

三维荧光指纹技术 及其在石油地球化学勘探中的应用

雍克岚

(地质矿产部石油化探中心,合肥 230022)

作者对三维荧光指纹分析技术进行研究。提出原油及有关样品三维荧光指纹图的共性指标 T_1 ($Ex228nm/Em340nm$) 和差异指标 (S, X, K, F, R), 并将指纹图分为 O、B、Q、P 四种类型, 这些共性指标和差异指标有利于鉴别样品的荧光异常, 可为油/油对比、油/岩对比、地表化探应用等提供可靠的依据。

关键词 三维荧光指纹技术 共性、异性指标 地球化学勘探

作者简介 雍克岚 女 45岁 工程师 分析化学

0 前言

地下油气藏中芳烃类物质的含量仅次于烷烃和环烷烃, 是原油的主要组份之一。由于低环芳烃有较高的蒸气压与一定的溶解度, 在地球化学、地球物理诸多因素的作用下, 缓慢地向地表运移, 形成可以检测的芳烃异常, 为油气索源提供信息。

芳烃及其衍生物具有大 π 键, 三维荧光光谱对此具有良好的检测能力。三维荧光是以激发波长、发射波长和荧光强度为座标的三维空间谱图。用三维立体光谱图和强度等值线图描述被测样品组份分布以及浓度高低, 可全面展示样品的荧光信息, 利于综合考虑样品的组份分布特征和量值关系。本文在深入研究原油及其有关样品的三维荧光光谱的基础上, 首次提取了一定地球化学意义的并可反映油气特点的荧光指纹指标, 包括共性指标与指纹鉴别分类指标, 为油/油、油/岩、油/非油对比及油气化探解释提供依据。

1 三维荧光指纹技术原理

荧光通常发生于具有刚性结构和平面结构 π 电子共轭体系的分子中, 随着 π 电子共轭度和分子平面度的增大, 荧光强度随之增大, 光谱相应红移, 芳烃苯环数目的增加, 其荧光光谱的形状和强度也相应发生变化, 因此荧光光谱是提供芳烃类组份分布与浓度大小的一种特效测试手段之一。

荧光用于定量分析的依据是: 在一定浓度范围下, 荧光强度与其浓度成线性关系, 并遵循下列公式:

$$F = 2.3K\Phi\epsilon C$$

式中 ϵ 为被测物质的摩尔消光系数; Φ 为被测物质荧光效率; C 为被测物质的浓度。

在测试条件中,荧光强度激发波长和发射波长的共同制约,对于各种荧光物质可以找到一个激发/发射的“波长对”,此处荧光强度为最大,在三维荧光光谱中则以顶峰形式出现。在混合物中,由于各组份各自的 ϵ 和 Φ 都不相同,因此各组份的顶峰位置也各不相同。组份相近的荧光物质荧光顶峰可能部分互相叠合。总之,我们可以根据某样品的三维荧光光谱的顶峰位置和其他各方面的特点,大致区分物质的组份与组成,进而建立指纹辨认指标。

三维荧光光谱是发射强度(F)—激发波长(λ_{Ex})—发射波长(λ_{Em})的三维矩阵光谱。它的表示方法有两种:一是以发射波长为 x 轴,激发波长为 z 轴,荧光强度为 y 轴的三维荧光立体图;二是以发射波长为 x 轴,激发波长为 y 轴的荧光强度等值线图。这两种方法可直观和定量的提供全部荧光信息。图1是混合标准芳烃的三维荧光光谱图,表现了一环至五环标准芳烃在荧光三维坐标上的分布情况。对于纯荧光物质而言,其发射光谱的形状不受激发波长影响,但荧光强度却与激发波长相关。对于混合荧光物质由于各组份的 Φ 和 ϵ 各不相同,所以其发射光谱的形状和强度都随激发波长的不同而变化。从图1可以观察到随着芳烃的增加,顶峰位置逐渐红移,由于各荧光物质的荧光强度受激发波长和发射波长共同制约,所以各自的顶峰位置分布较开,错落有序,这也是三维荧光光谱易于定性的优点所在。同时图1还可以看到 $Ex228nm/Em340nm$ 处的峰顶基本为二环芳烃化合物(如萘系物等),而 $Ex256nm/Em363nm$ 处基本为三环芳烃化合物(如菲系物等)。

