科 学 通 报
第42卷 第4期 Chinese Science Bulletin 1997年2月

【研究简报】

用激光诱导荧光法研究油源关系

姚素平① 张景荣① 方家虎② 金奎励② 赵长毅③ 魏 辉③
(①南京大学地球科学系,南京 210093; ②中国矿业大学北京研究生部,北京 100083;
③北京石油勘探开发科学研究院,北京 100083)

关键词 激光诱导荧光 油源对比 荧光寿命 荧光光谱

进行油源对比的传统手段是有机地球化学方法,该方法现已发展到了分子级的研究水平,并取得了大量的研究成果. 有机岩石学家很少涉及油源对比领域,Brooks 试图用三维同步荧光技术解决油源问题[1],但由于普通荧光光谱分辨率低,其应用效果不甚理想. 近年来,有机岩石学家开拓的激光诱导荧光方法在研究液态烃类方面取得了良好的效果,我们所倡导并建立的激光诱导荧光法对比油源是有机地球化学方法研究油源关系的一个重要的补充形式[2~7]. 激光诱导荧光法由于采用激光作光源、并可由 Boxcar 积分器来确定荧光峰位的寿命值,从而比一般普通光源(如汞灯)作激发光源所采集的信息更多、更广,也更能反映样品成分的特征. 该方法的实质是将原子核外层电子的运动状况用宏观的荧光光谱和具体的荧光寿命值表达出来,使其微观上的复杂性简化为宏观上和数值上人们可以普遍接受的形式.

并伴随有向外传播的、演化成激波的非线性压缩波[7].

2. 事件后的高温高速流维持在 5 d 以上,它的声 Mach 数的变化与高密度结构前的变化相近,但 Alfven Mach 数却明显高于高密度结构前. 这些特征与共转流[8]及高密度结构的平均特征[9]均不相同. 因此可能是日冕物质抛射导致日冕开放磁场引出瞬变高速流,同时受到日冕激波加热,改变了日冕高速流的特征所致.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:49391400)重大资助项目.

参 考 文 献

1 Gosling J T. A sub-Alfvenic solar wind: interplanetary and magnetosheath observations. Journ Geophys Res, 1982, 87: 239
2 Schwenn R. The "average" solar wind in the inner heliosphere structures and slow variation. Solar Wind 5, NASA Conf Pub 2 289, 1993. 489
3 章公亮. 急始型小磁暴. 空间物理与探测技术, 1991, (6): 145
4 Couzens D A, King J H. Interplanetary Madium Data Book. Suppl 3, 1977~1985. NSSDC86-04, 1986
5 Zhang G L. Interplanetary sub-Alfvenic flows. In: COSPAR Colloqium, Ser 5, 1992 STEP Symposium, Oxford: Pergamon Press, 1993. 93
6 章公亮,王 赤. 非对称日冕物质抛射的数值模拟——强磁场驱动机制. 中国科学,E 辑,1997, 27(1): 41~48
7 章公亮. 日冕物质抛射中非对称高密度云和非线性波的形成和演化. 空间科学学报,1995, (15): 169~178
8 章公亮. 日球参数的卡林顿共转变化(Ⅰ)——第 20 太阳活动周的平均特性. 空间科学学报,1995, (5): 155
9 章公亮. 行星际高密度结构的磁流体动力学特性. 中国科学,A 辑,1989, (5):502

(1995-12-06 收稿)

1 激光诱导荧光法的基本原理和实验装置

一般情况下,稳定分子中的电子处于低能级的基态,当它受到一定的外部能量辐射时,吸收满足 Bohr 频率条件的光能而进入激发态,处于激发态的分子是不稳定的,它可以通过辐射跃迁和非辐射跃迁等分子内的去活化过程或分子间的作用过程丧失多余的能量而返回基态.辐射跃迁的去活化过程将发生光子的发射并伴随着荧光或磷光现象;非辐射跃迁的去活化过程,其结果是电子激发能转化为振动能或转动能,以热的形式释放. 通常,荧光是发生于具有刚性结构和平面结构的 π 电子共轭体系中. 因此,荧光的发生反映了物质分子结构及其周围环境.

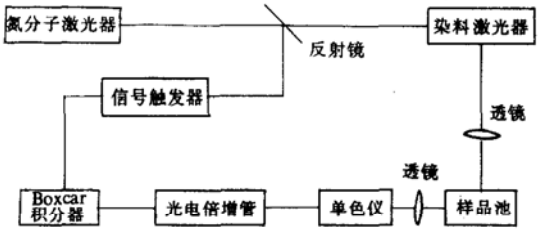

图 1 激光诱导荧光实验装置框图

荧光激发光源采用氮分子激光器为泵浦源的可调谐染料激光器,采用 Boxcar 箱式积分仪作为取样器,发射单色仪为 WDG500 型,光电倍增管为 RA46 型,其实验装置如图 1.

