

芳烃分析在油气化探中的作用和意义

宋继梅 胡刚

(安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘要: 三维荧光光谱具有指纹特征, 分析钻井岩屑的荧光光谱, 可以判别是否含油气或煤; 分析油气样品的固定波长同步荧光光谱, 可以推断油气是海相或陆相成因; 根据荧光光谱的非油气特征, 可以辨识污染或干扰。恒定能量同步荧光光谱技术能够消除拉曼光干扰, 用于芳烃及石油分析, 优于固定波长同步荧光光谱, 是油气化探中有应用前途的方法。

关键词: 芳烃 荧光光谱 油气化探

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2003)02-0097-04

荧光分析法是芳烃分析常用的方法之一, 具有灵敏度高、检测限低(最低达 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ mol/L), 操作简单、分析速度快捷等优点^[1], 在石油、环境、医药、生物等领域得到广泛的应用^[2], 实践中荧光分析法也得到长足发展^[3]。

芳烃是原油的重要组分, 富含特殊的地球化学信息。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^[4,5]。笔者在对原油、岩屑及其有关样品的荧光光谱分析的基础上, 探讨荧光光谱分析法在判别油气及其干扰、原油成因类型方面的作用, 提出恒定能量同步荧光光谱法具有良好的应用前景。

样品处理和实验方法见文献[6]

1 钻井过程中油层及煤层的判别

1983年 Brooks 等研究开发了三维全扫描荧光光谱技术, 并用于海洋油气勘探开发, 取得了良好的应用效果。三维荧光光谱是以激发波长(λ_{ex})、发射波长(λ_{em})、荧光强度为坐标的三维空间图谱, 用三维立体光谱图和荧光强度等值线图描述样品的荧光信息。通过三维荧光光谱及其等值线图可以判断钻井岩屑是否含油气或含煤。

图 1 为典型的油气层岩屑(A)和煤层岩屑(B)的三维荧光光谱和荧光强度等值线, 两者之间存在明显的差异。图 1A 和图 1B 都有共性峰 228/342(即 λ_{ex} 与

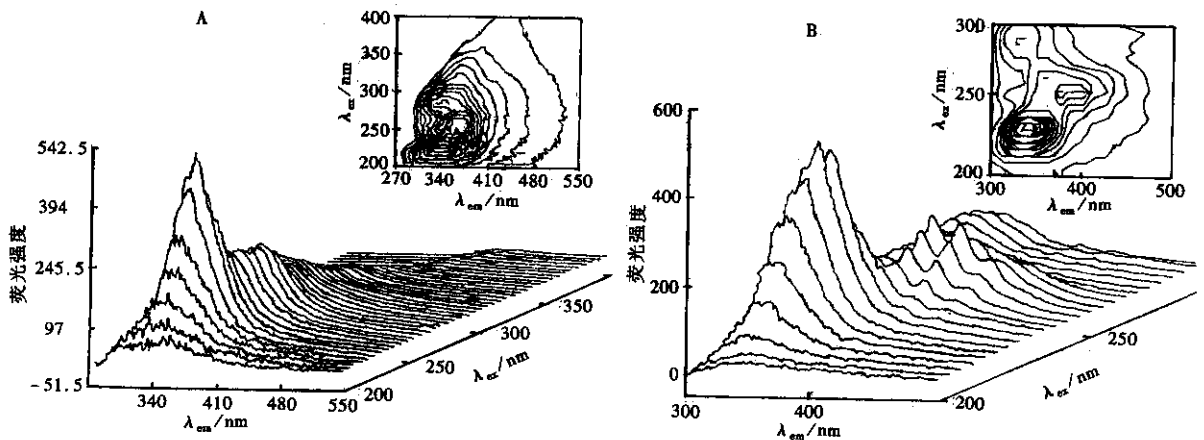


图 1 典型油气层岩屑(A)和煤层岩屑(B)三维荧光光谱及其荧光强度等值线

λ_{em} 为 228 nm 与 342 nm ,以下均用这种方式表示); 油气层岩屑随着所含油质轻重不同 ,还会出现 268/322(气或凝析气)、284/336(凝析油或轻质油)和 256/360(中质油或重质油)峰 ,而煤常常在激发波长为 252 nm 处出现发射波长为 378、402、425 nm 等一系列荧光特征峰。值得注意的是 ,轻质油在空气中长时间放置会发生变异。某轻质原油在放置四五年后 ,其三维荧光光谱图出现了较弱的 252/375、252/398 峰 ,并且轻组分含量降低、重组分含量增高^[7] ,这说明油品在空气中氧气的作用下 ,可能会发生氧化等复杂的物理、化学变化。也就是说 ,前述特征是对新鲜样品而言。由此不难看出 ,采集的岩屑样品经处理后 ,进行三维荧光光谱分析 ,根据其特征峰位置、荧光强度等可以判断岩屑是否含油气或含煤。