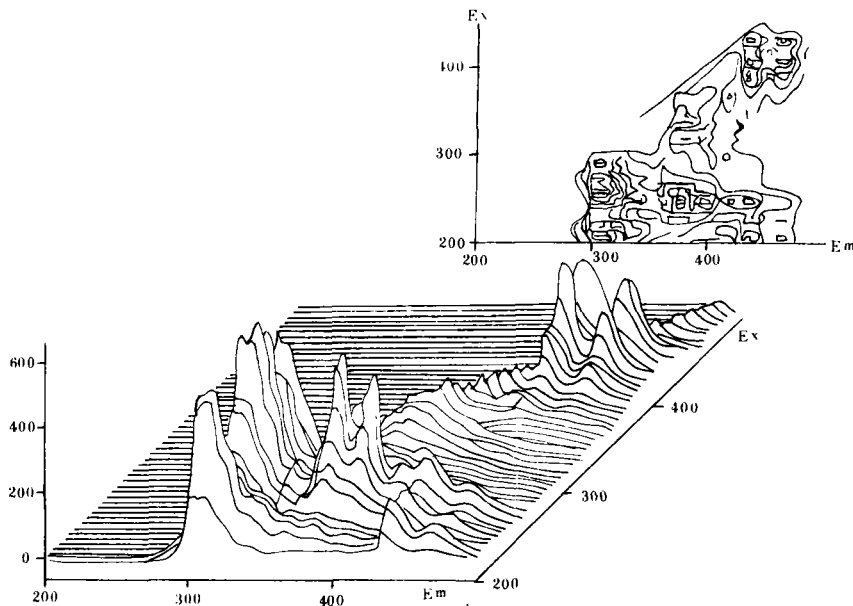


图1 标准芳烃三维光谱图

图2是东海某原油的三维荧光光谱图与等值线图。以往使用的以 $Ex265nm$ 为激发波长的荧光光谱在三维图中的位置用粗线表示,不难看出单一的固定波长的荧光光谱图形平缓,极值与拐点较少,只能反映激发波长为 $265nm$ 时的一个单一剖面光谱,很可能遗漏反映荧

光特征的有用指标。三维荧光光谱是激发波长在某一区间内的(如从 200nm 到 500nm)所有发射光谱的集合体,所以它能提供比二维荧光多得多的信息,其等值线图集中体现了样品成分和组成方面的微观特征,可作为指纹图进行研究。图 3 为不同样品的三维荧光光谱指纹图。

