

利用三维荧光技术判识油气属性

陈银节¹ 姚亚明² 赵欣³

(1. 中国石化勘探开发研究院 石油实验地质研究所 江苏 无锡 214151 2. 郑州经济管理干部学院 , 河南 郑州 450052 3. 胜利油田物探研究院 山东 东营 257100)

摘 要 : 芳烃是原油和生油岩中重要的组成部分 , 芳烃化合物较为复杂、稳定 , 可用来进行油源对比及油气属性的鉴别 , 是油气化探指示油气存在及油气属性的主要指标。三维荧光图谱具有“ 指纹图 ” 的特征 , 不同性质的样品 , 其三维荧光光谱的各特征参量存在明显的差异 , 而同源样品 , 其参量又存在着较大程度的共性。通过对某探区近地表土壤样品的三维荧光分析表明 , 三维荧光光谱对油气属性具有较好的指示作用 , 据其可推断下覆圈闭的含油气性质 , 是地面化探研究油气运移及指示油气属性的有效指标。

关键词 : 三维荧光 油气化探 油气属性

中图分类号 : P632 文献标识码 : A 文章编号 : 1000 - 8918(2007) 02 - 0138 - 5

浅层地球化学效应是深部油气在地史中生成、运移、聚集、逸散及演化过程的地表显示。从理论上讲 , 当地下的油气、地质条件存在差异时 , 近地表所检测的化探指标必将显示出不同特征。因此可根据近地表化探指标的特征对地下的油气属性及其地质特征进行预测和评价。烃类指标为地表化探的主要指标 , 其芳烃类是指示油气存在及油气属性的主要指标。

芳烃是原油和生油岩中重要的组成部分 , 一般占总烃的 10% ~ 45% , 由数百种化合物组成 , 具有丰富的地球化学信息。近 10 几年来 , 由于分析技术的迅速发展和有机地球化学研究的深入 , 对芳烃的研究也越来越重视 , 并取得了一定的进展。分析原油中的芳烃成分及其含量 , 不仅可以研究原油的组成、性质 , 而且可以研究生油岩和原油的成熟度、进行油源对比、确定沉积环境及研究油气运移等^[1] , 在油气地球化学勘探中具有重要作用。

荧光光谱是检测芳烃最灵敏的方法之一。通常的固定波长的荧光光谱缺乏对石油这类多组分样品的分辨能力 , 且不能对样品的荧光光谱作完整的描述 , 所以其应用受到一定的限制^[2]。三维荧光光谱或全扫描荧光光谱(TSF) , 是美国德克萨斯州 A&M 大学地球化学和环境研究小组(GERG) 20 世纪 80 年代初期提出的一种地球化学勘查方法。由于该方法是在较宽的激发波长范围内对样品进行全方位的扫描 , 所以它在选择性、灵敏度以及所获得的信息量等诸多方面均远远超过常规的荧光测试技术^[3]。

1 三维荧光分析技术

1.1 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分分布与浓度大小的有效测试手段之一。

荧光用于定量分析的依据是 : 在一定浓度范围内 , 荧光强度(F) 与其浓度成线性关系 , 并遵循

$$F = 2.3K\Phi\varepsilon c$$

公式。式中 , K 为主峰陡度 , ε 为摩尔消光系数 , Φ 为荧光效率 , c 为浓度。

在测试条件中 , 荧光强度受激发波长(λ_{ex}) 和发射波长(λ_{em}) 的共同制约 , 对于各种荧光物质可以找到 1 个激发波长与发射波长的“ 波长对 ” (以下简称为 $\lambda_{\text{ex}} - \lambda_{\text{em}}$) , 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 , 由于各组分的 ε 和 Φ 都不相同 , 因此各组分的顶峰位置也各不相同。组分相近的荧光物质荧光顶峰可能部分互相叠合。总之 , 可以根据样品的三维荧光光谱的顶峰位置和其他各方面的特点 , 大致区分物质的组分与组成 , 进而建立指纹辨认指标^[4]。

选定激发波长和发射波长之差值 $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$, 处理过的乙醇作溶剂 , 在激发波长 200 ~ 350 nm、发