2 海相原油与陆相原油(煤成油)

70 年代初 ,Lloyd 在进行苯荧蒽、苯并芘和蒽的混合物荧光测定时 ,发现同步荧光光谱比在最佳激发波长下获得的发射光谱效果更好 ,故提出同步荧光光谱技术。固定波长同步荧光光谱具有光谱简单、谱带窄、重叠少、散色干扰小、灵敏度高、操作方便等优点 ,受到人们的青睐。此技术的重要参数是两个单色仪之间的波长差 ($\Delta\lambda = \lambda_{ex} - \lambda_{em}$)。测定单组分时 ,选择 $\Delta\lambda$ 的主要依据是获得该组分的最佳灵敏度 ;对于多组分同时分析 ,不仅要依据获得各组分最佳灵敏度 ,而且应该依据取得组分间的最佳分离度。也就是说 ,既要考虑信号强度又要考虑干扰程度。油气化探样品 ,无论油样、气样、水样 ,还是岩样、土样 ,均属于复杂的多组分样品 ,选择 $\Delta\lambda$ 时要考虑样品各自的特点及其与油气的相关性^[8]。此外 , $\Delta\lambda$ 也可以由三维荧光光谱等值线图来确定^[1]。

通过样品的固定波长同步荧光光谱可以判识原油的属性^[8]和油气的成因类型。如果同步荧光光谱中出现一定强度的蒽峰(430 ~ 450 nm) ,表明是陆相成因 ;如果同步荧光光谱只出现一定强度的苯峰(280 ~ 290 nm)和萘峰(300 ~ 320 nm) ,表明是海相成因。

韩探 2 井位于陕西省定边区 ,地处多套含油气层系的叠合部位 ,自上而下钻遇延安组、富县组和延长组 3 套含油层系 ,完钻井深 2 452 m ,于 1 734 m 进入含油目的层系。从现场地质录井及测井显示情况看 ,井深 1 800 m 至底部的 1 970 m 为油气显示较

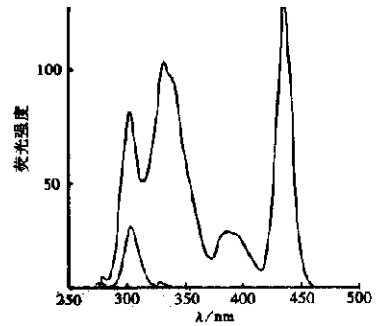


图 2 韩探 2 井岩屑固定波长同步荧光光谱

好的层段。该井含油气岩屑的同步荧光光谱 ,除了出现一般油气的 300 nm 和 340 nm 荧光峰外 ,还出现了 430 ~ 450 nm 的蒽峰(图 2)。蒽是陆源高等植物的特征化合物^[9] ,由此认为 ,韩探 2 井的有机质属陆相 ,其原油是陆相成因的 ,与地质研究的结论一致。无独有偶 ,陕北某浅湖底约 10 m 以下取样的分析结果 ,也显示出 430 ~ 450 nm 的蒽峰 ,进一步证实了湖相沉积中存在蒽。

3 辨识油气信息与干扰信息

油气的三维荧光光谱常常出现 228/342、268/322、284/336、256/360 峰。分析钻井岩屑时 ,出现这些峰都是正常的 ,可以根据出峰情况、荧光光谱强度、录井资料、地质情况进行是否含油气及油气属性的判断。出现上述以外的峰 ,就必须针对具体情况加以分析。如果出现煤的特征峰 ,预示可能钻遇煤层 ;出现其它奇怪峰 ,如 248/402、296/402、248/428、296/428 等一系列峰 ,而且不止一个岩屑样如此 ,很可能是采集的岩屑样品受到了污染。如果整口井的钻井岩屑的荧光含量都特别高 ,就要考虑岩屑是否受到原油污染。

油气的同步荧光光谱常常出现 280、300、340、360、400 nm 等同步荧光峰。一般 ,以 300 nm 峰强度最大 ,340 nm 峰次之 ,油质轻则出现短波长的 280 nm 峰 ,油质重则出现较长波长的 360、400 nm 峰。因此 ,随着油质的加重 ,荧光光谱向红光区移动。通常 ,样品的荧光强度高 ,含油气的可能性大 ,但不能一概而论。图 3 为江苏某地地表土样的同步荧光光谱 ,显然 ,a 为低含量背景样品 ,b、c、d 均为高荧光强度的异常样品 ,预示下伏地层可能含油气 ,并且油气的性质较轻。事实上 ,b、c 样的采样点距离红 2 井(轻质油)较近 ,其下伏地层为含油气地层 ;d 样处于