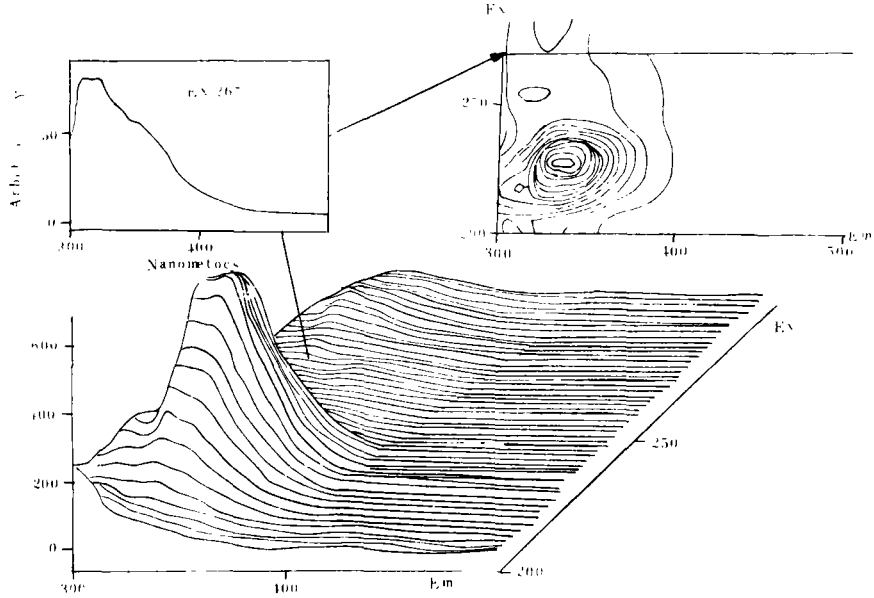


图 2 东海原油 YDH-2 三维荧光光谱立体图等值线图及二维荧光光谱的关系

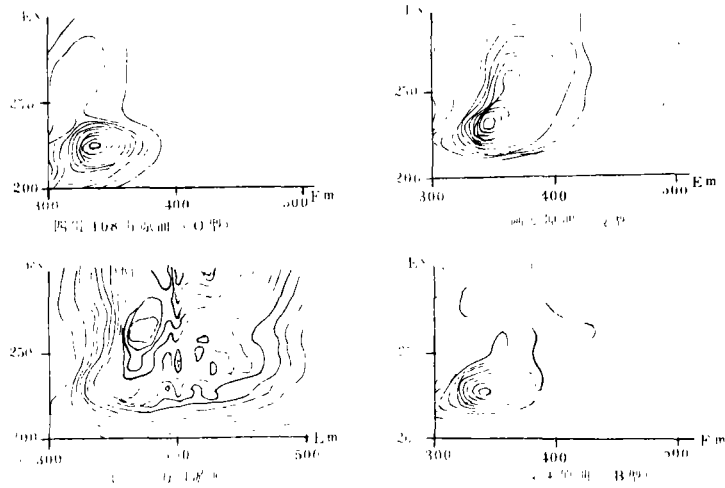


图 3 不同样品的三维荧光指纹图

2 方 法

2.1 方法提要

原油、土壤与岩屑(芯)样品分别用石油醚(60°—90°馏份)溶解和冷提取,将所得溶液或萃取液进行三维荧光分析,研究其芳烃类组份的荧光特性。

2.2 溶剂

石油醚经严格去芳烃处理,使其荧光强度 $F_{320} < 0.2$ ($E_{x265\text{ nm}}$),石油醚与正己烷作萃取剂的对比试验统计计算,廉价的石油醚可以代替正己烷作提取剂,效果一致。

2.3 样品预处理

称取一定量的原油,用处理纯化过的石油醚作溶剂,将原油溶于石油醚,溶液浓度稀释至 0.01mg/ml 以下,取清液三维荧光分析。

土壤、岩屑与水样用纯化处理的石油醚或正己烷作抽提液,以减少极性化合物的摄入,取清液,作三维荧光分析。

2.4 仪器

本方法使用的仪器为英国 PE 公司的 LS-50 荧光光度计,日本 EPSON PCAX 2 计算机,EX-800 打印机以及美国 IIP 公司的绘图仪 HP7440。

2.5 测试条件

样品浓度务必控制在荧光分析的线性范围中,以防止荧光猝灭,这是获取样品荧光三维指纹图的关键,也是保证指纹图唯一的必要条件。

检测波长(λ)范围 $E_{x200} \sim 500\text{ nm}$, $E_{m200} \sim 500\text{ nm}$,或根据需要改变。狭缝宽度为 5nm (E_x 和 E_m)。扫描速度为 800、扫描次数为 50(或根据需要改变)、波长间隔为 2nm(或根据需要改变)。

2.6 提供的分析结果

三维荧光光谱立体图、等值线图以及任意指定的二维荧光光谱图;三维荧光光谱指纹参数 S 、 T_1 、 α 、 K 、 R 值以及指纹图形状类型 O、B、P、A;任意激发/发射波长处的荧光强度值;以及选取时对油气化探有特殊意义的波长对和相应的荧光强度值。

3 结果与讨论

在研究各种地质样品的三维荧光光谱的过程中发现原油及其有关样品的荧光光谱具有共性,借此可以区别其它来源(指非油气造成的)所产生的荧光异常,而且发现在具有共性的图形中存在者关键差异,这些个性差异是建立区别指纹与模式的依据。

3.1 基本观点

(1) 原油及其有关样品的最大荧光强度出现在同一激发/发射波长附近($E_{x228\text{ nm}}$ / $E_{m340\text{ nm}}$,基本 $< \pm 5\text{ nm}$),即原油及其有关样品的三维荧光光谱具有相近的主峰位置,揭示了原油虽然种类繁多,但它们的组份与组成具有原油所共有的特性,这一共性对于判别荧光异常是否与地下油气源有关极其有利。

