

中国石油天然气总公司  
石油科技专集 (133)

# 發光顯微學 和光譜學及其 在地質上的應用

周自立 趙登林 陳麗華 王大銳等編



海洋出版社

## 序

《发光显微学和光谱学》是一门新兴的学科,其在地球科学中有着广阔的发展前景和应用范围,诸如在矿物学、矿床学、岩石学、沉积学、古生物学、有机岩石学、石油地质学等学科中的应用,尤其是在油区岩相古地理学、储层地质学和胶结地层学研究中越来越显示这一测试手段的重要性。我国荧光显微学和光谱学的建立始于60年代,而阴极发光学引进和使用却仅起步于80年代初期。随着我国石油工业的发展,测试鉴定手段的日益完善,近年来在各油田厂矿科研单位及高等院校都先后建立了发光显微学和光谱学的科研内容及相应的测试手段。为了及时交流和发展这一新型科学技术,本书编者以敏锐的感觉、最快的速度,收集了国内外有关这方面的文献和著作。本书的完成,得到了R. C. Burrus等各位国外学者的支持,他们慨然允诺将其发表在《Luminescence Microscopy and Spectroscopy》(1991)的研究成果译成中文进行交流。对此,我们表示深深的感谢。

本书共汇集了国内外20篇阐述发光显微学和光谱学的最新研究论文,包括基础、在地质上的应用,以及研究方向和展望等三个部分,其中的主要内容是:

- 1、应用荧光显微术可以有效地揭示流体包裹体中的有机成分、煤岩和油页岩的组分特征;
- 2、阐明方解石和白云石等碳酸盐矿物的发光原理和测定技术;
- 3、深入研究碳酸盐岩和砂岩的成岩作用及其与油气运移和聚集的关系,胶结地层学应运而生;
- 4、将矿物的发光特征(荧光和阴极发光)与元素的光谱测定紧密结合起来,推动发光显微研究由定性向定量发展;
- 5、应用碳酸盐环带状胶结物进行区域制图和改进红外显微镜,体现了发光学发展的新方向;

最后一点是发光研究中最重要的一点,也是这一领域中争论最为激烈的内容,就是有关碳酸盐矿物带状发光的问题。争论的焦点是阴极发光带的计时问题,当前尚无一个合理的、统一的解释。

近10年来,在我国石油、煤炭、地质等化验部门,广泛应用阴极发光、扫描电镜、荧光、电子探针能谱等微束分析技术,卓有成效的奠定了我国发光学和光谱学的技术,并在生产和科研中发挥了重要作用。

为了推动我国石油工业科学技术的发展,中国石油天然气总公司在“八五”期间将油气储层实验测试技术研究,包括发光显微测试技术纳入油气储层评价研究项目。本论文集的问世,将有助于推动我国发光显微学和光谱学的发展,并提高其在生产科研中的应用水平。

石宝珩

一九九二年二月二十四日

# 目

# 录

|                          |                |
|--------------------------|----------------|
| 1、发光显微学和光谱学及其地质应用综述····· | 周自立 赵澄林 陈丽华(1) |
|--------------------------|----------------|

## 第一部分 基 础

|                                              |                    |
|----------------------------------------------|--------------------|
| 2、石油流体包裹体荧光显微学的应用方向·····                     | R. C. Burrus(12)   |
| 3、方解石和白云石的发光及发光原因(图版 I)·····                 | H. G. Machel 等(22) |
| 4、阴极发光-能量分散谱仪联机技术·····                       | D. J. Marshall(50) |
| 5、方解石及白云石阴极发光的控制因素及其在碳酸盐岩成岩作用研究中的意义<br>····· | H. G. Machel 等(65) |

## 第二部分 在地质上的应用

|                                                          |                        |
|----------------------------------------------------------|------------------------|
| 6、河南中原油田下第三系碎屑岩储层的阴极发光研究·····                            | 刘孟慧 赵澄林(102)           |
| 7、阴极发光显微镜在研究石英次生变化中的应用·····                              | 王衍琦(108)               |
| 8、荧光显微镜在石油储层研究中的应用·····                                  | 郭舜玲 陈丽华 唐黎平(111)       |
| 9、阴极发光岩石学在研究砂岩的压实作用、石英胶结作用和孔隙度方面的应用(图版 I)<br>·····       | D. W. Houseknecht(116) |
| 10、阴极发光在研究砂岩物源区中的应用(图版 II)·····                          | M. R. Owen(127)        |
| 11、碳酸盐矿物环带综述(图版 IV)·····                                 | R. J. Reeder(142)      |
| 12、成岩矿物的发光岩石学与光谱学研究(图版 V 和 VI)·····                      | G. Walker 等(152)       |
| 13、应用发光显微技术研究储集岩的成岩作用、埋藏史及石油运移(图版 VII)<br>·····          | R. K. McLimans(174)    |
| 14、应用荧光显微镜研究油页岩和煤(图版 VIII)·····                          | A. C. Hutton(189)      |
| 15、矿物与矿床中痕量元素的研究(图版 IX)·····                             | O. C. Kopp(205)        |
| 16、通过新墨西哥州和堪萨斯州宾夕法尼亚系灰岩和砂岩的研究说明胶结地层学的<br>实际应用(图版 X)····· | R. H. Goldstein(214)   |
| 17、方解石胶结地层学综述·····                                       | W. J. Meyer(229)       |

### 第三部分 研究的方向和展望

- 18、中新世后沉积的碳酸盐岩中阴极发光特征(图版 XI) ..... R. P. Major(254)
- 19、应用阴极发光资料图示油藏上方成岩作用晕圈中区域性环带状碳酸盐胶结物及  
    其在俄克拉何马州 Velma 油田的初步效果 ..... C. E. Barker(263)
- 20、红外显微镜的地质应用(图版 X I) ..... A. R. Campbell(275)

