度的相似性,主要差别在于特征峰的相对大小不同。

质量组12、14、15(m/e 范围分别为121—130, 141—150, 151—160)中的三个特征峰与两环结构有关。分子量最低者为128(萘分子)。组14和15的特征峰分别为142和155,分别表示萘被一个亚甲基和两个亚甲基取代的产物。

如果说二次离子的分布受控于结构中C—C键的相对强度,那么,要产生一个萘的自由基,必须至少要断开一个至两个芳基—烷基键。由于它比烷基—烷基键强,所以,若连接芳香族基团的大部分桥键是两个或多个碳原子的烷基链的话,则萘的自由基产量较少。这已被实验结果所证实—— $m/e128$ 在总的二次离子流中只占很小的比例。

对被一个亚甲基取代的萘基团($m/e=142$)来说,如果碎片是原始结构中的末端基团,则芳基—烷基键根本不会断裂。若碎片不是末端基团,则至少要有一个芳基—烷基键断裂。因此, $m/e142$ 离子峰强度要大于 $m/e128$ 。变质程度越低,无定形体结构中的烷基侧链越多且长,当一次束轰击时,较强的烷基—芳基键相对于较强的烷基—烷基键不易发生断裂,因而萘分子产量较其烷基取代物的产量要低;变质程度较高时,由于大量侧链脱落,稠环的缩合程度大大提高,萘分子的二次离子量有所增加。

苯系列也存在类似情况。

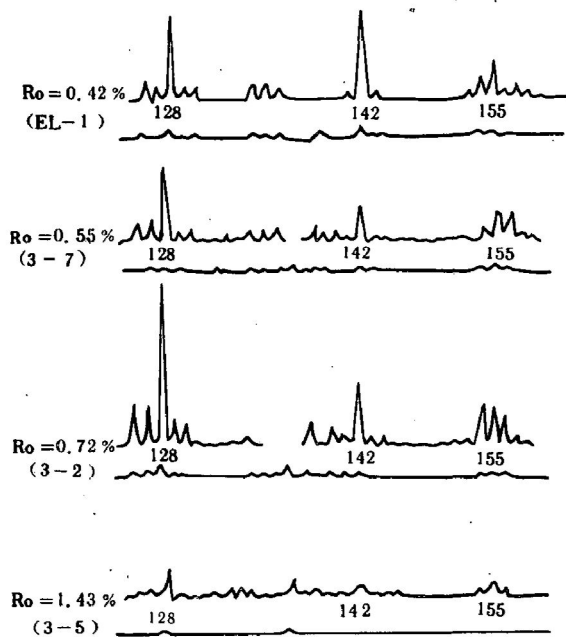


图1 Ⅱ_A的萘系列质谱图

总之在芳香族基团之间的脂肪桥的长度的减小,与该物质的成熟度的升高之间存在着相关关系。这已被实验结果所证实。如图1所示,随着成熟度的增高,Ⅱ_A萘系列中出现了被烷基取代程度降低的趋势,较强的峰由 $m/e142$ (一个亚甲基取代的产物) 移到 $m/e128$ (萘分子)。

五、结 束 语

离子探针问世以来得到了广泛的应用,但是到目前为止,将离子探针应用于有机岩石学的研究,仍未引起人们的重视。本文首次将离子探针用于干酪根中无定形体的研究;虽取得了一定的成果,但工作中还存在很多缺点,有待改进。样品的纯度、无定形体颗粒的大小、胶结物的性质、离子探针的实验条件等,都可能或多或少地影响了实验结果的准确性。

作者认为:离子探针不仅适用于无定形体的研究,也适用于煤和干酪根中其他较难分离且不溶的单一有机显微组分的研究。

参 考 文 献

- [1] Monika Wolf, 1979, *Organic Geochemistry*, Vol. 2.
- [2] 陆家和、陈长彦等, 1987, 表面分析技术, 电子工业出版社。
- [3] F. W. 麦克弗蒂, 1987, 质谱解析, 化学工业出版社。
- [4] 周士涛, 1987, 地质地球化学, No. 3.
- [5] 布鲁克斯, 1987, 有机质成熟作用研究与矿物燃料勘探, 石油工业出版社。
- [6] 清华大学分析化学教研室, 1983, 现代仪器分析, 清华大学出版社。

STUDY OF AMORPHINITE BY MEANS OF ION MICROPROBE

Li Shuzhi

(China Geological and Mineral Information Research Institute)

Jin Kuili

(Beijing Graduate School, China Institute of Mining and Technology)

Abstract

A new technique — Ion microprobe is used in the study of amorphinite. It is considered that CH/C , CH_3/C can be used as parameters of relative hydrocarbon generation potential.