射波长 300 ~ 500 nm 范围内,三维全扫描荧光光谱图中 $\lambda_{ex}-\lambda_{em}$ 在 230-342 及 275-344 附近为二环及其同系物的荧光光谱峰 (252 ~ 272)(350 ~ 424)附近为三环及其同系物的荧光光谱峰 265-322 附近为单环及其同系物的荧光光谱峰^[5]。

1.2 测试技术

野外采集的土壤、岩石样品放在阴凉通风处自然风干,样品经破碎后过 80 目筛,称取样品量若干用石油醚(60° ~ 90° 馏分)溶解和冷提取,将所得溶液或萃取液进行三维荧光分析。石油醚需经严格去芳烃处理,使其荧光强度 $F_{320} < 0.2 (\lambda_{ex} = 265 \text{ nm})$ 。

取澄清液在 LS-50 型荧光分光光度计上以激发波长 $\lambda_{ex} = 200 \sim 300 \text{ nm}$,发射波长 $\lambda_{em} = 300 \sim 500 \text{ nm}$,波长间隔为 4 nm 的条件下进行三维扫描。

在样品的分析测试过程中,样品浓度务必控制在荧光分析的线性范围中,以防止荧光淬灭,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。

1.3 测试仪器

本方法所用的仪器为英国 Perkin-Elmer 公司生产的 LS-50 和 LS-50B 型荧光光谱仪;三维荧光光谱图用 GALACTIC 公司的 LAB CALC 软件和 PE 公司的三维应用软件处理。

2 三维荧光光谱对油气属性的指示作用

2.1 特征参数

经三维扫描,得到有 2 种方法表示的光谱图。一种是以发射波长为 x 轴,激发波长为 y 轴,荧光强度为 z 轴的三维立体图如图 1a;另一种是以发射波长为 x 轴,激发波长为 y 轴的荧光强度平面等值线图如图 1b。

三维荧光光谱图全面展示了样品的所有荧光信息,体现了样品成分和组成方面的细微特征。可以

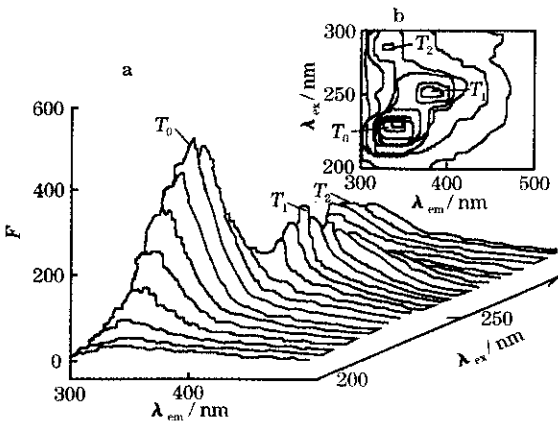


图 1 三维荧光立体图谱

利用三维荧光光谱图的一些特征参数,来建立对于油气属性进行判别的定量标准,通常表征三维荧光光谱图的特征参数如:①峰位置 T (一般以坐标 $\lambda_{em}、\lambda_{ex}$ 表示,在光谱平面等值线图内,过主峰做 2 条直线分别平行于 $\lambda_{em}、\lambda_{ex}$ 轴,将等值线图划分为 4 个区间 I、II、III、IV,主峰定为 T_0);②荧光强度 F (各峰的荧光强度分别表示为 $F_1、F_2、F_3、F_4$);③两特征峰的荧光强度比值 R (一般以最高峰即主峰与次高峰的荧光强度之比来反映样品中轻重组分之比,即 $R = F_0 / F_1$);④主峰陡度 K (反映主峰随波长的漂移,峰高降低的速率一般取波长漂移 35 nm 来计算,即 $K = \Delta F / 35$);⑤峰走向角 α (主峰与其他各峰的走向方位角,分别表示为 $\alpha_1、\alpha_2$)。

2.2 不同性质油气的三维荧光光谱特征

不同性质的样品,其三维荧光光谱的各特征参量存在明显的差异,而同源样品,其参量又存在着较大程度的共性。图 2 为不同样品的三维荧光图谱,与油气存在关联的样品(各种原油、油层岩芯岩屑)与其他样品的光谱指纹存在明显的差异,其根本区别在于三维立体图的主峰所处的位置,前者主峰位置基本相似。而非关联样品(如江底淤泥等)则不

