

# 生油岩可溶物的显微荧光 在划分有机质类型中的应用

李佩珍 张学军 王丽华 刘庆

(胜利石油管理局地质科学研究院, 山东东营 257015)

本文对 4 块标样和 4 块现代生物及自然剖面样品的可溶有机物进行显微荧光光谱的测量分析表明: 标样的荧光, 随着芳环数的增多,  $\lambda_{\max}$  向长波移动; 浮游植物、石孔藻等水生生物光谱峰在兰区, 马尾藻、桉树叶等陆生植物光谱峰在红区; 利用物质原始有机质的差异, 用氯仿 A 的  $\lambda_{\max}$  与干酪根腐泥组关系图, 可以进行生油岩类型的划分。

关键词 可溶物 显微荧光光谱 有机质类型

第一作者简介 李佩珍 女 43 岁 高级工程师 有机地球化学和有机岩石学

多年来人们用镜下鉴定、碳同位素、元素分析等手段对生油岩中的有机质进行类型划分, 取得了可喜的成绩。但是由于富氢干酪根易与无机矿物(黄铁矿)粘结在一起, 使干酪根不纯, 影响了类型的正确划分。为此, 本文提出用氯仿 A 的荧光参数进行类型划分, 着重讨论某些现代生物和岩石样品的氯仿 A 以及它们的芳烃、非烃的荧光特征变化, 以完善和补充类型的划分工作, 探讨其可能的地化意义。

## 1 样品处理和分析方法

(1) 将标样与光片粉混合, 放入压片机内镶嵌制成光片, 用 0.05 $\gamma$  氧化铝抛光。

(2) 现代生物和岩石用氯仿抽提, 获得的氯仿 A 经柱色层分离出饱和烃、芳烃、非烃和沥青质 4 种馏分, 取其中芳烃、非烃。

(3) 分别将氯仿 A、芳烃、非烃直接涂片于玻璃载片上, 在 -10 $^{\circ}$ C 以下冻结 24 小时以上, 使样品在凝结状态下用显微荧光光度计进行测量, 得到荧光光谱谱图和荧光参数:  $\lambda_{\max}$  (谱图的主峰波长)、 $I_{546}$  (荧光强度) 等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标样的荧光光谱

图 1 选取 4 块标样作荧光分析, 萘和菲是以共用两个相邻碳原子的方式相互稠合的多环芳烃, 二

环的萘  $\lambda_{\max}$  在 490nm, 三环的菲  $\lambda_{\max}$  在 515nm; 蒽是萘的衍生物, 俗名叫萘并乙烷, 在两个苯环的二号位上加了 2 个 -CH<sub>2</sub> 助色基团, 使得荧光光谱增强并兰移,  $\lambda_{\max}$  移至 485nm 处; 芘是具有 5 环的共轭体系, 芳核缩合程度大, 使荧光强度减弱,  $\lambda_{\max}$  红移至 564nm 处。

以上说明, 以苯环为基础的芳香族和杂原子化合物具有共轭体系, 受兰紫光的照射后, 使被激发的电子由不稳定向稳定性过渡时, 在可见光区内见到它们所发射的荧光, 而这种荧光光谱是根据分子的环数由少到多以及芳核缩合的程度按照如下波谱变化的:

紫	兰	绿	黄	橙	红	
400	450	500	550	600	650	700(nm)

### 2.2 现代生物的荧光特征

现代生物中的氯仿 A 及其族组分的芳烃、非烃有荧光, 但烷烃和沥青质不具有荧光。同一块样品中的氯仿 A、芳烃、非烃又按照各自分子内部的结构组成, 表现出不尽相同的荧光性(图 2)。

(1) 图 2(a) 浮游植物的氯仿 A 光谱呈现从 470nm~700nm 的宽峰带, 主峰位置在 600nm, 而芳烃和非烃有一个短波长的双峰型,  $\lambda_{\max}$  分别在 487 和 515nm, 样品的碳同位素  $\delta C^{13}$  值分布于 -21.11%~-27.2%, 相应烷烃色谱示出主要生成 nC<sub>23</sub> 以前的轻烃, 说明在浮游植物中主要是脂肪族和低芳核