### 附：图版及图版说明

|         |                                                  |       |
|---------|--------------------------------------------------|-------|
| 图版 I    | 方解石和白云石的发光及发光原因.....                             | (290) |
| 图版 II   | 阴极发光岩石学在研究砂岩的压实作用、石英胶结作用和孔隙度方面的应用<br>.....       | (291) |
| 图版 III  | 阴极发光在研究砂岩物源区中的应用.....                            | (292) |
| 图版 IV   | 碳酸盐矿物环带综述.....                                   | (293) |
| 图版 V    | 成岩矿物的发光岩石学与光谱学研究.....                            | (294) |
| 图版 VI   | 成岩矿物的发光岩石学与光谱学研究.....                            | (295) |
| 图版 VII  | 应用发光显微技术研究储集岩的成岩作用、埋藏史及石油运移 .....                | (296) |
| 图版 VIII | 应用荧光显微镜研究油页岩和煤.....                              | (297) |
| 图版 IX   | 矿物与矿床中痕量元素的研究.....                               | (298) |
| 图版 X    | 通过新墨西哥州和堪萨斯州宾夕法尼亚系灰岩和砂岩的研究说明胶结地<br>层学的实际应用 ..... | (299) |
| 图版 XI   | 中新世后沉积的碳酸盐岩中阴极发光特征.....                          | (300) |
| 图版 XII  | 红外显微镜的地质应用.....                                  | (301) |

# 发光显微学和光谱学及其地质应用综述

周自立 赵澄林 陈丽华

实践表明,地球科学的发展在颇大程度上有赖于新技术和新方法的应用。近年来,发光显微学和光谱学技术发展很快,已形成一门新学科,在地质上得到广泛应用,并具有良好的发展前景。

当前,发光显微学和光谱学的基础理论研究不断深化,分析技术不断更新,已从定性分析向定量分析发展,提高了分析结果的可对比性,有助于结合光谱学、微量元素、同位素、包裹体、电子探针等分析资料。

发光显微学在地质上,特别在石油地质上的应用日益广泛,可用于研究砂岩物源区、储层孔隙度的定量评价、胶结地层学、储层的成岩作用、埋藏史及石油运移、产油区的地表预测、烃类的产状和性质判断、油页岩和煤的成因以及金属矿床的成因及分布。可以预见,今后它将在石油及其他矿床地质的研究上必然能起重要作用。现就本书中的三部分内容综述如下。

## 一、发光显微学与光谱学基础、特点与新进展

发光是有机界和无机界极其广泛分布的物体以及合成矿物所固有的现象。由于电子从激发态到基态或其他较低能态的辐射跃迁而使离子、分子或晶体发光,这是许多有机物和无机物的共同之处。

### 1. 发光的激发类型(R. P. Major, 见本书)

发光的激发类型有多种。包括电子发光(阴极发光=CL)、光子发光(光致发光=PL)、X射线发光(放射发光=RL)、热发光(TL)……。本文集所涉及的发光主要是阴极发光及光致发光。

光致发光激发可产生从深色紫外光( $<200\text{nm}$ )至红外光( $<3000\text{nm}$ )整个光谱的各种波长。

荧光和磷光,分别为光的瞬时发射与动能上的滞后发射,二者均为光致发光的过程。

荧光具有十分重要的意义。这是指汞电弧灯在 $366\text{nm}$ (紫外波长长波)至 $254\text{nm}$ (紫外短波)处的激发。汞电弧灯是荧光激发的重要光源,特别是荧光显微镜的重要光源。

红外光(IR)显微镜设计的工作波长为 $800\sim 1200\text{nm}$ 范围,其分辨率为 $800\text{nm}$ ,放大倍数达400倍。这种显微镜既适用于红外光,也可用于可见反射光(A. R. Campbell, 见本书)。

阴极发光是电子发光的一种。高能电子束对样品表面的轰击会产生一复杂系列的物理现象:包括背散射电子、二次电子、透射电子、俄歇电子和阴极发光(CL)辐射。

发光强度一般随激发能的增加而增加。光致发光(PL)的激发能相对最弱,阴极发光(CL)

的激发能相对最强。不同的激发方法产生的可见光的颜色变化是由发射峰高度的相对变化而引起的。

## 2. 发光机理

矿物的发光受某些物理现象的控制,这些物理现象普遍存在于氧占优势的结晶物质中(包括碳酸盐岩和硅酸盐岩矿物)激发能的吸收,能量传递和发光与电子能级之间的跃迁有关。

控制矿物发光的物质有激活剂、敏化剂、猝灭剂。

**激活剂:**矿物各种颜色的强烈发光是由作为激活剂的杂质引起的,或者是含有杂质的某些样品的晶格缺陷引起的。

碳酸盐岩中最重要的激活剂是过渡元素和稀土元素。发光光谱可以用来鉴定激活剂。天然方解石和白云石中最丰富和最重要的激活剂是  $Mn^{2+}$ , 其它激活剂是  $Sm^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ ……。见表 1。

表 1 碳酸盐岩中的激活剂特征

| 激活剂       | 发光颜色  | 发光频带 nm       | 探测极限 ppm |
|-----------|-------|---------------|----------|
| $Mn^{2+}$ | 橙红-橙黄 | 570~640       | 10~20    |
| $Sm^{3+}$ | 橙红-橙黄 | 562, 604, 652 | 10       |
| $Tb^{3+}$ | 绿     | 546           |          |
| $Dy^{3+}$ | 乳白    | 484, 578, 670 |          |
| $Eu^{3+}$ | 红     | 590, 614, 656 |          |
| $Eu^{2+}$ | 蓝     | 波长较短          |          |

$Sm^{2+}$  的发光颜色与  $Mn^{2+}$  的发光颜色不好区分,但根据其发光光谱和差异可加以区分。

**敏化剂:**敏化发光的本质在于在一种离子(敏化剂)吸收带里被吸收的能量,能够在另一种离子(激活剂)的发射带里发射出来。

如果在没有敏化剂的情况下,激活剂的发射就具有一定的强度,则敏化作用使激活作用加强;此外当激活剂浓度很低时或某些激活剂可能是“休眠的”,因为它不能够吸收可获得的激发能,但敏化剂能吸收入射射线然后再传递给激活剂使激活剂被激发。