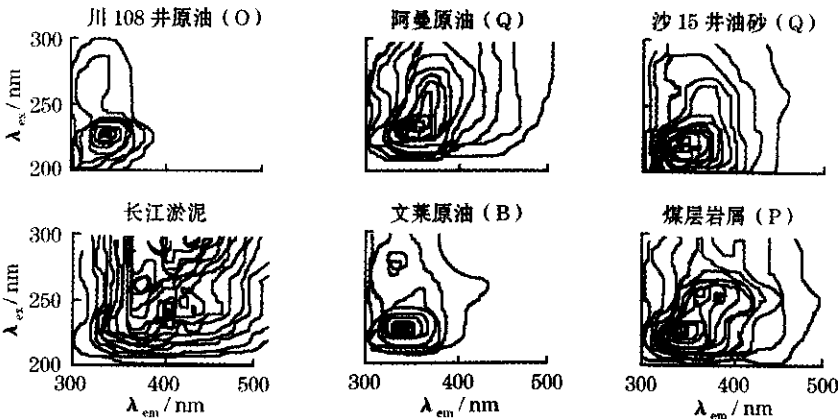


图 2 不同性质样品的三维荧光指纹

具备此特征。

另一方面,不同类型的油气关联样品虽然主峰位置相似,但其他指纹特征却各不相同,这些相异性可用差异指标参数定量区分,即指纹图形状 S 、主峰陡度 K 、峰走向角 α 以及特殊波长点荧光强度之比值 R ,它们的参数范围可作为其种类区分的依据之一(表 1)。原油及其有关样品的指纹图形为 O 、 B 、 Q 型,而煤及其有关样品的指纹图形为 P 型或由 P 演变而来的 Q 型。

宋继梅等对我国主要含油气盆地的几十个原油

表 1 不同性质样品三维荧光光谱指纹参数范围

样品性质	图形 S	主峰位置	$\alpha(^{\circ})$	k	R'
凝析油	O	226-340	100~130	0.65~0.80	<0.16
轻质油	B	225-340	55~65	0.55~0.70	0.16~0.4
较重质油	Q	226-343	45~60	0.40~0.60	>0.4
含油层岩屑	O	226-342	45~60	0.40~0.60	>0.4
煤层岩屑	P	226-343	30~45	0.60~0.75	0.16~0.4

注 $R'=1/R$ R 为次峰荧光强度与主峰荧光强度之比

进行荧光光谱分析,发现它们既有共性又有各自特性(表 2)。从表 2 看出,石油与天然气都存在共性峰(228-342),而不同性质的油气又存在不同的特征峰,由气到油、由轻质油到重质油,其特征峰的发射波长由短波长向长波长方向移动。所以,根据样品的三维荧光光谱特征能够进行油气性质的判识。

表 2 不同性质样品三维荧光指纹特征参数

特征峰 $\lambda_{ex}-\lambda_{em}/\text{nm}$	268-322	284-336	256-360	228-342
油气性质	气、凝析气	凝析油、轻质油	中质油、重质油	共性峰

3 三维荧光在东营某测区的应用

3.1 测区油气、地质概况

测区位于济阳拗陷东营凹陷南斜坡,南邻鲁西隆起,东邻昌潍拗陷。济阳拗陷为中、新生代的“裂谷型”湖盆,断裂是构造变动的主要形式,区内广泛发育着各种断裂构造,主要断层呈北东东向(图 3)。

