

三维全扫描荧光光谱 在海洋石油勘探中的应用

朱桂海

(国家海洋局第二海洋研究所)

Jame M. Brooks

(美国德克萨斯农工大学海洋系)

80年代发展而成的三维全扫描荧光光谱,是以发射、激发波长和荧光强度三维空间谱图或以浓度等高线图或数字列表形式描述被测组份浓度的一门新技术。它不仅提高了测量灵敏度和对分子结构的选择性,而且能直接有效地测定复杂混合物试样。作者应用该技术对海水、海洋沉积物及海洋生物的溶剂抽提物中的石油芳烃进行了测定,并运用荧光强度和特定荧光强度的比值,有效地进行了地球化学勘探,为评价区域性潜油远景和预测油气类型提供了依据。

一、前言

众所周知,荧光光谱擅长于测定含有芳烃基团的有机化合物,同时,石油芳烃组份,在进行荧光扫描时,能产生一种特征荧光“指纹”。这种“指纹”如果与其他分析方法结合起来,将能提供更多的鉴别的信息。1983年,Brooks等人在同步扫描的基础上发展了一种称为三维全扫描荧光技术(Three Dimensional Full Range Scanning Fluorescence Technology)。这种技术具有如下一些优点:

- (1) 能比较快速的得到多重荧光光谱;
- (2) 大大增加每个测量样品的荧光资料;
- (3) 荧光数据点阵(data Array)能永久地储存在磁盘上,借助三维转换器以图谱、表格形式显示在荧光屏上以及打印复制出来;
- (4) 个别激发光谱能从总荧光光谱中抽取出来,并能在它的最高激发或发射波长下进行荧光强度分析。

新近发展的三维扫描荧光在Brooks实验室已十分有效地用于海底浅层沉积物、生油岩和原油的正己烷萃取物的分析鉴定。本文主要通过若干试样的测定,介绍这个80年代的新技术在勘探海洋石油中的应用。除某些海上采样操作略有不同外,荧光方法本身对陆上勘探仍有参考启发意义。

二、海上取样和石油芳烃的提取

用先进的活塞取心采样技术(Piston Coring technique)收集海底2—10m深度的沉积物。沉积岩心取上船台后,立即测量岩心长度,并根据岩心长度决定分割和取舍,

每段长20cm, 每段又分割成长为4—5厘米的等份, 分别供荧光、色谱和有机碳同位素质谱等分析(其中第1—4段归档保存, 第5—8截段供分析用)。包装好的样品运回实验室储藏于冷库(—20℃暗室)。

样品经冷冻、干燥并磨细, 以UV纯正己烷为溶剂, 索氏抽提12小时, 抽提液在旋转蒸发器上浓缩至3—4ml, 并转移至7ml小玻璃瓶内备用。

三、荧光扫描测定

荧光测量系统由硬件和软件两部分组成。硬件系统主要包括: 带有RS232信息传递接口的Perkin—Elmer (PE) 650—40荧光光度计和具有64k储存器和磁盘的PE—3600数据站和PE—660型打印画图等; 软件除荧光计主机所配的基本软件外, 主要是由Brooks等人发展而成的“SCANR”专用程序。

用PE650—40UV荧光光度计对沉积物、生油岩或原油的正己烷抽提物进行荧光扫描, 获得了三维全扫描荧光光谱和荧光强度等高线图, 发射波长和激发波长为200—600nm, 仪器分辨力为10nm, 分析时间30min。发射波长和激发波长单色计连续扫描获得发射光谱; 同样在固定发射波长下, 激发单色计连续扫描获得激发光谱。每条光谱得到的数据点阵(Cata Array)可以永久地储存于5¼吋微型软磁盘上, 日后则可任意地将这些储存的点阵数据藉助三维程序转换器产生发射波长、激发波长和荧光强度的三维全扫描荧光光谱图和荧光强度等高线图, 显示在荧光屏上, 或在PE—660型画图机上打印复制出来。