在碳酸盐岩中  $Pb^{2+}$  是激活剂,其发光频带为 480nm,但它又是敏化剂,另一种敏化剂是  $Ce^{3+}$ 。在方解石中敏化剂的有效浓度可低达 10ppm。

**猝灭剂:**猝灭作用就是由于杂质(猝灭剂)“截获”部分或所有已吸收的能量,抑制了激活剂的发光。

碳酸盐矿物中,对  $Mn^{2+}$  发光的猝灭剂是  $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ ,已报导的最小有效浓度可低达 30~35ppm。

$Mn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  通常被认为是很重要的激活剂和猝灭剂,它们之间的相互作用决定了天然碳酸盐矿物的发光特点, $Mn/Fe$  比可控制发光强度。

## 3. 成岩碳酸盐矿物阴极发光颜色及强度的控制因素(H. G. Machel, 见本书)

控制因素共有二十六个,即:

(1)潜在的激活剂、敏化剂和猝灭剂,

(2)分布系数和活度(浓度比),决定于(2a)活度系数,(2b)钙的活度,(2c)生长速率,(2d)

温度, (2e) 晶体表面构造, (2f) 溶液中的各种化学性质和 (2g) 总体溶液的非均衡分溶作用。

(3) 分带类型

(3a) 环状分带和 (3b) 扇状分带

(4) 成岩溶液中激活剂、敏化剂和猝灭剂的浓度,

(4a) 氧化还原电位的变化, 它控制:

- ①  $Mn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  浓度的相,
- ② 化学平衡动力学及微生物,
- ③ 相互依赖的氧化还原反应,
- ④ 电化学平衡,
- ⑤ 相互依赖的分溶作用。

(4b) 封闭体系的成岩作用,

(4c) 有机物质与粘土矿物的成岩作用,

(4d) 外部流体来源。

(5) 溶液化学在时间上和空间上的变化:

(5a) 饱和状态, (5b) Eh 值,  $Mn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  浓度变化, (5c) 溶液参数变化速率,

(6) 以上因素的综合。

过去 20 多年来发表的应用阴极发光进行碳酸盐成岩作用研究的成果应该重新进行解释。因为应用阴极发光, 特别是应用 pH/Eh 图解和胶结地层学进行的解释可能有一定局限性及错误。因而应用成岩碳酸盐阴极发光及其相应的痕量元素浓度进行成岩研究应尽可能考虑以上二十六个因素, 并采用一个阴极发光与同位素研究、溶液含有物资料及其它分析方法相结合的综合方法。

#### 4. 发光显微学和光谱学的定量研究

由于相对价廉的光谱仪的不断发展, 使得发光显微学研究从定性向定量发展。也就是不是单纯地依靠颜色和亮度进行主观的描述, 而可以进行定量的比较, 这是显微发光学认识的更新。

一些光谱技术常常被用于进行波长和光发射强度的定量测定工作, 脉冲电子技术也可用于获得发光中心性质方面的定量分析资料, 这主要表现在以下两个方面:

(1) 阴极发光—能量分散谱仪的联机技术 (Marshall, 见本书)

阴极发光显微镜装置与 X 射线探测器-能量分散谱仪 (能谱仪) 进行联机。首先使用阴极发光和透射光观察快速地寻找到须分析的视域, 然后对矿物阴极发光进行快速元素分析。

该技术制样较简单, 样品可以不镀膜, 对非导电样品的分析质量同对导电样品的分析一样好。分析速度较快, 采样面积较大, 联机的价格较便宜。因而该项联机技术已开始得到应用, 从而使单纯的发光颜色与电流强度的定性研究已深入到定量研究。

(2) 发光显微学与光谱学联合应用 (G. Walker, 见本书)

发光显微术 (无论是阴极发光或光致发光) 若不使用光谱显微镜及光谱仪, 则显微发光岩石学研究就只能停滞在结构分析技术的水平上。使用常规的发光显微镜装置以及发光强度与颜色的照片纪录进行的研究都是不精确的, 而且往往受人的主观意志影响。

真实阴极发光颜色是发光中心数量和类型以及猝灭核心的存在而决定的。一些不同强度的发光条带的叠加能合并产生一种明显的“颜色”、阴影或色泽。发射光谱、激发光谱与脉冲光束技术的配合使用,可提供关于发光、波长强度和发光中心性质的定量资料。

例如将阴极发光颜色分带与碳酸盐岩中微量元素和同位素分析以及阴极发光光谱学研究相结合,可以认识碳酸盐岩中阴极发光发射的原因。

一幅发射光谱将显示构成完整的颜色的光谱带数,可以使观察者迅速地辨认出所存在的不同的发光中心数,也就是将样品特殊部位发出的阴极发光有效地聚焦,直接导入光谱仪进行测定。

因而发光显微学与发光光谱学结合应成为供发光岩石学家所应用的一种标准技术。

## 5. 荧光显微术的新进展

荧光显微镜是以紫外光作为光源,紫外光激发能够发光的物质产生荧光,再进行研究。

当前荧光显微术在国内外石油地质中的研究有很大进展,主要包括以下几个方面:

(1)对石油储层的研究(郭舜玲 陈丽华,见本书)

石油及凝析油中的某些有机物质可被激发产生荧光(芳香族烃类和 N、S、O 成分是石油的主要荧光成分),观察分析这些石油及凝析油发光物质本身的变化及其与岩石结构、构造的相互关系,从而判断有机质的类型、变质程度、有效储集空间、油气运移等一系列有关石油地质问题,这项工作在我国各油田储层研究工作中已得到广泛的应用。

(2)荧光显微术的定量研究及在石油流体包裹体中的应用(R. C. Burruss, 见本书)