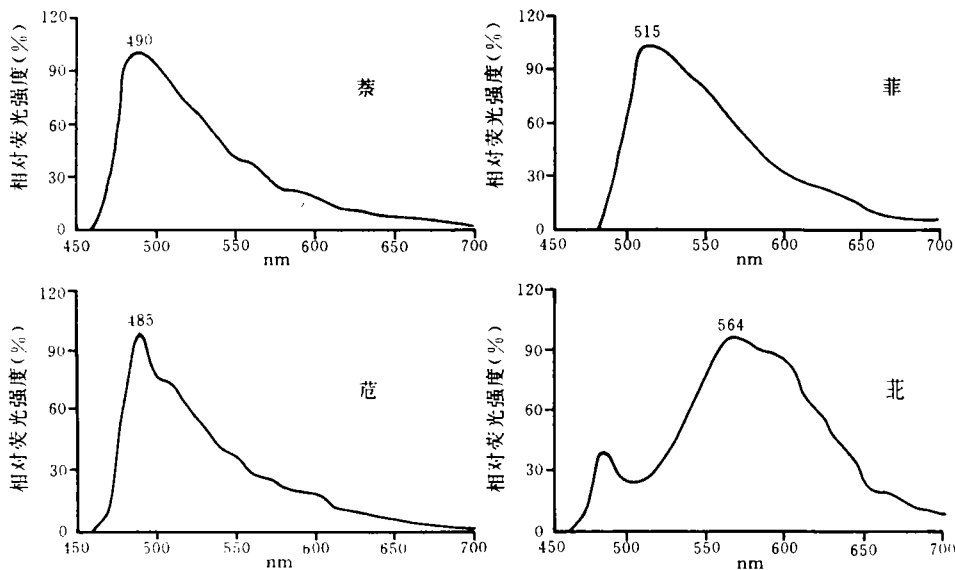


图 1 标样荧光谱图

的杂原子,是一种典型的腐泥型物质。

(2)图 2(b)马尾藻属褐藻门类,是一种水生植物,茎内含有较多的木质纤维,氯仿 A 和非烃光谱图  $\lambda_{max}$  均在 700nm,而芳烃  $\lambda_{max}$  在 510nm,它的烷烃色谱主峰碳在  $C_{25}$ ,表明此物不但含低环的烃类,而且含有高环的烃类,这可能与它的食物既有水生又有来源于陆地的植物碎屑有关,属于一种过渡类型的物质。

(3)图 2(c)桤柳叶样品取自东营含盐碱陆地,3 种组分镜下呈深红色的荧光, $\lambda_{max}$  均在 680nm~700nm 处,碳同位素  $\delta C^{13}$  是 -28.6‰,烷烃色谱主峰碳为  $C_{31}$ ,主要形成  $nC_{24}$  以后的重烃,是典型的陆生植物。

(4)图 2(d)石孔莼 3 种组分的光谱曲线有很大的差别,氯仿 A 的  $\lambda_{max}$  是 700nm,芳烃和非烃的  $\lambda_{max}$  都是 495nm。以铀玻璃作标准,测得的荧光强度值: $I_{氯仿A} = 0.69\%$ ,  $I_{芳烃} = 12.57\%$ ,  $I_{非烃} = 17.04\%$ ,氯仿 A 的强度最低,而分离出的芳烃、非烃的强度比它大十几倍。烷烃色谱主峰碳为  $C_{17}$ ,主要形成  $C_{23}$  以前的轻烃,追究氯仿 A 强度低、谱图主峰在红区的原因,主要是氯仿 A 中 40.4% 的缩合环沥青质含量高,因此起着很强的抑制作用,分离后还其有机质的本来面目。浮游植物氯仿 A 谱图也即如此。

(5)图 2(e)德 3 井生油岩样品,干酪根镜鉴为典型的 I 型干酪根,氯仿 A、非烃、芳烃的荧光峰值  $\lambda_{max}$  分别是 510nm,510nm 和 480nm,特别是芳烃

