

碳酸盐岩有机质成熟度离子探针的判别

周士涛 万光权 刘永康

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

提 要 本文是运用离子探针 (SIMS) 进行滇黔桂地区海相碳酸盐岩油源对比和油气演化研究的实验成果。有机烃类 CH_4/C_1 , C_2H_6/C_1 比值的变化具有某种规律性, 芳烃化合物苯系列同系物甲基比值大小则反映有机质成熟度变化, 与镜质体反射率 R_o 具有良好线性关系。

关键词 有机质 成熟度 离子探针

分类号 P 618.13

第一作者简介 周士涛 男 60岁 副研究员 离子探针

1 引 言

离子探针 (SIMS) 在碳酸盐岩有机质分析中, 能检测有机烃类 CH_4 , C_2H_6 和苯系列同系物等碎片二次离子。这些碎片离子峰及其丰度与其被测有机质的化学组成和分子结构有密切联系^[1], 其中 CH_4/C_1 , C_2H_6/C_1 的变化具有某种规律性, 在生油期该比值可以达到最大^[2]; 芳烃化合物苯系列同系物甲基比值大小则反映有机质成熟度的变化, 并与镜质体反射率 R_o 具有良好线性关系。本文是介绍应用 SIMS 进行滇黔桂地区海相碳酸盐岩油气演化研究中的初步成果。

2 实 验

实验样品是采集南盘江盆地、十万大山盆地和黔东南地区主要生油层和储集层中各类孔隙中的油苗和沥青, 是由滇黔桂石油勘探局提供, 一共 40 件。

实验工作是在天津市半导体所 IM A-2 型离子探针上进行的。实验条件: 一次离子束 A_1^+ , 加速电压 10~15 KV, 束流 $1 \sim 5 \times 10^{-7}$ A, 束流直径 $80 \mu m$, 样品室真空度 $6 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa。离子探针测定的滇黔桂地区油源岩样品主要数据经归一化处理后列在表 1 内^[3]。

表 1 离子探针测定的滇、黔、桂样品的参数

Table 1 Specimen parameterers determined by SIMS of source rock samples from the Yunnan· Guizhou and Guangxi area

样号	产地	岩 性 特 征	镜质体反 射率 R_o (%)	有机烃类比值		苯系列同系物		
				CH_4/C_1	C_2H_6/C_1	m/e 78	m/e 134	K
Y ₁	盘溪	沥青灰岩 (晶洞型)	1.83	0.7073	0.0659	0.1136	-	-
Y ₂	盘溪	沥青灰岩 (孔隙型)	1.18	0.7515	0.0311	0.1052	0.2100	0.518
Y ₃	盘溪	灰 岩 (灰黑色)	-	0.6470	0.0294	0.1276	0.0425	3.0023
Y ₄	盘溪	含油浸灰岩 (含沥青)	1.69	0.7055	0.0185	0.2630	0.2630	1.0000
Y ₅	盘溪	灰 岩 (深灰色)	-	0.5531	0.0185	0.2500	-	-
Y ₆	盘溪	灰 岩 (深灰色)	-	0.6666	0.0333	0.6250	-	-
Y ₇	凌云	深灰色灰岩	-	0.8571	0.3809	0.3157	-	-
Y ₈	凌云	浅灰色灰岩	-	0.5925	0.0185	0.2727	-	-
Y ₉	凌云	灰岩 (浸染状孔隙型沥青)	5.97	0.6255	0.0142	0.4666	0.1000	4.666
Y ₁₀	凌云	泥岩 (浅灰色, 含钙)	-	0.6428	0.0250	0.0420	0.0847	0.5002
Y ₁₁	凌云	沥青灰岩 (孔隙晶洞型)	5.25	0.4444	0.0111	0.3749	0.0909	4.125
Y ₁₂	凌云	沥青灰岩 (礁)	5.88	0.5967	0.0320	0.3700	0.0750	4.72