不同石油荧光颜色的差异与石油的密度或 API 比重密切相关,应用颜色的分光光度计测量结果对 API 比重可作半定量估计,从而对石油的化学成分可作半定量解释。

荧光显微术是用于石油流体包裹体岩石学研究的一项定型技术,对观察到的石油流体包裹体强度和颜色的解释强烈地受光源类型和显微镜中滤光片组合的影响。石油流体包裹体荧光颜色的差别必定标志着其成分的差别。

(3)荧光显微术对油页岩及煤的研究(A. C. Hutton, 见本书)

使用反射光显微镜法和荧光显微镜法相结合,对油页岩及煤中的显微组分进行鉴定,强反射荧光的显微组分来源于富氢有机质,用显微组分的荧光对显微组分的类型进行进一步的详细划分。

(4)荧光显微术对低渗透天然气储层或致密储层中微孔隙的研究

用带荧光的若丹明 B 蓝光蕊香红(rhodamine B)染色剂及蓝色染色剂一起灌入树脂,注入岩石中。在波长为 540nm 的绿光波的激励下,若丹明 B 呈亮的带红色的橙色光清楚地表示所浸渍的孔隙空间。阻挡滤光片仅仅能通过带红色的橙色光及大量的非荧光矿物颗粒。荧光显微镜使用反射光系统,可以允许观察树脂浸入的微空间。

rhodamine B 荧光树脂技术可以应用于石油储层的观察:

①低渗透致密气层气可以通过的窄的裂缝及片状孔隙其大小为 100nm,小于可见波的波长(400~700nm),这种窄孔隙用光学显微镜是看不到的,用 rhodamine B 荧光染色树脂浸渍,那样产生的荧光就使孔隙变得可见。

②可提供煤层中裂缝宽度、大小分布和裂隙间隙等煤层甲烷气存在场所的信息。

③获得页岩及火成岩中微孔隙、微裂隙的信息。

(5) 荧光显微术还可应用于研究重结晶碳酸盐岩中生物颗粒残余物。

## 二、发光显微学和光谱学在地质上的应用

发光显微学和光谱学在地质上的应用十分广泛, 仅就本书中所包括的 20 篇论文而言, 至少可用于九个方面的研究: (1) 砂岩物源区的研究, (2) 成岩作用对砂岩孔隙度影响的定量研究, (3) 储集岩胶结地层学的研究, (4) 储集层的成岩作用、埋藏史及石油运移研究, (5) 油藏成岩作用晕圈与产油区的地表预测, (6) 储集岩中烃类的性质和产状的判别, (7) 油页岩和煤的成因类型划分, (8) 金属矿床的成因及分布及 (9) 其他方面的应用。现分别简介如下。

### 1. 在研究砂岩物源区上的应用

阴极发光可用于研究砂岩的物源区 (Owen; 刘孟慧和赵澄林, 见本书)。硅酸盐的阴极发光受物源控制。在对其中一种或总体研究的基础上有几位学者已利用石英的阴极发光推断砂岩的物源。

阴极发光可以观察用透射光不能显示出来的矿物之间的差别, 如石英和长石。硅酸盐矿物中阴极发光颜色的产生原因和控制因素并未完全了解, 尽管如此, 母岩与石英和长石阴极发光之间显然有密切联系。因此, 阴极发光作为一种工具为物源区研究开辟了广阔的前景。最近在仪器方面的进展, 将为阴极发光的进一步应用提供物质基础。

### 2. 在定量研究成岩作用对砂岩孔隙度影响方面的应用

阴极发光岩石学可用于研究砂岩的压实作用、石英胶结作用和孔隙度 (王衍琦; Houseknecht, 见本书), 特别是对石英胶结的砂岩研究效果最好。应用阴极发光显微镜, 能客观地确定和测定粒间体积和石英胶结物的体积, 客观地估算粒间压溶量。所测得的数据可用以估算砂岩中粒间孔隙的绝对体积, 并可评估压实作用和胶结作用对孔隙度减小的相对重要性。该研究结果使得应用岩石学方法可以确定孔隙的分布是否与诸如埋藏深度等地质变量有明显的关系, 从而为在类似的砂岩中预测孔隙度提供依据。

### 3. 应用于储集岩胶结地层学的研究

大多数古代碳酸盐岩的方解石胶结物中发育有同心环带, 以此可建立环带地层学或胶结地层学。碳酸盐胶结地层学可应用阴极发光等方法, 卓有成效地确定胶结作用阶段的共生序列、成岩事件的形成时间并进行定量研究 (Meyer; Reeder; Barker 等, 见本书)。在大范围内分布的环带表明, 可以进行胶结地层学的区域制图, 并可依此建立不同的古水文模式, 能说明地下水体系和解释其补给区、流向、水流体系的规模以及和不整合的关系。

根据阴极发光和染色法的分析结果, 大部分方解石胶结物都有同心环带。第一种常见的地层, 可包含一个较早的无铁碳酸盐胶结物层序, 它含有由发光带分隔开的不发光带, 并增生有发光的、呈宽环带状和无环带状含铁胶结物层序。第二种常见的地层包含一个较早的、完全发光的并增生着晚期含铁胶结物的无铁胶结层序, 并通常被解释为相当于早期带状胶结物的一部分或全部。

早期环带状胶结物及其亚环带, 在大区域范围内及厚数十米至数百米的剖面中都可以对

比。对早期胶结物及其亚环带的解释不同,由等时的到完全穿时的都有,已建立了三个主要模式:1)早期带状胶结物内部每个亚环带组在整个研究区的地层厚度内是等时沉淀的,其分布可反映古大气地下水体系的氧化部位,该地下水体系主要存在于不整合面之下;2)早期带状胶结物内亚环带组合是等时性沉淀的,但形成晚于在层位上低于宿主岩的环带组合,形成向上变新的全部早期带状胶结物。这些组合可反映较小的含氧大气水透镜体,见于层内次一级氧化暴露面;3)海水中所沉淀的早期带状胶结物样品内各个后成早期带状胶结物环带,代表海底之下不同氧化还原层。各亚带完全是穿时的,向剖面上部变新。早期带状胶结物的区域分布有三种模式:1)从早期带状胶结物到全发光无铁胶结物的主要侧向变化,代表地下水流成分在地下有强烈的变化,近补给区的含氧水可沉淀早期环带状胶结物,还原性地下水的下流区可沉淀全发光胶结物;2)早期环带状胶结物到全发光无铁胶结物的垂向变化,代表补给水的成分在垂向上有明显变化,反映通过陆上不整合,或直接进入非承压含水层,或通过一个渗漏含水层;3)环带状早期胶结物的均匀分布,或反映海相孔隙水的胶结作用,或解释为在层内或成层后陆上不整合期形成的含氧大气水透镜体。对于早期胶结物的纵向对比,应该利用已知成因并具有重要成岩意义的地层间网格架来进行综合分析。这样可以消除长距离范围内胶结物环带横向相互联系的复杂性和模糊性。