2 样品的某些特征

为用激光诱导荧光法进行油源对比,我们有针对性地选择了几个有代表性的原油样品和煤系源岩样品,其产出情况如表 1,其中彩参 2 井由于未采到煤样,所以用同一构造上的彩 8 井的八道湾组煤样代替之.

彩参 2 井三工河组、盆参 2 井齐古组原油具有蜡含量高、凝固点高、粘度低、密度小的特征,具有一般煤成油或腐殖型干酪根形成石油所具有的"两高两低"的物性特征,而盆参 2 井三工河组油样的蜡含量较低.

表 1 分析样品的有机地球化学参数

井号	样品性质	层位	显微组分(百分含量)				热解分析数据(单位:mg/g)						有机地球化学参数(百分含量)					
			镜质组	类脂组	惰性组	矿物沥青基质	T_{max}/℃	S_1	S_2	S_3	S_2/S_3	I_H	有机质类型	氯仿"A"	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
盆参2井	炭质泥岩	J_{2x}	36.9	32.6	20.5	10.0	432	5.53	72.80	1.96	37.14	310	Ⅱ	0.061 2	25.44	28.44	19.91	24.19
彩8井	煤	J_{1b}	57	28	15		432	8.6	312.80	6.0	52.13	411	Ⅱ	2.377 0	4.58	16.21	36.55	42.75
盆参2井	油	J_{3q}													46.19	16.98	17.97	18.85
彩参2井	油	J_{1s}													78.04	16.27	4.48	1.20

源岩样品抽提物中烃类相对较少,而原油中烃类占有绝对优势;按 Tissot (1984)的原油分类方案,它们属于石蜡型原油,其烃源岩一般是富含类脂组组分的煤和富含腐殖型干酪根的生油岩. 分析样品的镜质组 + 类脂组的含量达 60 % 以上,且以基质镜质体、角质体、沥青质体(包括泥岩中的矿物沥青基质)为主,而这几种显微组分亚型又是盆地内煤系地层中最有利于生油的组分,源岩样品的氢指数和热解烃含量都相当高,有机质类型偏好,为Ⅱ型.

3　油源对比

3.1　激光诱导荧光实验样品的处理

原油和烃源岩中可抽提物氯仿沥青“A”的族组成是由饱和烃、芳烃、沥青质和非烃组成，其中能反映其成因特点的主要是饱和烃和芳烃．在 4 种族组分中，饱和烃和沥青质一般没有荧光现象，非烃虽有较弱的荧光显示，但其来源十分复杂，不易作为对比对象，只有芳烃馏分显示了较强的荧光．为了排除其他组分的干扰，在进行激光诱导荧光实验前，将芳烃从原油和烃源岩的氯仿沥青“A”中分离出来．在实验时，须将芳烃馏分与某种不发荧光的溶剂配成适当的浓度，因为如果溶液的浓度过小，芳烃馏分的荧光会显得太弱，浓度过大容易产生荧光猝灭现象，经过实验，选择 0.05 mg/mL 的浓度较为合适．选择环已烷作为溶剂，因为环已烷无荧光，无极性，不易与样品发生分子间的反应，而且环已烷能溶解芳烃馏分．

3.2　激光诱导荧光光谱法进行油源对比

利用激光诱导荧光光谱法对比油源主要是比较两张光谱图的相似性，同一成因和来源的样品，其荧光光谱图应该具有一定程度的相似性和可比性，这种可比性不仅表现在荧光峰的峰形上，而且还应该表现在峰的位置和峰的精细结构上．盆参 2 井齐古组油样和彩参 2 井三工河组油样及盆参 2 井西山窑组炭质泥岩、彩 8 井八道湾组煤氯仿沥青“A”的芳烃组分的荧光谱图非常相似，特别是盆参 2 井齐古组油样和西山窑组炭质泥岩样，彩参 2 井三工河组油样和彩 8 井八道湾组煤样，其峰形和峰位均具有很好的可比性，表明它们可能为同源，几个明显的主峰位置大致为 375，400，430 和 460 nm．不同样品的主峰位置稍有位移可能是由激发时间的差异造成的，激发时间延长，其峰位稍有红移，而盆参 2 井三工河组油样与其他几个样品的谱图有很大区别，其峰的位置和峰形明显不一样，表明它可能有不同的来源．

3.3　激光诱导荧光寿命法进行油源对比

由于高环芳烃的芳核稳定，很少受到生物降解等因素的影响，它的主要来源是有机质热演化的缩聚作用，所以相同成熟度同一来源的原油的高环芳烃的组成应该是相似的，而与母岩中氯仿沥青“A”中的高环芳烃也应该具有某种一致性．激光诱导荧光技术具有选择性好和灵敏度高及激发能量大的特点，可使绝大多数的芳核在激光激发下有明显的荧光表现，其中高环芳烃荧光表现之一的荧光寿命是高环芳烃组成和结构的内在反映．因此，通过测定发射波长的荧光寿命可以确定高环芳烃的组成变化．每一个发射波长处的荧光可能有多种高环芳烃的贡献，而每一种高环芳烃在不同的发射波长处其荧光贡献也有差异，所以我们测定了一系列的发射波长的荧光寿命，这一系列发射波长的荧光寿命所构成的荧光寿命曲线，基本上可反映这个样品高环芳烃的总体特性．根据标准样品的实验结果：发射波长高于 400 nm 以上的荧光主要是高环芳烃的贡献．实验中，考虑到大多数样品光谱图的峰位特点，我们分别测定了375.4，400.0，418.5，430.0，443.0，460.0，472.0 和 483.0 nm 的荧光寿命值，结果如图 2 所示．