样号	产地	岩性特征	镜质体反 射率 R_o (%)	有机烃类比值		苯系列同系物		
				CH/C	CH ₃ /C	m/e 78	m/e 134	K
Z ₁	紫云	深灰色灰岩	1.55	0.7500	0.510	0.2142	0.1500	1.42
Z ₂	紫云	礁灰岩晶洞型沥青	2.37	0.9332	0.0333	0.3066	0.1333	2.3
Z ₃	炸药库	黑色泥岩	1.89	0.5596	0.0458	-	-	-
Z ₄	镇远	油煤	0.73	0.7435	0.0552	0.0045	0.0210	0.215
Z ₅	五河	云岩晶洞型软沥青及纯沥青	1.96	0.8445	0.0561	0.0011	0.0018	0.625
Z ₆	丹寨	晶洞型沥青	1.55	0.7350	0.0409	0.0012	0.0016	0.8
Z ₇	炸药库	云岩晶洞型沥青	3.81	0.8437	0.0611	-	-	-
Z ₈	大洞喇	云岩晶洞型沥青及沥青	2.53, 3.29	1.3629	0.193	-	-	-
Z ₉	瓮安	砂岩孔隙型沥青	2.01	0.4894	0.0122	-	0.5	-
Z ₁₀	炸药库	云岩裂缝型沥青	-	0.5896	0.0256	0.0012	0.0024	0.5
Z ₁₁	赤水	黑色泥岩	3.87	0.5227	0.0371	0.0909	0.1428	0.6365
Z ₁₂	大钟	泥质灰岩晶洞型裂缝型沥青	0.65	0.8808	0.0486	0.0050	0.0139	0.3636
Z ₁₃	洛棉	砾屑灰岩孔隙型沥青	0.78	0.9354	0.0752	0.004	0.007	0.5428
Z ₁₄	坝固	砂岩孔隙裂缝型沥青	1.25	0.4430	0.0133	0.125	0.5	0.5
Z ₁₅	坝固	云化灰岩晶洞型沥青	2.72	0.9901	0.0693	0.0053	0.0026	2
Z ₁₆	麻江	云化灰岩晶洞型沥青	2.17	0.5756	0.0284	0.3030	0.1515	2
Z ₁₇	太平山 -1	泥质灰岩	-	0.3991	0.0120	-	-	-
Z ₁₈	太平山 -2	泥质灰岩角石体腔沥青	3.63	0.8864	0.0532	0.1755	0.0621	2.824
Z ₁₉	贵阳	泥晶灰岩晶洞型氧化沥青	-	0.6007	0.0167	0.777	0.2727	2.80
Z ₂₀	贵阳	黑色泥质灰岩	1.2~2.2	0.5645	0.0240	0.2040	0.1142	1.78
Z ₂₁	赤水	灰绿色砂岩	0.45~0.9	0.4347	0.0108	0.2	0.9	0.22~
				0.4403	0.0137	0.0517	0.1724	0.29
G ₁	岂西	鲕粒灰岩、粒间孔沥青	1.14, 1.29,	0.6923	0.0229	0.0073	0.0061	1.19
			1.71					
G ₂	岂西	细粒灰岩、生物体腔型沥青	1.14, 1.29	0.6919	0.0222	0.0033	0.0031	1.06
			1.71					
G ₃	岂西	灰岩晶洞型天然沥青(纯)	1.26~1.63	0.7322	0.0219	0.0030	0.0034	0.88
G ₄	岂西	细晶灰岩、晶洞、孔隙、缝合体沥青	0.86, 0.99	0.8039	0.0373	0.0023	0.0030	0.766
			1.35					
G ₅	崇左	浅灰泥岩	1	0.7252	0.0215	0.0013	0.0045	0.288
G ₆	崇左	细晶灰岩(粗结构斑块含沥青)	1	0.7942	0.0315	0.0008	0.0013	0.6153
G ₇	小董	钙质泥岩(深灰色)	2	0.6219	0.0230	0.0090	0.0043	2.093

注: 1. 样号 Y₁~Y₁₂为云南(构造单元而言)样品 Z₁~Z₂₁为贵州样品 G₁~G₇为广西样品 2. 镜质体反射率 R_o 值主要系送样单位提供 3. 苯同系物系列 m/e 78 m/e 134值均用 Ca⁺归一化处理 4. 比值 K= (m/e 78)/(m/e 134)

3 结果讨论

1) 有机质 CH/G CH₃/C的变化规律: 石油碳氢化合物有机质在离子探针轰击下能产生大量 CH CH₃碎片离子, 它们是干酪根有机质原始结构中侧链或环的组成部分, 键合能力较弱, 易形成二次离子, 它们的 CH/G CH₃/C比值代表了有机质产烃能力和变质程度。根据表 1 中广西 G₁~G₇样品的有机烃类比值和镜质体反射率 R_o 作图(见图 1), 可以

证明它们之间存在一种规律, 在生油期(如 G₄)有机烃类大量产生, 比值最大; 而低成熟(如 G₅, G₆)或过成熟(如 G₇)阶段样品, 比值较小, 是呈抛物线形变化规律。

2) 苯系列同系物比值 K 的意义: 在有机质二次离子质谱中还能得到含烷基、烯烃和苯系列同系物的信息。苯的质量数为 78, 其质量/电荷(m/e)亦是 78。苯系列同系物的特征峰还有 m/e 92 m/e 106 m/e 120 和 m/e 134 等等。苯的二次离子分布是受制于结构 C=C 键相对强度的影响。苯分