在此说明一下,本文所提的原油是指在国内数盆地几十个原油以及国外六个原油样品,与原油有关的样品指岩心、岩屑、油田水、油田上方土壤与水样等。

(2) 原油及其有关样品的三维荧光光谱除了具有相近的主峰位置外,指纹图的其它指标各不相同,即有不同的荧光个性。其差异特征指标可用指纹图形状 S 、指纹走向 α 、主峰陡度 K 以及特殊波长对处的荧光强度比 R 等指标加以区别。

(3) 原油及其有关样品的荧光指纹图形状可分为 O、B、Q 三种类型,煤及其有关样品的荧光指纹图为 P 型,每种形状指纹图分别有其相应的 α 、 K 、 R 的参数值区间范围,这些参数可作为指纹分类的依据,还可作为油气化探判断定量指标。

3.2 三维荧光等值线图形状类型的划分方法

(1) 等值线图区间的划分:过主峰 $E_x228nm/Em340nm$ 作两直线分别平行于 x 、 y 轴,将等值线图分为四个区间 I、II、III、IV (见图 4)。

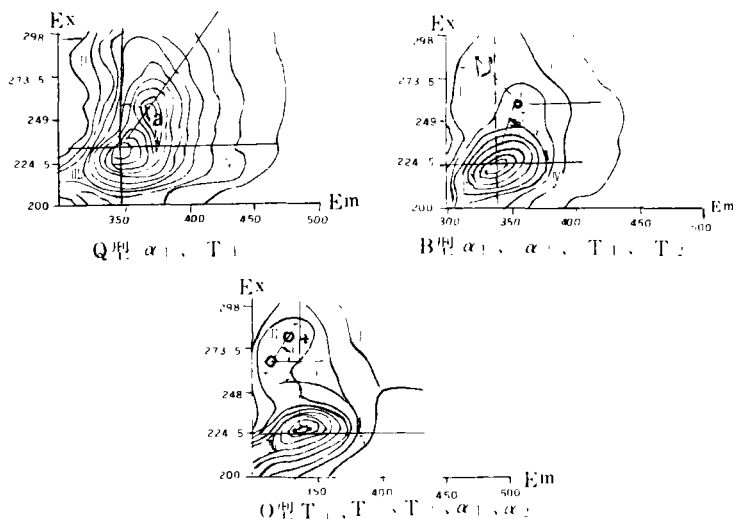


图 4 各种图形 α_1 、 α_2 、 T_1 、 T_2 、 T_3 示意图

(2) 等值线图主、次、三、四峰 (T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4) 的确定。主峰为 T_1 , 主要为二环芳烃化合物(如萘系物)的显示,在第 I 区间内的次峰为 T_2 , 主要为三环芳烃化合物(如菲系物)的显示。在第二区间内的次峰为 T_3 、 T_4 。

(3) 划分 O、B、Q、P 型:O 型有 T_1 、 T_3 (或 T_4) 的图形;B 型有 T_1 、 T_2 、 T_3 (或 T_4) 的图形;Q 型只有 T_1 、 T_2 的图形;P 型有 T_1 、 T_2 而且在 T_2 右侧有并列峰的图形。

3.3 差异特征量指标的规定

(1) 指纹走向指标(α)的意义:反映主次峰位置角度大小的特征

在 O 型图中, T_1 、 T_3 连线与 x 轴正方向的夹角为 α_1 、 T_3 、 T_4 连线与 x 轴正方向的夹角为 α_2 、 T_1 、 T_4 连线与 x 轴正方向的夹角为 α_2 。

在其他图形中, T_1 、 T_2 连线与 x 轴正方向的夹角为 α_1 、 T_2 、 T_3 连线与 x 轴正方向夹角为

α_2 。

(2) 主峰陡度指标(K)的意义:反映主峰随波长增大峰高降低的速率,也是指纹立体变化的一个特征参数, K 值的大小反映了轻组份多少, K 值偏大,表明轻组份相应多。