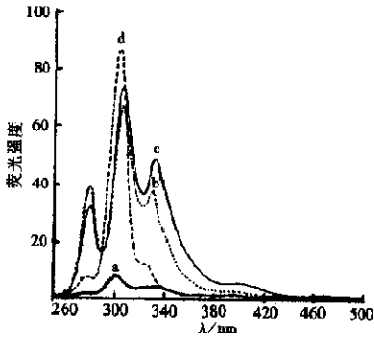


图3 江苏某地地表土样的固定波长同步荧光光谱

某断裂带附近,下伏通道良好,并不含油气。所以,不能仅仅根据荧光光谱强度的高低进行推断,而应该综合各方面资料、信息,全面分析,才能得出可靠的结论,从而正确地识别样品的油气信息和干扰影响。

4 固定能量同步荧光光谱技术

随着科学技术的不断发展和生产实际的日益需求,同步荧光光谱技术出现了3个分支:固定波长同步荧光(CWSLS),固定能量同步荧光(CESLS)和可变角同步荧光。固定波长同步荧光技术提出最早,已经在多环芳烃分析等领域得到应用,但用于石油

分析的文献较少。固定能量和可变角同步荧光技术几乎还停留在理论研究阶段。

CESLS 光谱分析法系在激发波长和发射波长的同时扫描过程中,保持两者间有一个固定的能量差 ($\Delta\nu = 1/\lambda_{ex} - 1/\lambda_{em}$)。在克服拉曼光、散色光,提高分析灵敏度和选择性方面均有显著效果,具有比经典发光分析法和固定波长同步荧光光谱分析法更为优越的特点,能分别反映混合物中各组分的特征,尤其适用于多环芳烃的鉴别和测定,是一种有潜力的多组分分析方法^[10]。

荧光测定中所使用的溶剂都存在瑞利散色和拉曼散色。瑞利散色的波长等于激发波长,通过选择合适的激发和发射波长能够加以减少或消除;拉曼光没有一定的波长,但它的发射频率和激发光的频率之间有一定的差值,选择固定能量差 $\Delta\nu_{\lambda} \neq \Delta\nu_R$ (溶剂拉曼跃迁能量差)就能够避免拉曼光的干扰。CESLS 分析法就是通过调整 $\Delta\nu$ 来消除拉曼光影响的。

使用美国 PE 公司生产的 LS-50 荧光光谱仪进行样品分析。CWSLS 和 CESLS 的分析条件如下:荧光光谱范围 250 ~ 500 nm,激发和发射狭缝均为 5 nm,扫描速度 480 nm/min, $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$, $\Delta\nu = 1\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 或 $3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 。

图 4A 展示了葱、鲑和晕苯三者混合物的

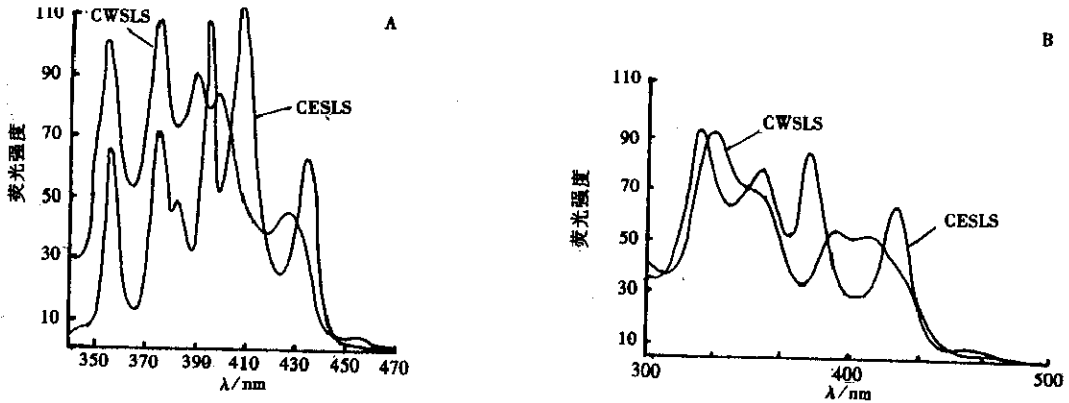


图4 芳烃混合物(A)及原油(B)的CWSLS和CESLS光谱

CWSLS 和 CESLS,显而易见,CESLS 的选择性好、分辨率强,结果优于 CWSLS 光谱。图 4B 为某地原油的 CWSLS 和 CESLS,同样可以看出 CESLS 的分辨率较高(据美国 PE 公司资料)。可以预言,选择恰当的 $\Delta\nu$,分析芳烃,特别是芳烃混合物的效果更佳。将恒定能量同步荧光光谱技术用于油气样品的分析,将有助于消除拉曼峰干扰和寻找芳烃组分的光谱特征,进而研究其地球化学作用与意义。