子 (m/e 78)的芳基—烷基键合力是相对强于被甲基取代的

m/e 134苯基团分子的烷基—烷基键合力。当有机质变质程度低时,有机质的原始结构中烷基侧链多又长,在离子探针轰击下,这些被甲基取代的 m/e 134苯基团的二次离子产量要大于 m/e 78苯分子二次离子产量, m/e 78与 m/e 134的比值 K 要小;反之,当有机质变质程度较高时,有机质分子结构会因为大量侧链脱落,稠环缩合程度提高,使得苯分子 (m/e 78)二次离子产量有所增加,因而 K 值会变大。总之作为 m/e 78与 m/e 134的比值 K ,是和有机质演化成熟度有关。应用离子探针可以观测有机质中的微结构,是一个与有机质成熟度密切相关的芳香基团键桥长度的变化,来判别有机质的成熟度。图 2是滇黔桂地区样品比值 K 与其镜质体反射率 R_o 之间的相关曲线。再将上述 40件样品中测定的 25组 K 与 R_o 数据,依照其大小顺序与对应关系进行排队,可以列表 2 人们不难发现原层不同省区的样品,但只要它们的 R_o 值相近,则其 R_o / K 比值的变化也相近。如样品 Y_2 (1.18/0.51)与样品 Z_{14} (1.25/0.5);样品 G_4 (1.35/0.76)与样品 Z_6 (1.55/0.8);样品 Y_4 (1.69/1)与样品 G_2 (1.71/1.06)和样品 G_7 (2/2.09)与样品 Z_{16} (2.17/2)等。