四、在地球化学勘探石油中的应用

三维全扫描UV荧光光谱与通常的吸收光谱或同步扫描荧光相比, 具有更高的灵敏度和更优越的化合物分子结构的选择性。另外, 由索氏抽提法所得的抽提浓缩液, 无须

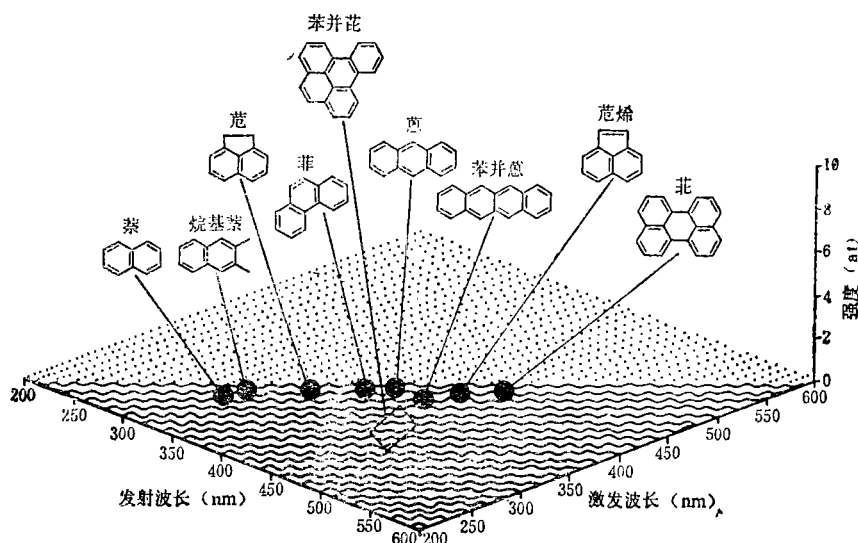


图1 若干典型多核芳烃混合物的特征发射/激发波长

任何分离即可直接进行测定。图1是典型多核芳烃混合物在三维全扫描荧光光谱图中产生最高荧光强度的特征发射/激发波长。从图1可看出，芳烃环数的增加，相应地在较高的发射/激发波长下产生它们的特征荧光光谱。对不同成熟度或不同来源或不同生油途径的原油，或生油岩各含有不同的芳烃组成及不相等的含量，均显示出各不相同的特征荧光“指纹”（图2、3）。这些光谱指纹特征，可作为油/油、油/生油岩对比，预测油类型和追索油源的基本依据。