(3) 各特征峰的荧光强度值。

(4) 两特征峰的荧光强度值的比值(R):如主峰 T_1 的荧光强度值与次峰 T_2 的荧光强度值之比 F_1/F_2 , $R=F_1/F_2$

上述各差异指标,从各个不同方向反映不同样品在组份与组成方面的差异,尤其反映了轻重组份的比例与分布上的区别。

3.4 各类样品三维荧光指纹图特征

3.4.1 原油荧光指纹图类型与特征

将收集国内外几十种原油样品用石油醚溶解,稀释至 0.01mg/ml 以下作三维荧光分析,获取三集荧光指纹图,采集特征参数,汇编于表 1,有代表性的原油的三维荧光指纹图列于图 3。

表 1 油/油对比三维荧光指纹参数

序号	文件号	来源地	顶峰位置 Ex/Em	形状(S)	走向		陡度 K	比值 R	备注
					α_1	α_2			
1	YPH1-2	平湖 1 井-2	226/340	O	128	75	0.69	8.18	
2	YDH-1	东海	227/340	O	125	76	0.69	6.30	
3	YDH-2	东海(稀 10 倍)	228/340	O	125	76	0.69	6.52	
4	YCU108	四川川 108 井	224/339	O	104		0.74		
5	YXC109	四川川 109 井		O					
6	YXJS18	新疆沙 18 井	227/341	O	115		0.69		
7	YZXJS15	新疆沙 15 井	226/341	B	58	166	0.60	2.95	
8	YNXJS22	新疆沙 22 井	228/343	B	64	164	0.69	5.58	
9	YPH1-1	平湖 1 井-1	227/341	B	63	113	0.66	3.77	
10	YE1	印尼 Ikan	227/342	B	54	143	0.57	2.94	
11	YE2	印尼 Arджуа	227/341	B	58	137	0.63	3.82	
12	YE3	马来西亚 Tapis	227/341	B	61	142	0.63	4.20	
13	YE6	文莱原油	227/340	B	60	137	0.63	5.94	
14	YE4	印尼 Wallo	228/343	Q	51		0.51	1.92	
15	YE5	阿曼原油	230/344	Q	47		0.46	1.58	
16	YSLH03	胜利油田	227/343	Q	50		0.40	1.75	
17	YCUC9	中原春 9 井	229/343	Q	51		0.51	1.71	
18	YLT12	下辽坨 12 井	233/347	Q	47		0.40	1.63	
19	YCU3-4	江苏 3 井原油	234/346	Q	45		0.43	1.58	
20	YCU169	江苏 169 井原油	228/344	Q	48		0.40	1.38	
21	YSU158	江苏 169 井原油	227/345	Q	49		0.46	1.68	
22	YOZ22	长 17 井-22	227/343	Q	51		0.46		
23	YOZ24	长 17 井-24	226/342	Q	53		0.49		

从上述图表中可见:(1)表中各原油的顶峰位置基本不变,主峰位置 Ex228nm/

Em340nm,变动 $\lt \pm 5\text{nm}$; (2)原油三维荧光指纹图可分为三种类型O、B、Q型,分别代表凝析油、轻质油和较重质油; (3)各种不同类型指纹图的差异特征指标参数范围各不相同,见表2; (4)同一图形类型的原油也不全同,存在各自的特性,可根据 α 、 K 、 R 等值加以细分。

表2 原油不同类型荧光指纹图特征参数范围

序号	油性质	图形状(S)	API	走向角		陡度K	比值R
				α_1	α_2		
1	凝析油	O		100°~130°	60°~80°	0.65~0.80	>6
2	轻质油	B	>35	55°~65°	110°~70°	0.55~0.70	2.5~6
3	较重质油	Q	≤ 35	45°~60°	无	0.40~0.60	<2.5

考察走向角 α_1 与比值R,陡度K与比值R,陡度K与走向角 α_1 的关系(见图5),可以看到O、B、Q三种图形的区间划分清晰,各指标趋大时为O型(凝析油)、各指标趋小时为Q型(较重质油)、而B型介于两者之间(轻质油)。