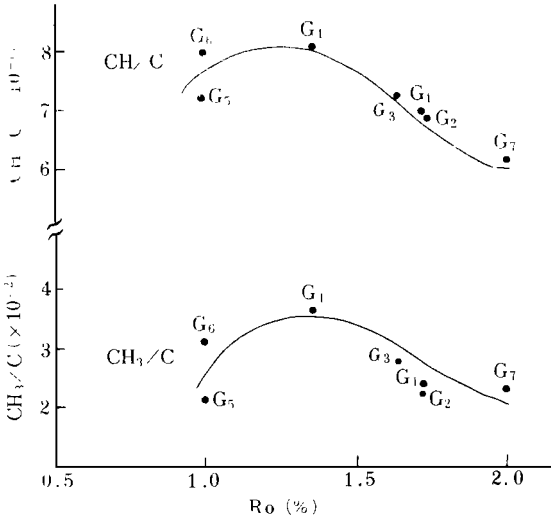


图 1 广西样品的 $CH/C(CH_3/C) \sim R_o$ 曲线

Fig. 1 Correlation curves for $CH/C(CH_3/C) \sim R_o$ of samples from Guangxi

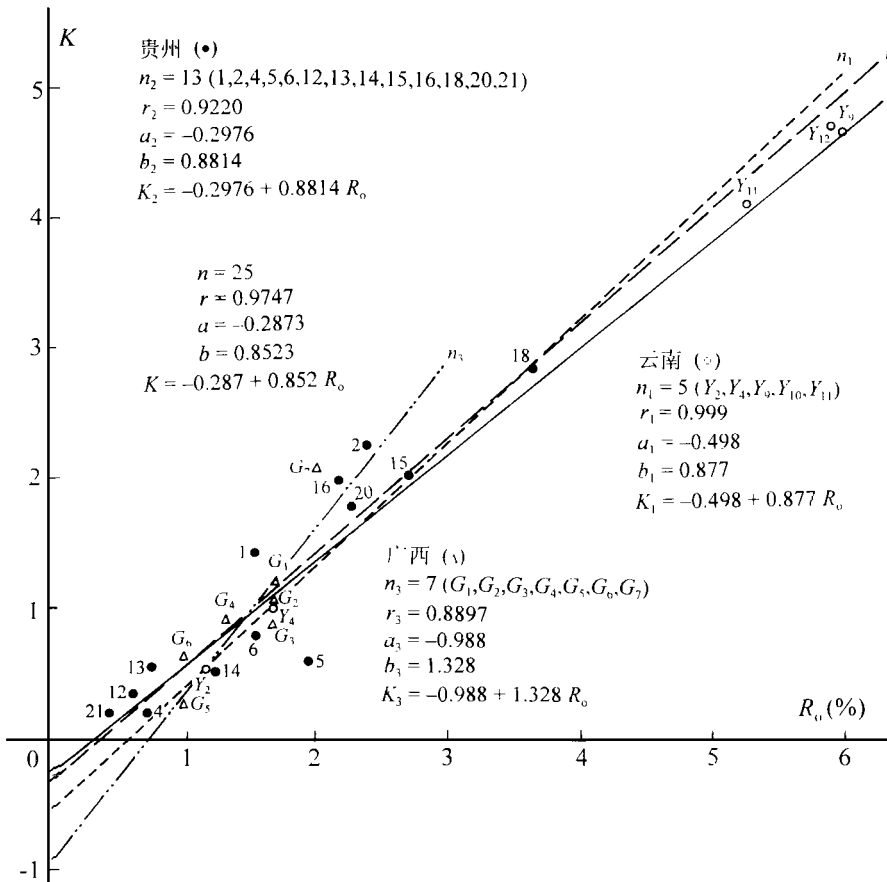


图 2 云南、贵州、广西地区样品 $K \sim R_o$ 曲线

Fig. 2 Relation curves between K and R_o of samples from the Yunnan, Guizhou and Guangxi area

表 2 滇、黔、桂样品 R_o 与 K 值对应关系Table 2 Relation between R_o and K of samples from the yunnan, Guizhou and Guangxi area

样号	R_o	K	R_o/K	样号	R_o	K	R_o/K
Z ₂₁	0.45~0.9	0.22	2.04	G ₂	1.71	1.06	1.61
Z ₁₂	0.668	0.36	1.85	G ₁	1.71	1.19	1.43
Z ₄	0.73	0.215	3.39	Z ₅	1.96	0.63	3.11
Z ₁₃	0.78	0.54	1.44	G ₇	2	2.09	0.956
G ₅	1	0.28	3.57	Z ₄₆	2.17	2	1.08
G ₆	1	0.61	1.63	Z ₂₀	2.25	1.78	1.26
Y ₂	1.18	0.518	2.27	Z ₂	2.37	2.3	1.03
Z ₁₄	1.25	0.5	2.5	Z ₅	2.72	2	1.36
G ₄	1.35	0.76	1.77	Z ₈	3.63	2.8	1.29
Z ₆	1.55	0.8	1.93	Y ₁₁	5.25	4.1	1.28
Z ₁	1.556	1.42	1.09	Y ₁₂	5.88	4.72	1.24
G ₃	1.637	0.88	1.86	Y ₉	5.97	4.66	1.28
Y ₄	1.69	1	1.69				

3) 由离子探针测定的有机质 CH_4/C 、 CH_3/C 比值和苯系列同系物比值 $K(m/e 78/m/e 134)$ 是与石油有机地球化学常规判别有机质成熟度指标参数 R_o 接上轨。因而说明了 S/MS 研究方法是可行的, 其表述有机质演化的参数是有意义^[4]。虽然它在目前还没有脱离镜质体反射率 R_o 做为计量参考标准, 因此还需要继续做工作, 取得更详实数据, 最终建立一套应用微束分析方法判别有机质成熟度的科学定量标准体系。

致谢: 贵州石油勘探指挥部杨惠民、邓宗淮高级工程师为研究工作提供了宝贵样品和资料, 天津市半导体所刘肇萌高级工程师承担了离子探针分析工作, 对此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Alan Brown and John C. Vikerman. Static SIMS FAB/MS and SIMS Imaging in Applied Surface Analysis. *The Analyst*, 1984, 109(7): 851~859.
- [2] 李树枝, 金奎励. 无定形体的离子探针研究. *石油与天然气地质*, 1990, 11(4): 463~466.
- [3] 周士涛. 离子探针质谱及其在地质学中的应用. *地质与地球化学*, 1987, (3): 69~73.
- [4] J.M. 亨特. *石油地球化学和地质学*. 北京: 石油工业出版社, 1986.

The Criteria on Maturity of Organic Materials in Carbonate Rocks by Ion Microprobe

Zhou Shitao Wan Guangquan and Liu Yongkang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Wushan, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract

The secondary ions of the hydrocarbon fragments such as CH_4 , CH_3 and benzene series homologues, etc. can be detected by ion microprobe (SIMS) in the organic analysis of carbonate rocks. There is a close relationship of the peak and its abundance of these fragment ions with the chemical composition and molecular structure of the organic materials detected. There is certain regularity with the change of CH_4/C and CH_3/C ratios which could reach the maximum at the oil forming period. And the value of the methyl ratio between arene compounds and benzene serial homologues can reflect the change of organic maturity and show a good linear relationship with vitrinite reflectance (R_o). This paper represented part of the experimental results obtained during the study of the oil and source rock correlation and oil-gas evolution of marine carbonate rocks in the Yunnan, Guizhou and Guangxi area by using SIMS.

Key Words organic materials maturity SIMS