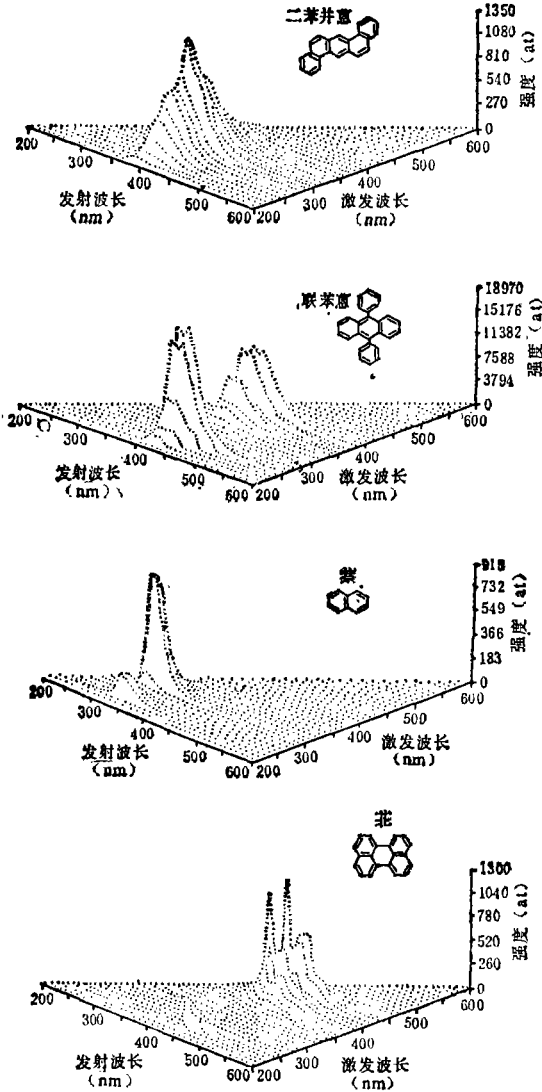


图2 四种纯芳烃化合物的三维全扫描荧光光谱图

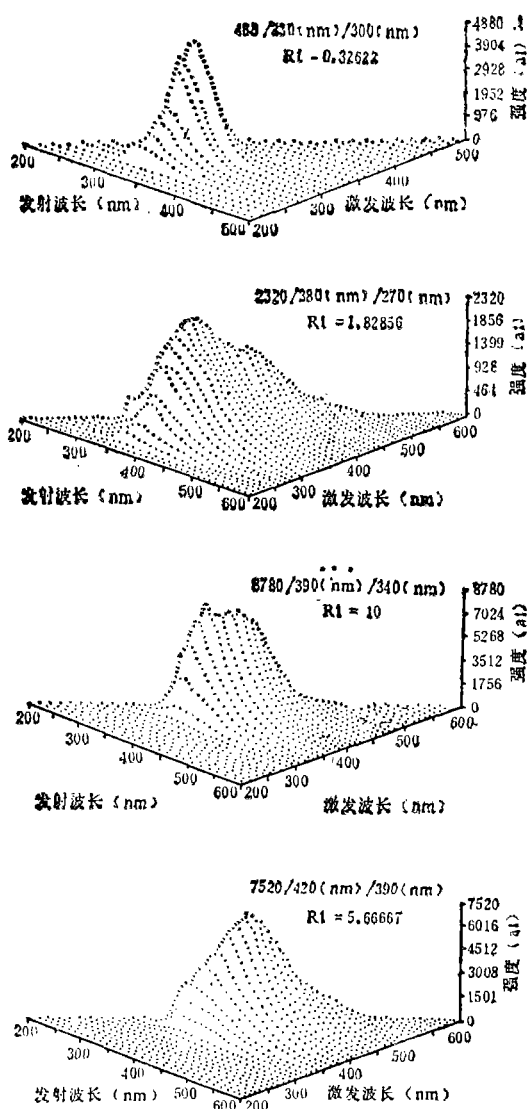


图3 四种典型原油正己烷提取物的三维扫描荧光光谱图

众所周知，储存在海底深部储层的石油烃类物质可能会缓慢地渗透或扩散至浅层沉积物中，因此检测浅层沉积物中石油烃或研究沉积物抽提物的特征荧光指纹，将有助于预测和追索海底深部储油层油气类型。