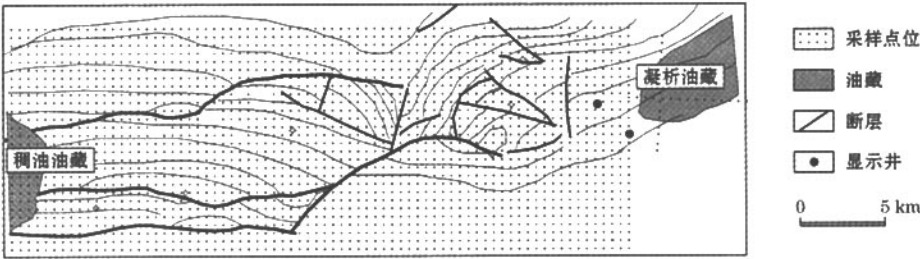


图 3 测区油气、地质概况

测区东部与西部构造特征存在着较大的差异,测区西部为向北倾斜的单斜构造,地层相对比较平缓,二级断层分布少。测区东部呈北西西向倾斜的单斜构造,地层倾角相对较大,且其二级断层发育较多,各向断层将地层分割成很多断块,地层破碎程度高。同时,测区的东、西侧均有油田分布,但其油气性质存在着较大的差异。测区东侧的油田为被断层复杂化的鼻状构造,各主要含油层系受不同构造因素和岩性条件的控制,油层埋深在 1 700~2 400 m,油气性质表现为轻质油、凝析油。测区西侧的油田为不整合油气藏,油藏埋深仅为 800~1 200 m,为稠

油油藏。

3.2 化探工作状况

测区总体控制面积 570 km²,按 0.5 km×0.5 km 网格采集土壤样品共 2 110 个,分析测试的化探项目包括:酸解烃、热释烃、荧光光谱等,同时,在利用前述方法所圈定的综合异常范围内进行部分样本的三维荧光分析,以进行综合异常油气属性的判别。通过综合分析与研究,在测区范围内共圈定了 8 个综合异常,并在各综合异常范围内分别取 3~5 个样本进行三维荧光分析,共分析三维荧光样品 38 个,综合异常及三维荧光样本的平面分布情况如图 4。

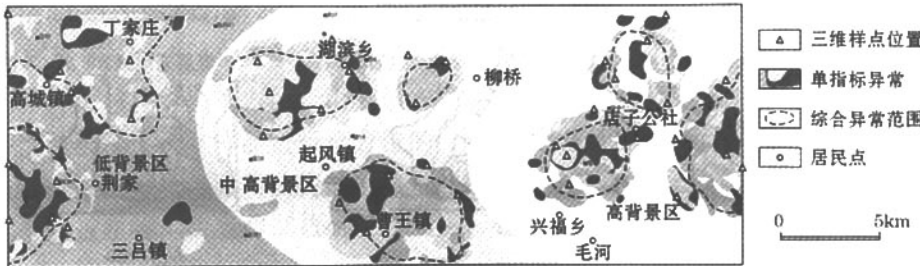


图 4 测区三维荧光样点分布

3.3 三维荧光特征

测区的 38 个样本的三维荧光特征参数如表 3 所示。表中样本号由小到大 ,表现为由西至东的平面展布特征。

前已述及 ,测区东西部分别存在 2 种不同性质

的油气藏 ,而其中部勘探程度较浅 ,油气特征不明确。因此 ,根据油气性质及勘探程度可将测区由西至东分成 3 个部分(西区、中区和东区) ,表 3 所显示的三维荧光特征参数在测区的东西两侧显示了明显的差异。