胶结物地层学特征与古地形的高低有关。大气下形成的方解石胶结物的胶结地层学可能最适用于古地形较高的环境,在这种环境中大气下形成的方解石胶结物发育最好。

研究胶结地层学要和层序地层学结合。利用一个层序地层学格架来综合分析胶结地层学中的相互关系,可以确定胶结事件的成岩环境、形成时间及空间分布。

在胶结地层学研究中存在两个主要问题:(1)对大范围内和地层剖面中胶结物环带的时间地层意义应进一步评价,应尽力查明胶结地层学与层序地层学之间是否存在成因联系,(2)对早期带状胶结物的沉淀环境,特别是海水或非海水环境需进一步查明。

#### 4. 用于研究储集层的成岩作用、埋藏史和石油运移

应用发光显微技术可研究储集岩的成岩作用、埋藏史及石油运移(McLimans,见本书)。发光显微分析资料结合地质资料(埋藏史、地层学、构造、沉积环境)和地球化学资料(流体包裹体、稳定同位素、石油地球化学资料),能确定地质事件发生的时间和成岩作用、石油运移及储层预测模型。这一方法已用于几个油区,研究储集岩成岩作用及石油的成熟作用、运移作用以及地层的相互关系。阴极发光与所获得的流体包裹体温度和成分资料,可用以定量评价胶结作用环境。

发光显微学这一先进技术具有简单而又相对快速的特点可进行原油分类评价,对边远区和新探区是理想的方法。将发光装置与岩石显微镜配合起来的多维荧光技术,为微升级石油样品(如石油储集岩胶结物中那些石油包裹体)的分析提供了手段,目前还没有其他技术能分析单个石油包裹体。所得资料适合于解决在石油运移和成熟度测定、油-油及油-源岩对比、石油降解、地质事件测年和胶结物作用世代及胶结化学方面存在的问题。

#### 5. 研究油藏成岩作用晕圈与产油区的地表预测

应用阴极发光资料,通过作图可研究油藏上方成岩作用晕圈中区域性环带状碳酸盐胶结物的变化,依此预测产油区和非产区(Barker,见本书)。

由于油气的微渗透,在产油区上方形成强还原条件,使Fe和Mn还原成活跃的正二价离子,并以沉淀或交代的方式进入碳酸盐胶结物。在产油区以外较弱的还原条件中使 $\text{Fe}^{3+}$ 得以在其他矿物相中残存(主要赤铁矿),而Mn则以 $\text{Mn}^{2+}$ 离子的形式存在于孔隙水中,结果使所形成的碳酸盐为强发光体,即 $[\text{Mn}]$ 大于 $[\text{Fe}]$ 。

俄克拉何马州Velma油田上部地表中的晚期成岩碳酸盐胶结物中金属离子浓度的平面变化趋势可与阴极发光定性测量的结果对比,故可计算碳酸盐阴极发光指数(CCI),用以评价产层和非产层。 $\text{CCI} = ([\text{Mn}] - [\text{Fe}]) / ([\text{Mn}] + [\text{Fe}])$ 。CCI值的变化范围为 $-1 \sim 0 \sim +1$ ,分别与直观强度描述的三个主要类型——无阴极发光、暗淡的阴极发光和明亮的阴极发光相对应。在Velma油田的碳酸盐胶结物中所观察到的阴极发光型式在产区中和产区侧翼上有明显差别。因此,阴极发光模式与产油区的地表预测密切有关。但由于地表的蚀变作用模式是微油气苗进入地表岩石的结果,所以因受到其他许多地质因素的影响而复杂化,所以上述结论也受到一定的局限性。

## 6. 用以判别储集岩中烃类的性质和产状

应用荧光显微镜可判别储集岩中烃类的产状和烃类的性质(郭舜玲和陈丽华,见本书)。在荧光显微镜下可同时观察烃类与岩石结构,能清楚地显示烃类的不同成分与含量以及烃类在岩石中的赋存方式。

应用荧光显微镜可区分真假含油显示、沥青A和沥青B以及原生沥青与次生沥青;可观察储集岩中沥青的自然分馏现象,判断储集岩的有效储集空间及含油性,判断油水界面并预测含油实效、确定储集岩的含油性质。这方面的研究工作曾在华北油田古潜山油藏的勘探中见到成效。

此外,将荧光显微镜的鉴定结果与热蒸发烃分析资料结合,可用于判断油层。对胜利油田一口井中下第三系砂岩储层的分析结果表明,含油砂岩的总烃含量均大于1毫克/克,一般含油砂岩含烃量为2~12毫克/克,在荧光显微镜下发光为亮~中亮,不含油的砂岩其总烃含量<1毫克/克,荧光显示弱~不发光。

## 7. 用于研究油页岩和煤

荧光显微镜与普通显微镜和地球化学研究相结合是研究煤、油页岩和油源岩的一种有效手段(Hutton,见本书)。在兰色紫外光的照射下,各种有机岩中有机质显微组分发荧光的强度有明显差异。

随着荧光显微技术的发展,在油页岩和油源岩的研究上取得重大进展,能够应用壳质体的类型和丰度划分六种油页岩——烛煤、富炭油页岩、湖成油页岩、海成油页岩、塔斯马尼亚库克油页岩。除了藻质体外,已有的显微组分术语(煤岩学国际委员会命名)足以包括油页岩中的显微组分。要识别形态不同的两种类型的藻质体,就需对藻质体显微组分划分成两个亚类,即结构藻质体和纹层藻质体。