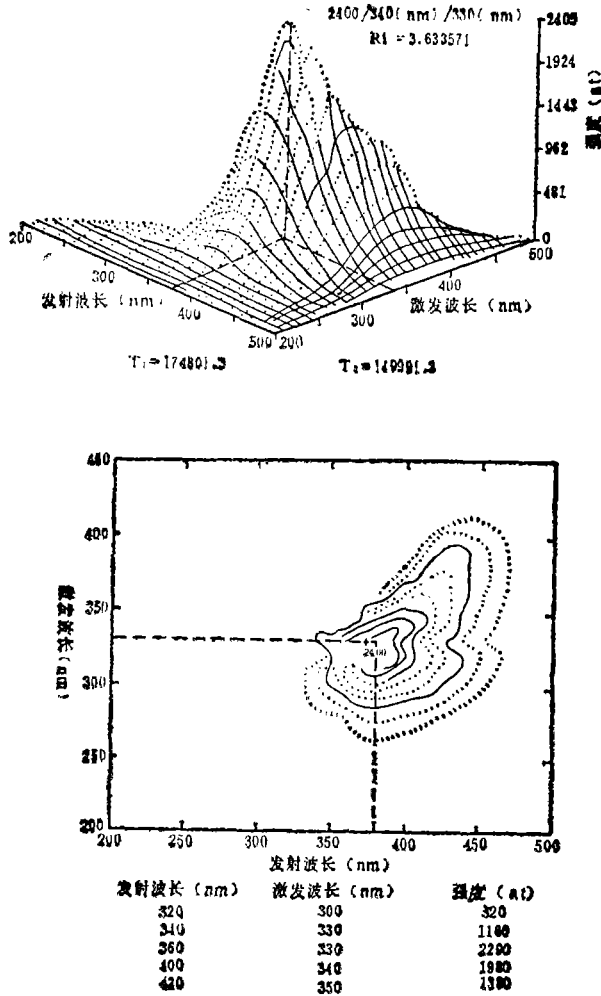


图4 美国某原油的荧光扫描谱图

图4是美国某油井6734至6949m深处原油的荧光扫描谱图和荧光强度（浓度）等高线圈以及发射/激发波长与荧光强度关系表。图5为墨西哥湾南得克萨斯海岸油/油气田上方海底沉积物的典型三维全扫描荧光光谱图。图5与图3、4相比，它们有相似的峰形和相接近的特征发射/激发波长范围。据此，可认为该浅层沉积物中可能存在来自深部储油层的石油烃类物质，或可推测取样点的垂直深部可能潜伏着储油层。图6是与图5相同

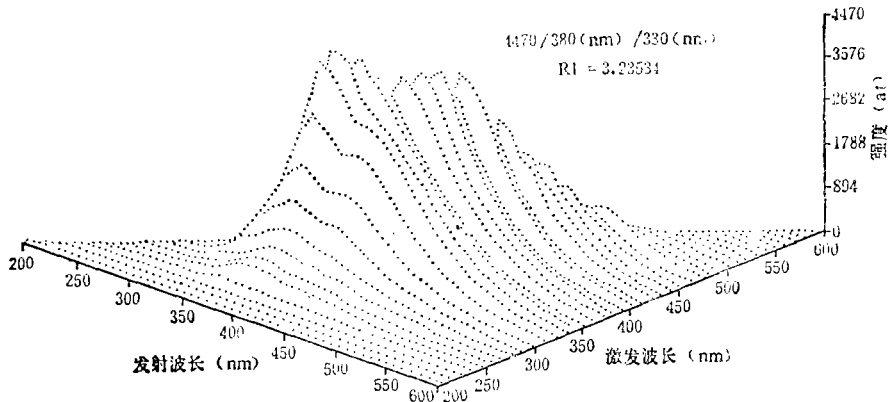


图5 海底油/气聚积层上覆沉积物正己烷抽高物的典型三维全扫描荧光谱图
(样品来自墨西哥南得克萨斯海岸)

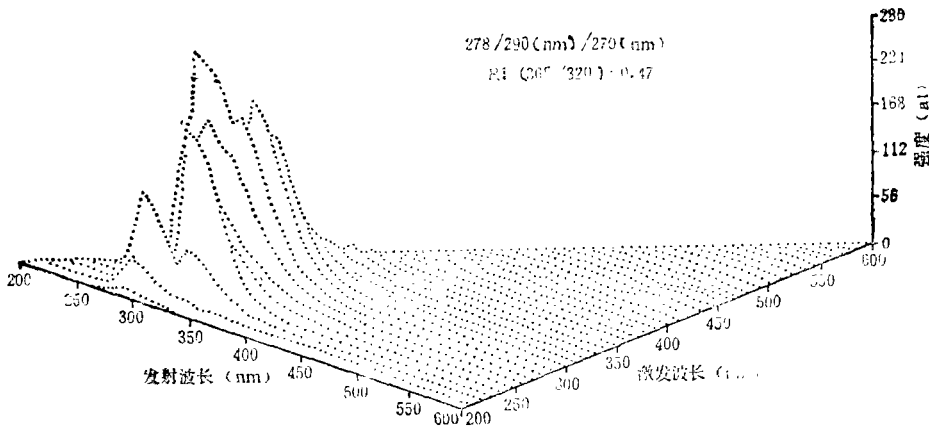


图6 典型气体/凝析油特征的海底沉积物的三维全扫描荧光谱图
(样品来自墨西哥湾南得克萨斯海岸)