谱图,显示了仅有低环化合物的物质。样品的镜质体反射率为 0.34%,表明是一块未成熟、类型好、以脂肪烃和低环烃为主的样品。

### 3 生油岩氯仿 A 的荧光特征

氯仿 A 是岩石中可溶有机质的混合物,其发光的机理是比较复杂的,实际是各种成分荧光信号的叠加。但通过对 60 多块生油岩的分析结果表明,它仍是一个较好划分类型的参数。图 3 是阳 8 井和富 7 井氯仿 A 的荧光光谱图,它们各取同层位、接近井深的两块不同干酪根类型的生油岩氯仿 A,其荧光光谱图有明显的差异,阳 8 井埋深在 1797.0m I 型干酪根的  $\lambda_{max}$  在 509nm 处,埋深在 1755.0m 的 II 型干酪根的  $\lambda_{max}$  在 605nm 处(图 3a)。同样富 7 井的现象也很相似(图 3b),即腐泥型的  $\lambda_{max}$  在兰区,腐殖型的  $\lambda_{max}$  在红区。这和上述现代生物的荧光特征吻合。因此我们就利用氯仿 A 的这一荧光特征作为划分生油岩类型的参数。图 4 是根据透射光下鉴定的干酪根类型以及它们的腐泥组含量对氯仿 A  $\lambda_{max}$  作图。由图看出:镜质体和惰质体含量占 95% 以上,腐泥组含量基本趋于零的煤和部分 II 型干酪根,  $\lambda_{max}$  接近 700nm;腐泥组含量在 2%~20% 的 III、I<sub>2</sub> 型,  $\lambda_{max}$  在 600nm,腐泥组含量在 60%~70% 的 I<sub>1</sub> 型,  $\lambda_{max}$  在 500~540nm,腐泥组含量大于 80% 的 I 型,  $\lambda_{max}$  在 510nm。