表 3 三维荧光特征参数

分区	样号	T_1	F_1	T_2	F_2	T_3	F_3	T_4	F_4	K	R
西 区	1-6	228-345	182.30	260-361	169.70			248-402	175.60	0.34	1.25
	1-11	232-344	272.50	256-364	112.90					0.49	2.41
	1-27	228-342	204.00	252-362	59.00	284-328	49.00			0.60	3.46
	5-6	228-340	187.80	256-360	72.40	280-326	46.10			0.54	2.59
	6-10	228-343	532.40	256-359	200.90					0.54	2.65
	6-21	232-350	275.40	260-364	219.60			248-402	240.80	0.31	1.07
	7-5	228-341	133.80	256-364	58.80			248-402	28.80	0.51	2.28
	7-19	228-342	106.40	256-361	40.80					0.51	2.66
	13-16	232-343	206.50	252-360	118.70			248-402	84.00	0.37	1.74
	13-22	228-342	129.90	260-360	45.00	280-329	26.40			0.63	2.89
中 区	26-22	228-342	491.50	260-365	284.20			248-401	149.40	0.46	1.73
	27-19	228-343	803.90	260-356	281.70			252-397	242.70	0.57	2.85
	32-17	228-342	361.40	260-365	149.20					0.54	2.42
	33-24	228-342	320.40	256-361	125.40			248-401	93.30	0.51	2.56
	34-7	228-342	101.40	260-359	29.40	284-327	20.80			0.60	3.45
	35-21	228-342	104.10	352-363	52.40	280-330	31.20	248-402	32.40	0.54	1.99
	37-4	228-342	70.00	256-361	44.90			248-401	36.00	0.40	1.56
	39-10	228-342	60.20	264-366	31.10	284-326	12.20			0.51	1.94
	41-23	228-342	120.80	252-361	42.50	284-328	26.50	252-400	24.10	0.54	2.84
	42-18	228-340	78.80	260-367	59.80	280-326	15.50			0.46	1.32
	43-11	228-340	271.20	260-365	103.80	280-326	60.00			0.54	2.61
	45-22	228-341	111.10	252-358	24.90	280-328	24.10			0.60	4.46
	46-8	232-341	309.90	256-361	121.40	280-327	62.50			0.51	2.55
东 区	56-13	228-342	220.50	256-357	39.30	280-329	38.50			0.66	5.65
	57-12	228-342	421.50	260-354	51.00	280-328	66.20			0.69	8.26
	60-10	228-342	256.40	260-362	193.20			248-237.4	237.40	0.40	1.32
	60-17	228-342	285.90	256-364	118.40	284/328	62.00			0.51	2.41
	61-22	228-341	132.00	252-359	36.90	280/327	27.50			0.60	3.58
	62-20	228-342	98.30	252-360	21.60	280/328	16.70			0.60	4.55
	64-14	228-341	112.60	260-359	39.50					0.51	2.85
	65-24	228-342	149.10	260-357	24.80	280/327	22.90			0.60	6.01
	67-17	228-341	375.40	256-358	67.40					0.60	5.57
	67-27	228-341	156.50	252-357	17.70	280-328	17.60			0.69	8.84
	68-8	232-344	439.40	252-354	69.60	280-329	65.00			0.69	6.31
	68-14	228-343	171.60	260-360	21.30	280-330	22.30			0.66	8.06
	73-12	228-340	106.00	260-357	28.50	280-331	23.00			0.57	3.72
	73-20	228-340	75.40	260-359	22.00	280-327	19.50			0.57	3.43
	75-11	228-342	136.50	256-359	40.90	284-328	31.00			0.60	3.34

图 5 为各区三维荧光的特征图谱 ,各区图谱直观地显示了以上的差异特征。

在西区三维荧光图谱中 ,从主峰的平面位置明显向高 λ_{ex} 方向偏移 ,主要峰组成为 T_1 和 T_2 峰 ,普遍存在较重质的 T_4 峰 ,部分存在 T_3 峰 ,峰形较为平缓 ,其 T_1 峰陡度 (K) 在 0.5 左右 , T_1 峰与 T_2 峰的比值 (R) 为 2.3 左右 ,表现为稠油特征。

在东区三维荧光图谱中 ,从平面位置上其 λ_{ex} 值明显偏小 ,主要峰组成为 T_1 、 T_2 和 T_3 峰 ,普遍缺失 T_4 峰 , T_1 峰形较为陡峭 , K 值一般在 0.6 以上 ,主次峰强度差异极大 ,其 R 平均值达 5.18 ,而 T_2 、 T_3 峰强度值则极为接近 ,表现为轻质油特征。