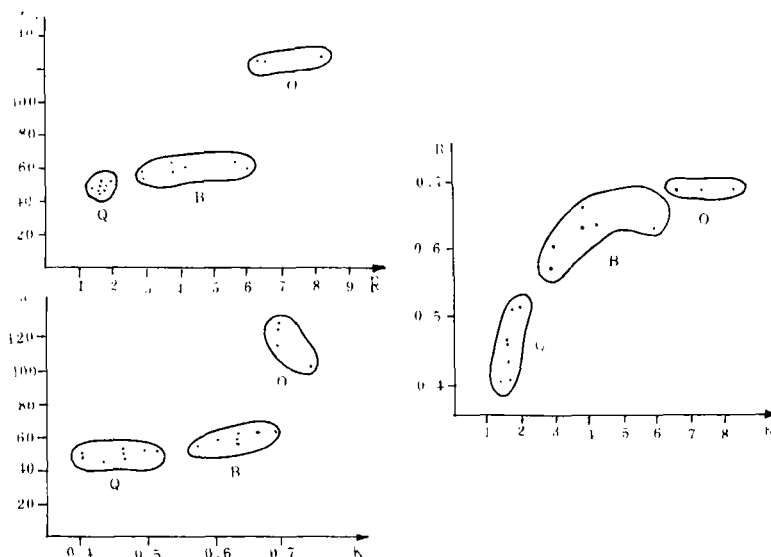


图5 原油三维荧光指纹图特征 α 、 K 、 R 区间范围的分布

考察原油含硫量S%、重度API与荧光指纹图之间的关系,将国外四种原油的有关参数列于表3,予以比较,可发现如下现象。

表3 原油含硫量、重度和三维荧光指纹图特征参数的关系

名称	原油物性				三维荧光指纹图特征参数							
	d ₄ ⁰	API	S(%)	资料来源	图 形		走向角 α ₁		陡度 K		比值 R	
					顶峰 Ex/Em	图形 S	平均	范围	平均	范围	平均	范围
文莱	0.8229	40.5 >35	0.057 (<0.2)	安庆 评价	227/340	B	61°	55°~65°	0.63	0.55 ~0.70	5.94 2.5~6	
印尼 Ardjuna	0.8447	36 >35	0.10 (<0.2)		227/341	B	56°	55°~65°	0.63	0.55 ~0.70	3.82	2.5~6
印尼 Wallo	0.8505	35 =35	0.65 (>0.2)	进口 评价	228/343	Q	51°	45°~60°	0.51	0.40 ~0.60	1.92	<2.5
阿曼	0.8512	34.5 <35	0.84 (>0.2)	原油情 报论文	230/344	Q	47°	45°~60°	0.46	0.40 ~0.60	1.58	<2.5

(1)API>35者为B型(或O型)API≥35者为Q型;(2)随S%递增、API递减,走向角α₁、陡度K、比值R都随之降低,表明重组份增多。

总之,原油的三维荧光指纹图类型及特征指标与原油性质有密切关系,是油/油对比在芳烃组份研究方面的又一项可信指标。

3.4.2 岩屑(芯)荧光指纹图类型与特征

将若干口井有代表性的岩屑(芯)样的荧光指纹特征参数列于表4,选择几个指纹图列于图6。

表4 若干岩屑荧光指纹特征参数

井号	样号	深度	岩 性	顶峰 T ₁	F ₁	图形	K	R	备注
沙15井	1	5247	灰色细砂岩油砂	226/342	11900	Q	0.60	2.38	油砂
	2	5256	浅灰绿色油砂岩	226/342	17130	Q	0.60	2.60	油砂
	3	5293	黑灰色泥岩	225/341	20210	P(257)	0.63	3.47	泥岩
	4	5313	煤	226/342	215500	P(257)	0.66	4.56	煤
	5	4337	红棕色细油砂岩	225/341	204000	Q	0.51	2.37	油砂
沙22井	S-432	4159	棕色泥岩煤屑	224/340	4136	P(257)	0.63	2.82	煤
	S-443	4215	灰色泥岩,灰色粉砂岩	227/339	477	B	0.63	3.02	气层
	S-444	4220	棕色泥岩,灰色粉砂岩	227/340	435	B	0.63	3.09	气层
	S-482	4410	灰色细砂岩,灰色泥岩	227/341	1107	Q	0.54	1.94	油层
	S-483	4415	灰色泥岩,灰色细砂岩	227/340	839	Q	0.60	2.51	油层
	S-484	4420	灰色泥岩,灰色细砂岩	227/340	1112	Q	0.60	2.27	油层
	S-495	4475	黑色泥岩,灰色泥岩	227/342	3651	Q	0.50	1.65	油层
		4876	浅灰色岩屑砂岩	226/342	193	O	0.74	3.44	气层
宋1井	6	1790	生油岩	225/341	125248	Q	0.60	2.00	生油岩
	7	2461	火山碎屑岩	223/340	7780	Q	0.60	2.14	火山碎屑岩
	8	2545	火山碎屑岩	223/340	5760	Q	0.63	2.73	火山碎屑岩
长-17井	1			226/342		B	0.60		气顶岩屑