调查区域不同的取样站位浅层沉积物的荧光谱图，它具有典型的气体/凝析油特征。我国东海长江口邻近陆架表层沉积物的正己烷抽提物作荧光扫描也获得相似于图5所示的特征荧光谱图（图7）。

Brooks等人提出用荧光强度比值 $R \left[\frac{\text{荧光强度 (Em/Ex = 365/274nm)}}{\text{荧光强度 (Em/Ex = 320/274nm)}} \right]$ 为主要参数，评价和预测勘探区域储油层的潜油能和开发远景及大致的油气类型。他们的实验经验表明，随着比值(R)的增大，深部储油层的油气潜在丰度也增大，R值越大油田开采远景也越大。当R值 < 0.8 时，表示只有很低的含油可能；R值在 $1.0 - 1.5$ 时，表示含有较少的油；如果R值 > 1.5 ，表示有较大量的潜油存在；当 $R > 2$ 时，虽不一定意味着有更丰富的油气存在，但显示了油气组份趋向简化或成熟。另一方面所测得的R值，也是芳烃环数的函数，比值R的大小可大致地估量三、四环芳烃对双环芳烃的相对优势比。

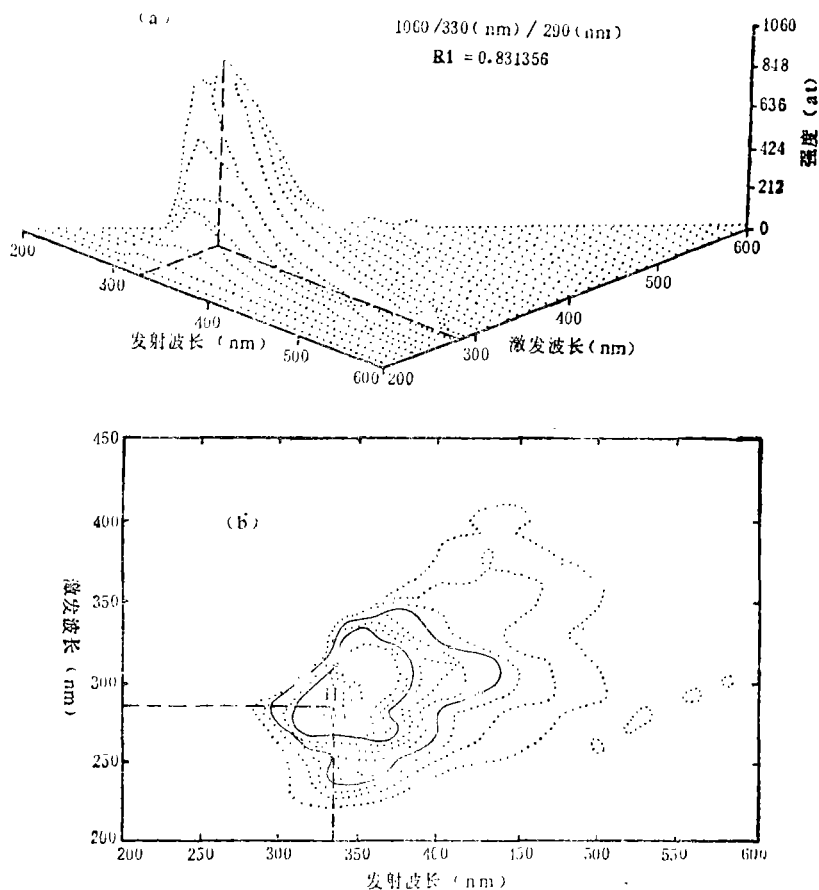


图7 (a) 典型现代沉积物三维荧光扫描图

(b) 荧光强度等高线图

(样品来自长江口站位G8005, 1980年6月)