在中区三维荧光图谱中 ,主要峰组成为 T_1 峰和 T_2 峰 , T_3 、 T_4 峰在本区均有显示 , K 为 0.5 左右 , R

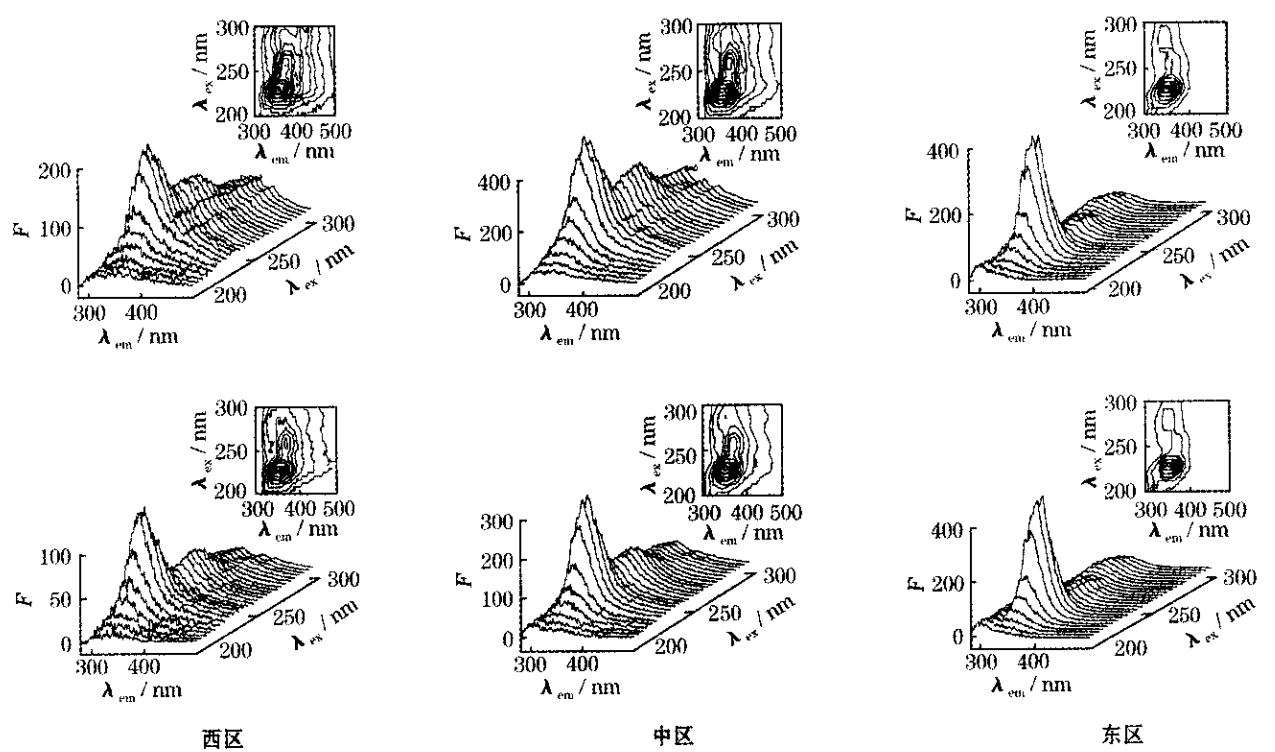


图 5 各区三维荧光特征图谱

为 2.5 左右。本区的各项图谱参数均介于东区和西区之间,充分显示了过渡区的特征,从一定程度上讲,中区的图谱特征更接近于西区,表现了中部区域与西部区域具有一定的油气同源性。

三维荧光图谱特征参数的统计对比结果也很明显地反映了上述特征,表 4 为从东至西各区数 10 个三维荧光样本的统计对比,表中三维荧光各特征参数均呈渐变规律,而中区的特征参数更接近于西区。

表 4 三维荧光特征参数对比

参数	西区	中区	东区
K	0.48	0.52	0.61
R	2.3	2.48	5.18

4 结束语

三维荧光图谱全面展示了样品的所有荧光信息,体现了样品成分和组成方面的细微特征。可以利用三维荧光图谱的一些特征参数,来建立对于油气属性进行判别的定量标准,通常表征三维荧光图谱的一些特征参数包括:峰位置、荧光强度、荧光强度比值、主峰陡度、及走向角等。

不同油气性质样本的三维荧光图谱特征差异明显,利用其所表现出来的差异性,可以对圈闭的含油气性质进行评价,为地表化探判断下覆圈闭的含油气性质提供了有力的手段。东营某探区东西两侧分别存在不同性质的油气藏,其进行三维荧光图谱特征差异明显,表明了三维荧光对于油气属性的良好指示作用。同时,研究区中部勘探程度较浅,通过三维荧光图谱特征的对比,表明其与西部油区具有较大程度的共性,从一定程度上为研究油气的运移提供了依据。

参考文献:

[1] 宋继梅,胡刚. 芳烃分析在油气化探中的作用和意义[J]. 物探与化探, 2003, 27(2): 97.