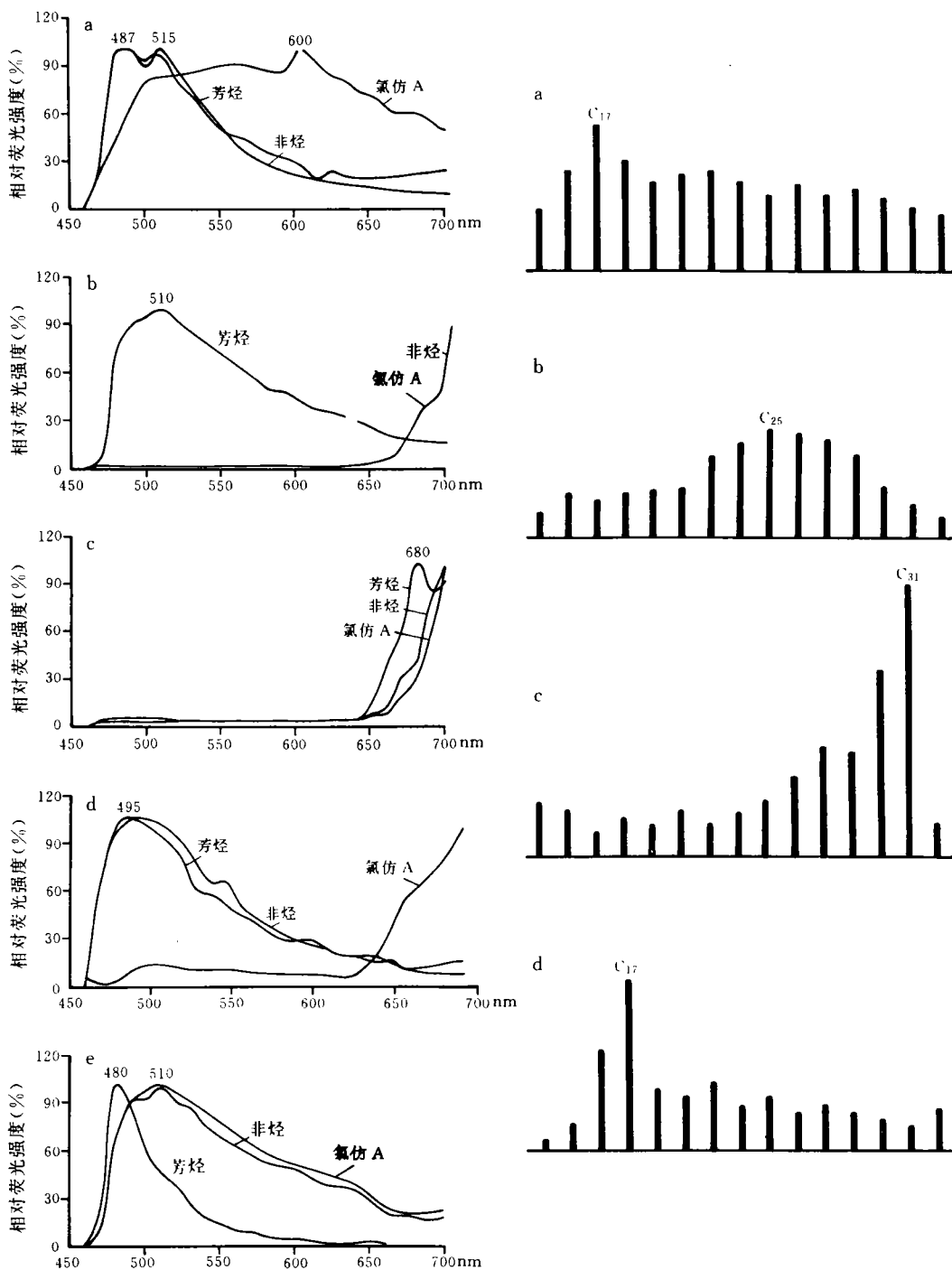


图 2 现代生物、自然样品可溶物的荧光光谱和烷烃色谱图  
a. 浮游植物；b. 马尾藻；c. 桉树叶；d. 石孔蕨；e. 德 3 井(烃源岩)