通常三、四环芳烃主要存在于正常沸点的原油中，而双环芳主要存在于凝析油中，因此利用R值大小还可以推测原油类型。通常当R值 <1.0 时，表示是气或凝析油区域，而R值 >1.5 则表明是属油走向(Oil-Prone)区域。

Brooks等人还认为，15克干海洋沉积物正己烷抽提物的荧光强度 >1000 ，启示着测样点垂直深部存在着储油层并有很好的油气潜在丰度；荧光强度 <100 ，表明所测沉积物中芳烃含量几乎接近一般浅层水平，可认为深部不大可能存在着具有进一步勘探和开采的前景。他们把所测得的荧光强度值和荧光强度比值R分成5个等级(表1)描述所勘探区域海底深部储油层的潜油能的次序。

作者用三维荧光法测定了东海长江口邻近陆架表层沉积物中的多环芳烃含量和它们的环数分布特征。所获得的荧光强度和R值见表2所列。表2的荧光强度表明大部分站位沉积物都有数百以上，个别站位(4)竟高达1224，意味着所测的沉积物含有一定量的石油烃。另外大部分站位沉积物的R值小于0.8，结合所得的三维荧光光谱(见图7)具

表1 荧光强度和R值与储油层潜油能等级划分关系表

评 价 因 子		油 潜 储 量 次 序
荧 光 强 度 (at)	> 1200	5
	800—1200	4
	400—800	3
	200—400	2
	100—200	1
	< 100	0
R 值	> 2.2	5
	1.7—2.2	4
	1.2—1.7	3
	1.0—1.2	2
	0.8—1.0	1
	< 0.8	0

表2 长江口表层积物的荧光测定数据摘录表

站 位	荧 光 强 度	R 值	发 射 波 长 (nm)	激 发 波 长 (nm)
1	399	0.59	320	280
2	473	0.58	330	290
3	636	0.83	330	290
4	1224	0.49	330	290
5	286		440	410
6	252	0.84	340	300
7	151	0.69	340	290
8	91	1.01	330	290
9	278	0.55	340	290

有凝析油的特点。表层沉积物中含有一定量的烃类，可能来自二方面，一是从深部储油层缓慢渗透、扩散而来，另外也或许是从江河径流携带而来的陆源废油排放累积在底层所致。根据笔者在另一文中所得的色谱分析和有机碳同位素质谱研究结果和本文所得的各站位的荧光强度大体上随离河口距离增远而下降。因此可以认为来自江河排放的人为油类污染物长时间积累可能是主要的。

美国得克萨斯州西南部临近海岸的哈田斯匹滋县 (Hudspeth County) 境内，沿着62/180高速公路的一个断面共37个站位的离地表层4—5m深处的土壤的三维荧光扫描所得的结果 (见表3)。表3所列的荧光强度和R值可知，约有半数站位的土壤样的荧光强度 ≥ 100 ， $R \geq 0.8$ 。表明土壤中有含量不高的烃类存在；有半数的站位，其特征发射/激发波长约在320—330/290—300nm范围内，表明这些少量烃类具有气/凝析油特点。