煤被划分为腐殖煤和腐泥煤。大多数贫壳质体的腐殖煤可应用入射白光显微镜进行充分研究。荧光显微镜方法主要用以研究烛煤和富壳组腐殖煤。

在煤、油页岩和油源岩的地球化学研究中,有机岩石学是一门有用的,在多数情况下也是必要的学科。根据荧光显微镜所鉴定的镜质体、惰质体和壳质体的含量,就很容易解释母岩及

其生成的原油。

## 8. 在研究金属矿床上的应用

发光显微镜技术可用于识别与矿石一起沉淀的脉石矿物中独特的微观地层学模型(Kopp, 见本书)。该模型主要基于碳酸盐脉石矿物中的环带而确立的。它可在矿区内和矿区间延伸几百公里。如果能对碳酸盐脉石矿物中的相同环带采样, 进行痕量元素分析, 同位素分析和其他项目分析, 就能提供极为有用的信息。田纳西州几个密西西比谷型铅锌矿区的研究实例表明, 发光显微技术可用于追溯脉状碳酸盐脉石矿物、区分成岩作用事件与后生作用事件, 并建立了两个能追溯上千平方公里的模式的高端模型。它们有助于更加深入地了解成矿过程, 寻找新的矿床。今后为了深入探讨金属矿床的成因, 必须应用发光显微技术。做好这项工作的关键是改进现有的取样方法。

## 9. 其他方面的应用

应用发光光谱学研究常见的成岩矿物, 如碳酸盐矿物、石英、高岭石、长石的光谱特征, 已取得一定成果(G. Walker 和 S. D. Burley, 见本书)。

发光光谱学是一项强有力的技术方法, 可提供关于颜色、发光衰变时间、晶格占位、发光中心性质、以及矿物形成有利条件等方面珍贵而具有权威性的资料。发光光谱学又是唯一的、客观而定量的方法, 能够提供直接的地球化学信息。完全可以预料, 发光光谱学将在地质应用上有良好的前景。

应用红外显微镜可研究不透明矿物(A. R. Campbell, 见本书)。它主要用于金属矿床的研究。有许多常见的不透明矿物在红外光下透明, 所以该技术并不只限于一类或一组金属矿床的研究应用。由于能够看到不透明矿物的内部特征, 这样就有助于研究其成因。现在得出的最重要的一条结论就是根据一个矿物中流体包裹体的测温资料来推测另一个矿物时要持慎重态度。

# 三、研究的方向及展望

综上所述, 发光显微学和光谱学具有先进的技术基础和广泛的应用范围, 从国内外大量的研究成果来看, 这项技术几乎深入到地球科学的各个领域, 并取得了明显的社会效益和经济效益。但从另一方面看, 这一学科领域也还有不少技术、理论和应用等方面问题有待深入探索和解决。

## 1. 今后的研究方向

### (1) 中新世后碳酸盐沉积物的发光解释

大量资料证实, 现代碳酸盐骨骼颗粒很少具有阴极发光特征(Major, 见本书)。作者通过收集各地具有阴极发光性的年轻碳酸盐沉积物(岩)的研究结果表明: 碳酸盐矿物中出现阴极发光是由于在低 Eh 值的孔隙水中有利于存在二价锰离子的原因。这种环境形成于海平面下降, 碳酸盐沉积物(岩)曾暴露地表, 遭受大气和大气淡水成岩作用所致。在这种环境里, 易出现低 Eh 值和二价锰离子的富集。较好的实例是更新世墨西哥湾岸地区及邻近大陆环境里沉积的碳

酸盐岩具有阴极发光性。但具有暴露地面、遭受大气淡水成岩作用的碳酸盐岩并不总是具有阴极发光特征,例如在 Enewetak Atoll 的中新世后的珊瑚覆盖层,尽管具有地表暴露及其在大气水中发生重结晶作用的大量结构及地球化学方面的证据,却不具阴极发光特征。因此,有关年轻地质时代碳酸盐岩在大气淡水和海水环境中产生具有阴极发光和不具阴极发光的两类矿物的形成机制问题尚须作深入一步研究,尽管古代地质时期的碳酸盐岩均具有阴极发光特征,但在将今论古中碰到的实际问题,也不能不给以足够的重视。

## (2) 碳酸盐胶结地层学方兴未艾

大多数古代碳酸盐岩中的方解石发育有同心环带,以此可以建立胶结地层学(Meyer,见本书)。研究结果表明,当胶结物环带在其整个宿主岩地层上和地理上大范围可以“对比”时,在有些研究论文中将其解释为等时的,而在另一些研究论文中则解释为穿时的。因为这对于古水文学解释有重要关系,当前胶结地层学者面临的一个重要挑战是需要探索新的方法能检测大区范围内胶结物环带的计时问题。其次,需要深入研究天然碳酸盐胶结物中同心环带构造的成因,至少需要有一种与地球化学成分相关的微细分析方法。第三个问题是对早期碳酸盐胶结物的沉淀环境的解释,特别是它们是海相的还是非海相的问题还需作进一步研究。

总之,随着碳酸盐阴极发光学的发展,特别是对方解石和白云石阴极发光的控制因素及其在碳酸盐成岩作用的深入研究(Machel,见本书),总结出至少有二十六个因素控制着阴极发光的颜色、强度及成岩碳酸盐的分带性,从事发光显微学研究的科学家们应重新认识和评价早期发表的论文及研究成果。这需要考虑文中所提到的各种因素(Machel,见本书),改善途径是采用阴极发光与同位素研究、溶液含有物资料及其分析方法相结合的综合分析方法。