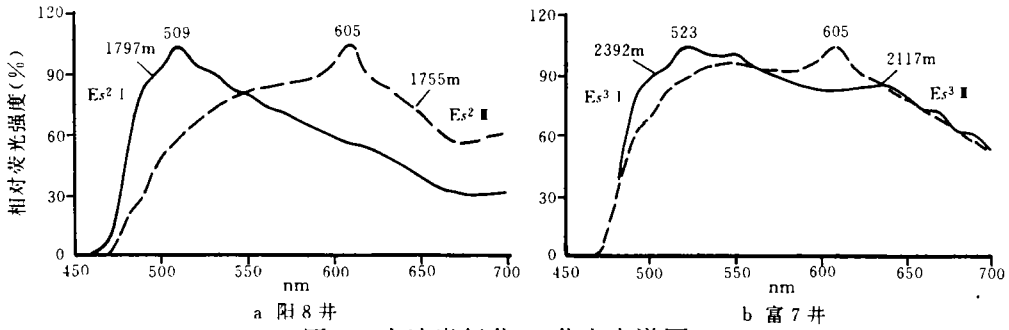


图3 生油岩氯仿A荧光光谱图

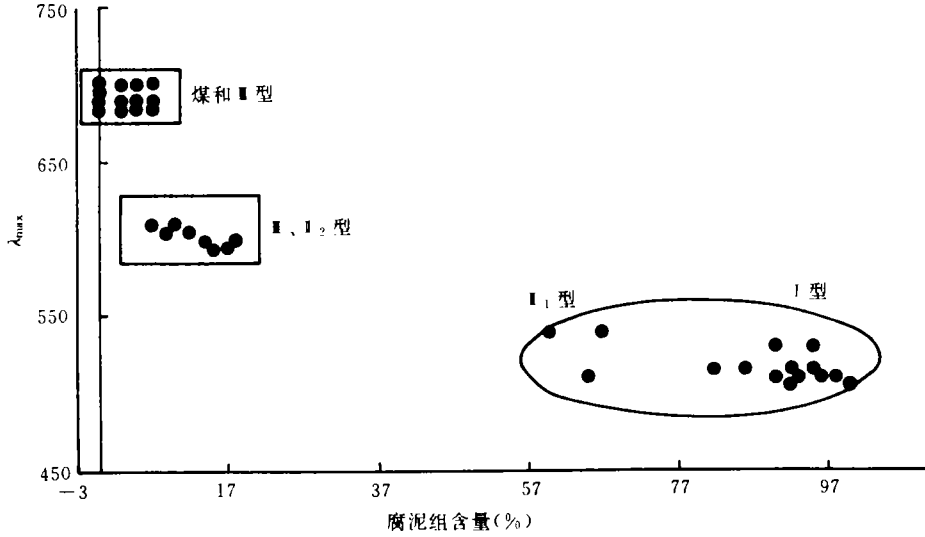


图4 氯仿A lambda\_max 与干酪根腐泥组含量关系图

### 4 氯仿 A 的荧光特征与成熟度的关系

以往的工作证实荧光特征  $\lambda_{max}$  与有机质的成熟度有密切的关系。随着成熟度增加,组分内部分子结构缩合,分子间作用力增加,荧光强度减弱, $\lambda_{max}$  红移。通过作  $R^0 - \lambda_{max}$  关系图(图5),当  $R^0$  为 0.82% 时, $\lambda_{max}$  等于 610nm 达到最高点,然后温度继续增加,分子发生断裂, $\lambda_{max}$  向兰区移动。

### 5 结论和存在的问题

(1)芳烃标样反映了双环、三环的芳烃结构物质有强的荧光,环数增多,芳核的缩合程度高,荧光相应地减弱,并发生红移。

(2)藻类、低等水生生物等腐泥物质是好的生油岩的先质物,常以脂肪骨架团多、低环多而显示出荧光光谱图在兰色区域;而陆生植物一般在红色区

域。

(3)用氯仿 A  $\lambda_{max}$  和干酪根腐泥组关系图划分生油岩的类型,其结果是:煤和部分 III 型干酪根  $\lambda_{max}$  在 700nm 附近;II、II<sub>2</sub> 型  $\lambda_{max}$  在 600nm 左右;I<sub>1</sub> 型  $\lambda_{max}$  在 500~540nm;I 型在 510nm 以下。

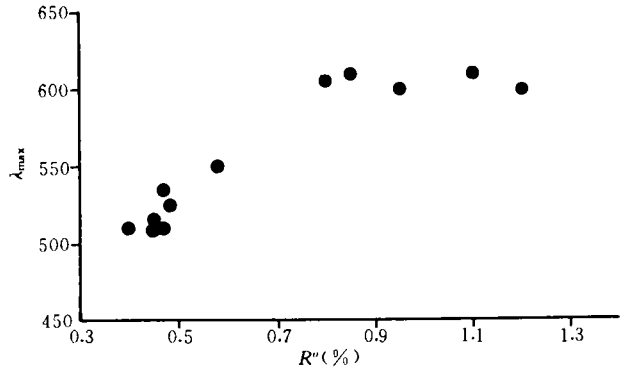


图5 氯仿 A lambda\_max 与镜质体反射率关系图

(4)现代生物的分析表明,沥青质含量较高时,氯仿 A 荧光受到抑制。而芳烃和非烃的荧光参数作类型划分优于氯仿 A。

crude oils with respect to their thermal maturation and degradation. *Advances in Organic Geochemistry*, 1985, (10): 473~480

- 2 李佩珍等. 干酪根藻质体荧光光谱红/绿商(Q 值)的测量方法及其应用. 淮南矿业学院学报, 1988, (1): 6~8

### 参 考 文 献

(收稿日期: 1997 年 1 月 13 日)

- 1 Hagemann H W and Hollerach A. The fluorescence behavior of

## APPLICATION OF SOLUBLE EXTRACT MICROFLUORESCENCE IN SOURE ROCK TO THE CLASSIFICATION OF ORGANIC TYPES

Li Peizhen Zhang Xuejun Wang Lihua Liu Qing

(Research Institute of Geological Sciences, Shengli Petroleum Administration Bureau, Dongying, Shandong)

### Abstract

The microfluorometric analysis of soluble organic matter from four standard samples and four modern organism and natural section samples in this paper shows that  $\lambda_{\max}$  moves towards the long-wave direction with the increase of aromatic ring numbers in the fluorescence of standard samples. The spectrum peaks of plant plankton, *Ulva* and other hydrobios are in the blue area, and those of *Sargassum* and other genobenthos are in the red area. By means of the correlation diagram of chloroform "A"  $\lambda_{\max}$  to kerogen sapropels combined with the difference of promal organic mater, the types of source rock can be classified.