表3 浅层土壤的荧光强度和R值表

站 位	荧光强度 (at)	R 值	发射波长 (nm)	激发波长 (nm)
1	32	0.72	330	300
2	165	0.42	320	290
3	26	0.56	320	290
4	36	0.45	330	290
5	14	0.96	320	300
6	99	0.40	320	290
7	31	1.54	330	290
8	18	1.20	340	300
9	33	0.83	340	300
10	890	5.67	370	330
11	994	2.31	350	300
12	48	1.02	350	310
13	42	0.37	330	290
14	3370	5.76	370	330
15	82	0.50	340	300
16	193	0.68	330	290
17	133	—	360	340
18	144	1.08	360	310
19	69	0.84	350	310
20	62	0.38	330	290
21	35	0.92	370	330
22	146	1.05	350	310
23	10	0.58	340	300
24	229	1.50	390	360
25	118	0.37	330	290
26	103	0.53	340	290
27	77	0.43	330	290
28	64	0.35	330	290
29	104	0.51	330	300
30	129	0.57	330	290
31	123	0.64	330	300
32	1855	4.19	370	330
33	327	2.31	340	300
34	89	0.93	330	290
35	10	0.74	330	300
36	395	1.37	360	330
37	308	7.34	370	330

结 束 语

三维全扫描荧光光谱是八十年代发展起来的最新荧光分析技术,它已成为有机地球化学勘探海上石油最为有效的方法之一。可采用荧光强度和荧光强度比值(R)两个参数来评价、预测海底深部储油能力和所属油气类型。

(收稿日期:1986年11月5日)

参 考 文 献

- [1] Brooks, J. M. and M. C. Kennicutt, 1984, Three Dimensional Total Scanning Fluorescence, Technical Report, Department of Oceanography, Texas A & M University.
- [2] Brooks, J. M. and M. C. Kennicutt, 1984, Geochemical Prospecting Prospecture Involving Piston Coring, Department of Oceanography, Texas A & M University.
- [3] Brooks, J. M. and M. C. Kennicutt, 1984, Salt Flat(Hudspeth County)Geochemical Survey--Summary and Data Interpretation Intekier Report, WWJ, Incorporated.
- [4] Brooks, J. M., M. C. Kennicutt, L. A. Barnard, G. J. Denox and B. D. Carey, Application of Total Scanning Fluorescence to Exploration Geochemistry, 15 th Annual Offshore Technology Conference May 2-5, 1983, Houston, Texas, USA
- [5] Hargrave, B. T. and G. A. Phillips, 1975, Estimates of oil Aquatic Sediment by Fluorescence Spectroscopy, Environ. Pollut., Vol. 8, P. 193-215.
- [6] Law, R. J., 1981, Hydrocarbon Concentration in Water and Sediments from U. K. Marine Water Determined by Fluorescence Spectroscopy, Mari. Pollut. Bull., Vol. 12, P. 153-157.
- [7] Wakehmen, S. G., 1977, Synchronous Fluorescence Spectroscopy and its Application to Indigenous and Petroleum--Derived Hydrocarbons in Lacustrine Sediments, Environ. Sci. Technol., Vol. 11, P. 272-276.
- [8] Zhu, Gui-Hai, and J. M. Brooks, 1985, Studying Source of Organic Matter in Recent Marine Sediment by Carbon Isotopic Mass--Spectromecter, Proceedings of BCEIA, Vol. 2, P. 1774--1782.

APPLICATION OF TRIDIMENSIONAL FULL RANGE SCANNING FLUORESCENT SPECTROSCOPY TO MARINE PETROLEUM EXPLORATION

Zhu Guihai

(The 2nd Oceanographic Institute of National Oceanographic Bureau, China)

Jame M. Brooks

(Department of Oceanography, Texas A & M University, USA)

Abstract

The tridimensional full range scanning fluorescent spectroscopy is a new technique developed in 1980s. The tridimensional spectra are composed of emissive wave length, excited wave length and fluorescent intensity and can be expressed as intensity contours, or digital lists describing the concentration of measured components. This new technique can not only improve the measuring sensitivity and the selectivity of molecular structures, but also can directly measure complicated mixtures.

The authors of this paper use this technique and measure the aromatic hydrocarbons extracted from sea-water, marine sediments and marine biota. Applying the ratio "R" between the fluorescent intensities and the fluorescent intensity of a definite wave length, the geochemical exploration was effectively carried out and provided important informations for the evaluation of regional potential of oil/gas and the prediction of oil/gas type.