## (3) 碳酸盐胶结物阴极发光指数(CCI)的应用

当前国内外的石油地质家们都试图扩大地球化学勘探的领域,Baker 等(见本书)曾应用阴极发光资料图示油藏上方成岩作用晕圈中区域性环带状碳酸盐胶结物,进而预测含油气有利地区。在 Velma 油田碎屑岩储层中的碳酸盐胶结物 CCI 值变化规律为:在油气产区范围内 CCI 多为负值,过渡区或产区以外为 0 至正值,为该油田储层评价提供了定性和定量,以及具有化学勘探性质的制图提供了定量标准。该项研究的理论基础是:碳酸盐胶结物中 Fe 和 Mn 离子浓度的变化是因穿越岩层分布区的成岩作用晕圈  $Eh-pH$  的成带分布所致。深入发展这一制图方法、提高测量精度、合理的科学解释,将为含油气区的地球化学勘探提供一新的研究途径。

## (4) 在金属和非金属矿床勘探中的研究方向

发光显微技术在金属和非金属矿床勘探中可以进行两方面研究(Kopp,见本书)。第一,它有助于预测与已知矿床相互联系的周缘地区的可能含矿带,进而提供有益于成矿作用的古水文地质条件;第二,借助于发光带可以评价矿化区内矿石矿物和脉石矿物的共生组合关系及其形成时间的顺序,为有利含矿带进一步预测提供信息。评价的基本依据是矿石矿物和脉石矿物中导致产生发光性的微量元素类型及其丰度。发光性的重点研究对象是脉石矿物中的方解石和白云石,重点研究内容是宏观和微观的环带性及白云化作用。通过这些资料进行成矿作用的区域对比。研究成果中集中于建立脉石矿物中的微观地层学模式,其有助于识别和确定与成矿作用有关的流体来源,及其运移和聚集的规律。如果要使微量元素分析、同位素分析,以及其它一些分析能够产生更多的有用信息,就必须准确地识别相同的成矿带和采集与分析相同成矿带的样品。今后的研究重点应该是现有方法的进一步完善和建立能够采集与分析极微量样品

的新方法。

### (5) 红外显微学在地质上有良好的应用前景

红外发光显微镜的地质应用从另一个侧面反映了发光学的新进展(Campell, 见本书)。发光显微技术和光谱测试在透明矿物的鉴定上已积累了丰富的研究成果和资料, 而对于各岩类中都或多或少存在的一些不透明矿物, 尤其是有重要经济价值的金属矿物鉴定水平发展较迟缓。较大的转变是1982年Lecomte首次用红外光谱研究了辉钼矿和辉锑矿。长期以来, 人们对不透明矿物主要借助反射光性质研究其表面特征, 而不能像矿物岩石学通过薄片可系统研究透明矿物的各类光学常数。近来, Campell应用红外显微镜测试不透明矿物有了重大突破, 应用这种手段同样能够测定出不透明矿物的折射率、光性符号、吸收系数、Brewster角和消光角等透射红外光学性质及其参数。因此, 新诞生的红外显微镜为研究不透明矿物有内部特征开拓了新前景。一是通过红外显微镜为研究金属矿物内部的流体包裹体有助于恢复和判定成矿作用和形成条件; 二是可利用红外显微镜测试不透明矿物的晶体结构, 进而获得成分和痕量元素, 该资料有助于深入研究各类金属、重金属矿床的形成条件和富集规律。碎屑岩和碳酸盐岩中都或多或少的含有一些陆源的和自生的不透明矿物, 或金属重矿物, 用红外显微镜研究必将能获得物源、岩相古地理条件、成岩作用、沉积盆地地温场等项资料, 从一个侧面为油气储层评价, 预测含油气有利地区提供重要信息。

## 2. 展望

综上所述, 发光显微学和光谱学及与其有关的各项微束测试技术在发展地球科学中显示了巨大的生命力, 其应用范围大到研究地壳表层的岩石圈和沉积风化带中矿物岩石组分及其迁移富集规律, 小到研究各类有机和无机矿物岩石中的微量和超微量元素。这些成果和资料在内生和外生矿床(含石油、煤炭、油页岩及有关金属、非金属矿产)的形成条件和评价中无疑是占有十分重要地位。针对编著本书的主要目的, 综观国内外发展现状, 发光显微学和光谱学将在下述方面有重要进展:

(1) 通过深化以石英和长石等为主的陆源组分的精细研究, 必将推动油区岩相古地理条件和沉积物源的分析工作;

(2) 通过深化以硫酸盐矿物等为主的化学成因矿物(沉积的、成岩的和表生的)的精细研究, 必将推动环带地层学和胶结地层学的发展和建立;

(3) 通过深化以煤和油页岩等为主的有机组分研究, 必将推动有机地球化学的发展和有机岩石学的建立;

(4) 通过深化以碎屑岩储层为主的埋藏成岩作用和流体组分的分析和研究, 必将推动油气储层评价和含油有利地区的预测工作;

(5) 通过深化以与碳酸盐岩有关的金属和非金属矿床中微量元素和同位素的研究, 必将推动这类矿产资源的评价和预测工作;

(6) 为了提高发光显微学和光谱学的应用范围和测试精度, 应大力改进微型取样技术及所获成果的制图工作。

总之, 发光显微学和光谱学的密切结合, 必将实现扩大其在地球科学各个学科领域中的应用和由定性向定量方面的发展。

## 第一部分 基础

# 石油流体包裹体荧光显微学的应用方向

作者 R. C. Burruss

译者 陈丽华 唐黎平

校者 王大锐

## 一、引言

荧光和磷光,分别为光的瞬时发射与动能上的滞后发射,二者均为光致发光的过程。由于光致发光是由光子而不是由电子(阴极发光)或热能量(热发光,看本文集 Walker 和 Burley 文)激发所致,所以它是发光过程的分枝)。在地质应用中,荧光具有十分重要的历史意义,这是指汞电弧灯在 366nm(紫外波长)长波至 254nm(紫外短波)短波处的紫外激发。汞电弧灯是荧光激发的重要光源,特别是荧光显微镜的重要光源。但光致发光激发却可产生从深色紫外光( $<200\text{nm}$ )至红外光( $<3000\text{nm}$ )整个光谱的各种波长。