5 结束语

三维荧光光谱提供的信息量大、可靠性强,便于研究者从整体上把握和识别样品之间的细微差别和特征。根据钻井岩屑的三维荧光光谱立体图和等值线图,可以判识钻遇的是油气层或煤层。

固定波长同步荧光光谱技术的关键是确定最佳的波长差 $\Delta\lambda$ 。对于油气样品而言, $\Delta\lambda$ 值的选择必

须视其芳烃含量的高低及成分的复杂程度而定。分析钻井岩屑的固定波长同步荧光光谱可以判断原油的成因类型。如果固定波长同步荧光光谱中出现一定强度的蒽峰,表明是陆相成因。如果固定波长同步荧光光谱中只出现一定强度的苯峰和萘峰,表明是海相成因。

通过荧光光谱分析,可以区分油气信息和污染信息。虽然油气的荧光光谱强度很高,但是不一定就表示下伏存在油气或者钻遇油气层,必须结合具体情况进行分析,从而得出正确结论。

恒定能量同步荧光光谱分析芳烃具有独特的优势。选择固定能量差 $\Delta\nu_{\lambda} \neq \Delta\nu_R$,能够避免拉曼光的干扰。此法用于芳烃及石油分析,优于固定波长同步荧光光谱,是油气化探中有应用前途的方法。

参考文献:

[1] 陈国珍,黄贤智,许金钧,等. 荧光分析法(第二版) [M]. 北京:

科学出版社,1990.

[2] 杨天红,秦中会,于连香. 偏振—同步荧光法测定土壤中的芳烃 [J]. 物探与化探,1997,21(5):399-400.
 [3] Hegazi E, Hamdan A, Mastromarino J, et al. New approach for spectral characterization of crude oil using time-resolved fluorescence spectra [J]. Applied Spectroscopy, 2001, 55(2).
 [4] Requejo A G, Sassen R, MSdonild T, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbon(PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils, Org. [J]. Geochem., 1996, 25(11).
 [5] 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征 [J]. 地球化学, 1996, 25(1).
 [6] 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):347-349.
 [7] 宋继梅, 唐碧莲. 原油样品的三维荧光光谱特征研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1).
 [8] 宋继梅, 程桂, 伍大俊. 原油样品芳烃同步荧光光谱测定技术 [J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(4).
 [9] 王启军, 陈建渝. 油气地球化学 [M]. 武汉:中国地质大学出版社, 1988.
 [10] 何文琪, 姚渭溪, 谢学鹏. 等能量同步荧光光谱测定多环芳烃 [J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(4).

THE ROLE AND SIGNIFICANCE OF AROMATIC HYDROCARBON ANALYSIS IN OIL AND GAS GEOCHEMICAL EXPLORATION

SONG Ji-mei, HU Gang
 (Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Fluorescence spectroscopy of aromatic hydrocarbons in oil and gas samples has been studied. The contours and three dimensional fluorescence spectra of crude oil are obviously different from those of coal in distribution and composition of aromatic hydrocarbons. The light crude oil might obtain the features of coal if it lies in the atmosphere for several years. When rocks stemmed from terrestrial oils, there exists the peak of perylene in Constant-Wavelength Synchronous Fluorescence Spectroscopy(CWSLS); when rocks stemmed from marine oils, there is only the peak of benzene and naphthalene. Interfering factors in borehole can be recognized by fluorescence spectra. Constant-Energy Synchronous Fluorescence Spectroscopy(CESLS), a technique which involves the simultaneous scanning of both monochromators with a constant energy difference, was used to analyze the three-component aromatic hydrocarbon mixtures and the crude oil. More benefits over CWSLS were observed in both cases.

Key words: aromatic hydrocarbon fluorescence spectroscopy, oil and gas geochemical exploration

作者简介:宋继梅(1963-),女,安徽合肥人。1990年毕业于安徽大学,获理学硕士。现为安徽大学化学化工学院副教授,从事教学和科研工作,发表论文近20篇。

上接 87 页

Key words: Laowan gold deposit; geophysical characteristics; ore-prospecting indicator; physical character; electric character

作者简介:马长源(1966-),男,青海乐都人,1989年毕业于西安地质学院地勘系,工程师,长期从事地质矿产勘查及科研工作,发表论文数百篇。