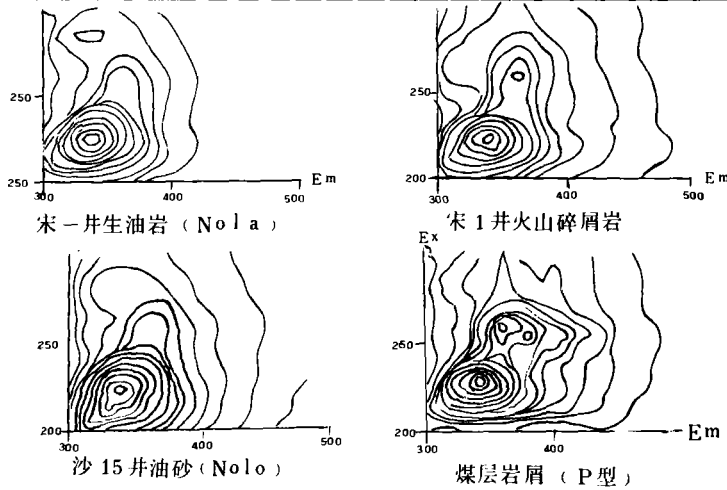


图6 不同岩屑三维荧光指纹图

从图表中可见:(1)岩屑样品保持与原油相似的共性,主峰位置在 $Ex228nm/Em340nm$ 附近,变动 $< \pm 5nm$,说明井中各点都受该地原油运移的影响;(2)油岩样品的三维荧光一般为 Q 形,煤岩或与煤有关的泥岩样品的三维荧光指纹图一般为 P 形。各种图形参数范围的划分与对原油的划分一致。表 5、图 6 油层 R 值趋小气层趋高;(3)原油与同层油岩对比,原油的芳烃组分轻于源岩组份。

表 5 不同类型岩屑指纹图特征参数范围

序号	形状 S	岩屑性质	顶峰位置 Ex/Em	走向		陡度 K	比值 R
				α_1	α_2		
1	O		220nm/340nm	100°~130°	60°~80°	0.65~0.80	>6
2	B		226nm/340nm	55°~65°	110°~170°	0.55~0.70	2.5~6
3	Q	含油层	226nm/340nm	45°~58°	/	0.40~0.60	<2.5
4	P	含煤层	226nm/340nm	30°~45°	/	0.60~0.75	2.5~6

3.4.3 地表土样或水样荧光指纹图类型特征

地表样品,情况较为复杂,虽然抽提和萃取溶剂选用低极性的溶剂,以减少极性化合物的摄入,但仍应考虑各种因素的干扰,它们的三维荧光指纹图特征为以下几种情况:

(1)处在下伏油藏运移影响范围中的地表样品,其荧光指纹图主峰略小于原油共性指标主峰位置(例 $Ex224nm/Em336nm$ 的位置小于 $Ex228nm/Em340nm$),一般差值 $< 10nm$ 。这是由于芳烃运移过程中轻组份分离而造成的,指纹图形状一般为 Q 型。地表化探指标可选用主峰“波长对”的荧光强度与第二峰“波长对”荧光强度作为判断指标。在化探扫面工作中按所选的特征“波长对”进行点测,既快速又准确。