本文的目的是论述荧光显微术在石油流体包裹体和矿物研究中的实用方向。本文将着重讨论荧光显微术中能人为引起荧光发射颜色和强度的诸种因素,尤其重要的是可以使无荧光的包裹体产生荧光的那些因素。

充分了解荧光显微镜技术的局限性是正确解释荧光观察结果的关键。我们知道石油流体包裹体荧光颜色的差别必定标志着其成份的差别(Burruss, 1981),但这些颜色差别的地球化学意义是难以确定的。几位作者提示了可见颜色的差异与密度或 API 比重的关系(Burruss 等 1983, 1985, Barker 和 Halley, 1986; Mchmans, 1987),而且 Tsui (1990)应用颜色的分光光度计测量结果对 API 比重作了半定量估计。在同一石油盆地内,颜色相对均一的石油流体包裹体的气相色谱分析表明,包裹体内化学成份可变化很大,但对其荧光颜色并无重大影响(Jensenius 和 burruss, 1990)。对矿物荧光的解释必须基于对荧光显微镜局限性的认识,特别在对荧光观察结果和阴极发光观察结果进行比较时更须如此。

## 二、荧光显微术

针对地质物质而开展的荧光显微术始于 Van Gijzel (1967),他直接利用荧光显微镜对煤和孢粉进行了研究(也可见 Teichmuller 和 Wolf, 1977)。虽然石油流体包裹体的荧光在几篇早期的研究论文中已注意到(Murray, 1957, Kvenvolden 和 Roedder, 1971; Gigashvili 和 Kalvazhnyi, 1973),但将荧光显微术应用于流体包裹体的研究则始于 Burruss (1980)。而后虽然论文的数量开始不断增加(见 Dravis 和 Yurewicz, 1985; Cercione 和 Pedone, 1987; Haggerty 和 Germann, 1988; Hayes 等 1989; Pedone 等 1990 和 Mozley, 1990),但有关将荧光显微术应用于矿物生成和岩石研究的文章却发表得很少。用含荧光染料环氧树脂浸注过的岩石的荧光显微术经常用于研究沉积岩中微孔隙和微裂缝的分布(Gardner 和 Pincus, 1968; Rassineux 等, 1987; 和 Soed-

er, 1990), 荧光显微镜可应用于研究重结晶碳酸盐岩中生物颗粒残余物 (Dravis 和 Yurewicz, 1985)。这一技术已普遍被较简单的斜散射白光技术取代 (Folk, 1986)

## 1、“常规”光学显微镜的局限性

组合的光学显微镜是岩石学家的常规分析工具。因此荧光显微术也已成为研究薄片的常规方法, 荧光显微镜必须尽可能地按照标准的岩石显微镜进行操作, 同时还能得到标准平行偏光下的许多观察结果。不是所有的显微镜都能按荧光和白光二种观察来进行组装, 所以岩石学家进行荧光工作时必须了解协调操作和观察的灵活性。

流体包裹体荧光显微术的基本要求是组装带有外荧光(垂直)照明、平行偏光、透射白光照明以及快速转换这二种照明方法的机械装置。这种转换方法可以复杂得要用电子控制棱镜罩, 也可以简单的用荧光照明器中的手动快门以及用阻挡透射光路的不透明片。无论是否使用荧光技术, 对流体包裹体进行的任何显微检查的关键在于使用一个聚焦和聚中的显微镜物台下的聚光器顶端部件, 它与物镜的数学光阑密切匹配, 以获得锥光照明。这就允许在透射光以可能的最高光学分辨率来观察包裹体。按这种方式装配的荧光显微镜目的在于允许对包裹体的外荧光图象与透射光图象进行仔细比较, 从而将荧光图象中的假象与真正的荧光包裹体区分开来。荧光图象中的假象问题将在以后讨论。这些要求往往妨碍装配用于煤岩学研究的荧光显微镜的正常使用, 因为后者很少有透射光照明装置。

## 2、外荧光显微术的基本原理

外荧光显微术的基本原理在 Van Gijzel (1975), Teichmüller 和 Wolf (1977), Piller (1977), Becker (1985) 的论文中讨论过。照明方法如图 1 所示。光源光通常从高压汞弧灯发出, 通过一

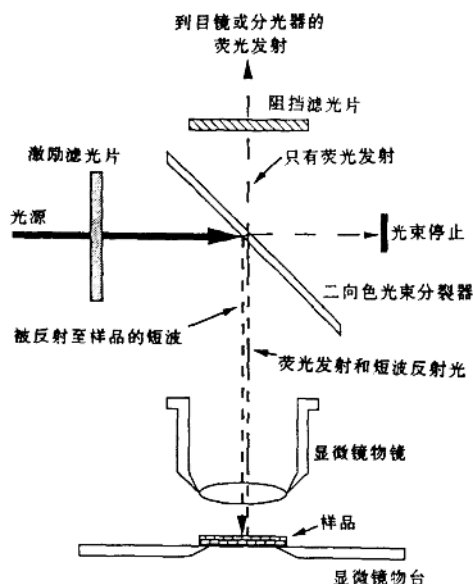


图 1 岩石学显微镜外荧光照明显示意图。

个隔离波长的激励滤光片产生紫外 (UV) 长波 (365nm) 或蓝光 (近似 400 - 450nm)。这种激发波长通过一个具绝缘膜能反射特别短波长程波的二向色光束分裂器被反射到显微物镜和样品上。荧光发射和被发射的短波激发光由物镜收集。二向色光束分裂器可传送长波荧光发射, 但却把短波反射回光源。荧光发射可以穿过阻挡滤光片以除掉任何剩余的短波激发光。

光源、激励滤光片、二向色光束分裂器和阻挡滤光片之间的关系如图 2 所示。图 2a 表示从 100W 石英卤素灯、150W 高压氙弧灯和 200W 高压汞弧灯中发射出光的相对强度。对于 350 - 450nm 量程间的荧光激发波长来说, Hg 灯和