从图 2 中可以看出：盆参 2 井齐古组油样和西山窑组炭质泥岩样，彩参 2 井三工河组油样和彩 8 井八道湾组煤样的荧光寿命指纹曲线具有很大的相似性，说明这二组样品的高环芳烃的组成基本一致．此外，我们还研究了几个塔里木盆地不同时代的油样(图 2)，如果将塔里木盆地不同时代油样和准噶尔盆地侏罗系的油样的荧光寿命指纹曲线进行对比，可以发现这两处不同生源的油样荧光寿命指纹曲线差异很大，这也说明了荧光寿命指纹曲线能够反映样品的生源状况，塔里木盆地海相成因原油的荧光寿命指纹曲线的变化趋势是随发射波长增大而

科 学 通 报
第42卷 第4期 Chinese Science Bulletin 1997年2月

【研究简报】

285℃条件下伊/蒙混层矿物的存在及其意义
——新西兰现代活动地热区的研究

季峻峰① P. R. L. Browne② 刘英俊①
(①南京大学地球科学系,南京 210093;②Geothermal Institute and Geology Department, University of Auckland, New Zealand)

关键词 伊/蒙混层矿物 伊利石化过程 地质温度计 地热系统

长期以来认为,蒙皂石的伊利石化程度主要受温度控制,伊/蒙混层矿物被广泛用作矿物地质温度计[1~3]. 作者在对新西兰 Kawerau 现代活动地热区进行有关粘土矿物水/岩反应的

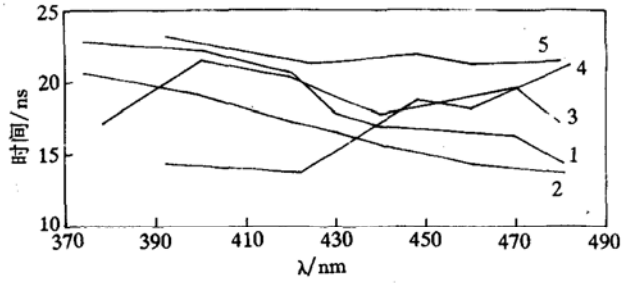

图2 激光诱导荧光寿命指纹曲线图
1——盆参2井(J_{3q}), 2——彩参2井(J_{1s}),3——盆参2井(J_{1s}), 4——轮南(T),5——塔中1井(O)

呈上升或略有起伏的变化,而准噶尔盆地侏罗系具有煤成油性质的原油产品,其荧光寿命变化曲线则呈现下降趋势,这种特征是否具有普遍性意义,尚待进一步研究.

由以上分析可知,激光诱导荧光技术具有选择性好、灵敏度高和激发能量大的特点,因此它能够揭示样品成分更多的信息,用激光诱导荧光方法探讨油源关系仅仅是一个新的尝试,通过对准噶尔盆地侏罗系和塔里木盆地不同时代油源的研究,我们认为激光诱导荧光光谱和荧光寿命曲线能够反映原油样品的生源状况,而且该方法具有直观和简便的特点.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:48970127)资助项目.

参 考 文 献

1 Brooks J, Kennicutt M. Applications of total scanning fluorescence to exploration geochemistry. In: 15th Annual Offishore Technology Conference, Houston, Texas, May 2~5, 1983. 393~400
2 Hagemann H W. The fluorescence behaviour of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation. Org Geochem, 1986, 10(2): 473~480
3 Qujnn M F, Joubian S, al Bahrani F, et al. A deconvolution technique for determining the intrinsic fluorescence decay lifetimes of crude oils. Applied Spectroscopy, 1988, 42(3): 406~410
4 Stout S A, Rui Lin. Lasers in organic petrology and organic geochemistry—— Ⅰ. Laser-induced fluorescence, thermal extraction and pyrolysis. Org Geochem, 1992, 18(3): 229~239
5 Eberhardt J E, Nguyen T H, Read R. Fluorescence alteration of coal and polycyclic aromatic hydrocarbons. Org Geochem, 1992, 18(2): 145~153
6 Jin Kuili, Qui Nansheng. Application of Laser-induced fluorescence of coal extracts for determining rank. Org Geochem, 1993, 20(6): 687~694
7 Jin kuili, Fang Jiahu. New indicators for thermal maturity accumulation. In: Int Conf On Basin Tectonics and Hydrocarbon Accumulation (Abstracts), 1993. 105~108

(1996-03-28 收稿,1996-06-12 收修改稿)