(2)处于油型气田运移影响范围中的地表样品的荧光指纹图主峰位置略小于当地原油的主峰位置,指纹图为 B 型,地表化探指标可选用主峰荧光强度和其他特征的荧光强度,以及它们的比值。实践表明在气田上方用比值 R 作为化探指标很有效。

(3)对于个别污染区或污染点,可根据三维荧光指纹图的主峰位置的大幅度偏移、几处出现顶峰、R 值超出范围等考虑非油气所造成的污染,予以剔除。

图7列了不同来源部分地表样品的荧光指纹图。其中包括油田上方、气田上方、杂有植物根的、汽油的土壤样品的三维荧光指纹图。它们的三维荧光指纹参数如表6所示:

表6 部分土壤样品荧光指纹参数

序号	土样性质	主峰 (Ex/Em)	走向 α	形状 S	比值 R
1	油田上方	225/340	60°	Q	1.88
2	气田上方	223/338	56°	B	4.63
3	植物根	223/340	90°	/	0.83
4	汽油	220/290	90°	/	45.96

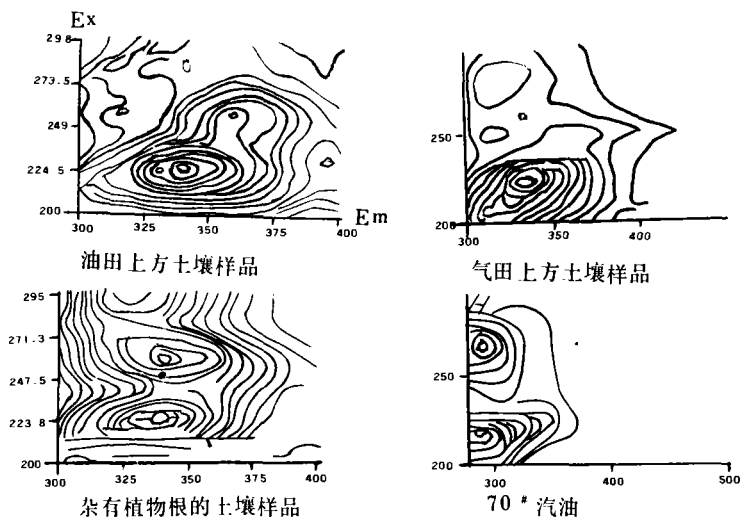


图7 各种不同环境的土壤样品三维荧光指纹图

从上述原油及其有关样品的三维荧光指纹指标可见类似的特征,反映了井下岩屑、地表土样都受油气运移影响。可以根据它们的差异指标进行油/油、油/岩、油/非油等对比,选取特征“波长对”的荧光强度值及它们的比值作为评价油气异常的参数依据。因此三维荧光光谱法可用于石油芳烃的地球化学研究,又可直接服务于油气地表化探,是值得深入开发的新课题。在此再次强调的是本方法的关键是获取真实的三维荧光指纹图,以及在此基础上采集有关特征参数,这才能使三维荧光指纹图赋予实质性的价值。

(收稿日期:1991年11月14日)

参 考 文 献

1. Brooks JM. Offshore Surface Geochemical Exploration, *Oil & Gas Journal* 1986
2. 蒲国刚等. 仪器分析原理, 中国科技大学出版社, 1988
3. 朱桂海等. 三维全扫描荧光光谱在海洋石油勘探中的应用, *石油实验地质* 1987; 9(3)
4. 陈国珍. 荧光分析法, 科学出版社, 1975
5. SB. Brown Ed. *An Introduction to Spectroscopy for Biochemists*, 1980; 70~114

THREE DIMENSIONAL FLUORESCENT FINGERPRINT TECHNIQUE AND ITS APPLICATION TO PETROLEUM EXPLORATION

Yong Kelan

(Petroleum Chemical Exploration Centre, MGMR,)

Abstract

Studying the three dimensional fingerprint analysing technique, the author proposes the similiarity indexes T_1 (Ex228nm/Em 340nm) and the differential indexes (S, α, K, F, R) for the three dimensional fingerprint graph of crude oil and related samples, and the finger graph is divided into four types i. e. O, B, Q, P. These nidexes are favourable to differentiating fluorescent abnormalities, providing solid basis for correlations of oil /oil, oil/source rock, and application to surface chemical exploration, etc.