[2] 李本超. 地质样品的同步和三维荧光光谱及其地球化学意义[J]. 地质地球化学, 1989, (4): 57.

[3] 胡斌. 钻井岩屑三维荧光光谱特征研究[J]. 录井技术, 1999, 10(3): 14.

[4] 雍克岚,赵师庆,程志纯,等. 不同煤相煤的三维荧光指纹特征[J]. 淮南矿业学院学报, 1995, 15(2): 14.

[5] 宋继梅,吴杰颖,王凌峰. 荧光分析法在油气化探中的应用[J]. 物探与化探, 2002, 26(5): 347.

有所减少 ,此时 ,一般不会出现“ 地形异常 ”。

本项研究得到中国地质调查局、中国国土资源航空物探遥感中心有关领导和同志的关怀与指导 ,范正国等专家的帮助与支持 ,在此深表感谢。

参考文献 :

[1] Коган Р М. Основы гамма спектрометрии природных сред [М]. Москва :Атомиздат ,1969.
[2] 阿列克谢耶夫 В В. 铀矿石的放射性普查与勘探方法[М]. 北京 :地质出版社 ,1957.

A NEW METHOD FOR CORRECTION OF THE DATA
FROM THE AIR-BORNE GAMMA ENERGY SPECTRAL MEASUREMENT

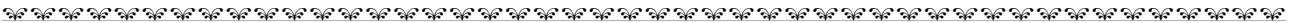
ZHANG Wen-bin , YU Chang-chun , ZHOU Xi-hua

(China Aero Geophysical Survey and Remote Sensing Center for Land and Resources , Beijing 100083 , China)

Abstract :The traditional height corrections for airborne gamma energy measurement in undulated mountain areas frequently lead to considerable errors. The authors hence put forward a method for synchronous correction of flight height and landform , which is rapid and easy to operate and can thus solve the above trouble.

Key words airborne gamma energy spectrum measurement ; synchronous correction of flight height and landform ; attenuation coefficient

作者简介 张文斌 (1935 -) 男 教授级高工。1961 年毕业于前苏联列宁格勒矿业学院物探系。多年来一直从事航空物探测量方法技术及成果研究 ,发表专著 3 部 ,学术论文数十篇。



上接 142 页

THE APPLICATION OF THE THREE-DIMENSIONAL FLUORESCENCE
TECHNIQUE TO THE RECOGNITION OF OIL AND GAS PROPERTIES

CHEN Yin-jie¹ , YAO Ya-ming² , ZHAO Xin³

(1. Academy of Petroleum Exploration and Development , SINOPEC , Wuxi 214151 , China ; 2. Zhengzhou Cadre College of Economic Administration , Zhengzhou 450052 , China 3. Geophysical Institute of Shengli Oilfield , Dongying 257100 , China)

Abstract :Aromatic hydrocarbons are important components in crude oil and source rock. Aromatic hydrocarbon compounds which are complex and stable may be used to make the oil/source contrast and recognize the oil and gas properties , and can also serve as primary indicators to the existence of oil and gas in geochemical prospecting for oil and gas. Three-dimensional fluorescent spectrum of a graph has the feature of "finger-print". Samples with different properties are different in three-dimensional fluorescent spectrum parameters , whereas the parameters of the samples from the same source have many common properties. Three - dimensional fluorescent spectra have a good indicative significance to the properties of oil and gas by analysis of the surface samples in some prospect areas. The oil and gas properties of the trap in depth may be inferred based on three-dimensional fluorescent spectra. Three-dimensional fluorescent spectrum is an effective indicator to oil and gas migration and properties for oil and gas surface geochemical prospecting.

Key words three-dimensional fluorescence ; oil and gas geochemical exploration ; oil and gas properties

作者简介 陈银节 (1965 -) 男 安徽怀宁人 ,高级工程师 ,主要从事油气地球化学勘查研究。