

文章编号: 0254-5357(2008)05-0341-05

激光拉曼光谱法分析多种显微组分荧光变化及其应用

李志明¹, 施伟军¹, SHERWOOD Neil², 刘文斌¹, 蒋宏¹

(1. 中国石油化工股份有限公司, 中国石油勘探开发研究院, 无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214151; 2. CSIRO Petroleum, Australia)

摘要: 利用激发 488 nm 激光的氩离子激光器作为 RENISHAW inVia 型激光拉曼光谱仪的光源, 建立了多种显微组分荧光变化(FAMM)分析方法, 并对镜质体反射率明显抑制的东营凹陷有效烃源岩进行了测定。结果表明, 东营凹陷有效烃源岩的有机质类型越好, 镜质体反射率抑制程度越高, 有效烃源岩的真实成熟度应主要处于 0.64% ~ 1.30%, 而不是实测镜质体反射率所反映的 0.37% ~ 1.10%。

关键词: 激光拉曼光谱仪; 多种显微组分荧光变化(FAMM)分析; 成熟度; 应用

中图分类号: O657.37; O657.38 **文献标识码:** A

Laser Raman Spectrometric Analysis for Fluorescence Alteration of Multiple Macerals and Its Application

LI Zhi-ming¹, SHI Wei-jun¹, SHERWOOD Neil², LIU Wen-bin¹, JIANG Hong¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, RIPED, SINOPEC, Wuxi 214151, China; 2. CSIRO Petroleum, Australia)

Abstract: The fluorescence alteration of multiple macerals(FAMM) analysis approach is established by using argon ion laser with 488 nm as light source of laser Raman spectrograph and used in analysis of effective source rocks from Dongying depression with significantly suppressed vitrinite reflectivity. The results show that the better of organic matter type is, the higher of level of vitrinite reflectivity suppression is. The true thermal maturity of effective source rocks from Dongying depression is mainly at 0.64% ~ 1.30% instead of 0.37% ~ 1.10% from actual measurements.

Key words: laser Raman spectrograph; fluorescence alteration of multiple macerals(FAMM) analysis; maturity; application

FAMM (Fluorescence Alteration of Multiple Macerals) 技术由澳大利亚 CSIRO 石油资源研究所 Wilkins 博士及其科研组成员在 1989—1991 年研发。该技术可以解决采用镜质体反射率评价烃源岩成熟度出现的如下 3 个问题^[1]: ① 烃源岩样品的镜质体反射率受抑制(和增强); ② 烃源岩样品中镜质体难以识别; ③ 烃源岩样品中镜质体丰度低。有关研究成

果^[2-4]表明, 有机显微组分的荧光变化特征有两种同时进行且对抗的光化学氧化反应确定, 一种反应导致荧光强度随时间减弱, 另一种反应导致荧光强度随时间增强, 实际荧光变化曲线形态是两种荧光发射随时间变化的总和。在恒定的实验条件下, 其实际荧光变化曲线与显微组分的成分和成熟度有关, 荧光变化比(最终荧光强度/初始荧光强度, 目前取 400 s 时的荧

收稿日期: 2008-02-26; 修订日期: 2008-04-29

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科学技术研究开发项目资助(P05038, P04039)

作者简介: 李志明(1968-), 男, 上海人, 博士, 高级工程师, 从事地球化学、石油地质综合评价研究。

E-mail: mqzhml@sohu.com; lzm@mail.wuxisuo.com.

光强度作为最终荧光强度 I_{400}) 主要与烃源岩的成熟度有关。在正常镜质体反射率小于 1.25% 时, 荧光变化比随烃源岩成熟度增高而减小, 而最终荧光强度则主要受显微组分类型和成分控制, 随显微组分富氢程度增高而增大^[1,4-5]。澳大利亚 CSIRO 的 North Ryde 有机岩石学实验室在大量样品分析测试与对比研究基础上, 建立了显示“正常镜质体”标定曲线和抑制校正等值线的荧光变化图解(见图 1), FMM 分析获得的成熟度参数用等效镜质体反射率(EqVR)表示。除澳大利亚本国外, 巴西、日本、荷兰、北美、中国等众多国家均利用该技术开展了烃源岩成熟度评价^[1,4-11]; 但分析测试均在澳大利亚 CSIRO 的 North Ryde 有机岩石学实验室完成。

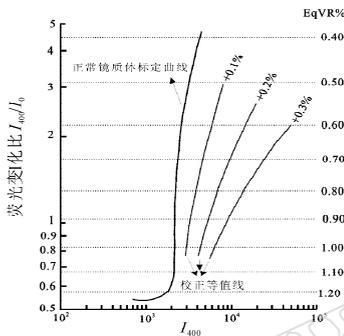


图 1 显示正常镜质体标定曲线和抑制校正等值线的荧光变化图解^[5]

Fig. 1 Fluorescence alteration diagram showing normal vitrinite line and reflectance suppression correction line^[5]

中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 通过与澳大利亚 CSIRO 的 North Ryde 有机岩石学实验室开展技术合作, 在充分利用已有 RENISHAW inVia 型激光拉曼光谱仪和 Leica DMLP 偏光显微镜等辅助设备基础上, 仅购置一个 RENISHAW 公司的 488 nm 激光器(氩离子激发, 最大输出功率为 25 mW), 并与 RANISHAW inVia 型激光拉曼光谱仪连接, 使其构成激光拉曼光谱仪的光源部分, 建立了 FMM 分析方法, 并成功应用于东营凹陷烃源岩成熟度的评价中。

1 FMM 分析方法建立

在澳大利亚 CSIRO 的 North Ryde 有机岩石学实验室进行 FMM 分析的仪器为 FMM98 激光荧光显微探针, 配备 Olympus BX60M 显微镜、Spectra-Physics-263 氩离子激光器(激发 488 nm 蓝色

激光) 和 FMM Electronics Module。FMM 分析是利用氩离子激光器激发的 488 nm 蓝色激光, 通过 FMM98 激光荧光显微探针, 测定显微组分在 625 nm 波长段随激光束辐射时间而变化的荧光强度, 直接获得显微组分随时间变化的荧光变化曲线, 并获得利用 FMM 分析进行成熟度评价的两个重要参数, 即荧光变化比[最终荧光强度(I_{400})/初始荧光强度(I_0)]和最终荧光强度(I_{400})。如测定的显微组分是镜质体, 那么将该两个参数投点至图 1 就可以知道其等效镜质体反射率(EqVR)以及镜质体反射率的抑制情况。

与 FMM98 激光荧光显微探针进行 FMM 分析相比, 利用激光拉曼光谱仪开展 FMM 分析需要解决两个方面的问题。第一, 激光拉曼光谱仪直接检测的是每次扫描所获得的一定波长范围(本研究中为 612 ~ 638 nm) 的荧光强度曲线, 无法直接获得测定显微组分在 625 nm 波长随激光束辐射时间而变化的荧光强度曲线。为此, 本研究采用先对 612 ~ 638 nm 波长段扫描 140 次(所需时间略大于 400 s), 获得 612 ~ 638 nm 波长段每次扫描的荧光强度曲线(见图 2A), 再根据 140 次扫描结果, 提取 625 nm 波长随激光束辐射时间而变化的荧光强度曲线(见图 2B)。第二, 样品表面激光功率的确定。样品表面激光功率太小, 不能形成显微组分正常的荧光强度, 而样品表面激光功率太大, 则会因温度太高而导致测定的显微组分被“烧焦”, 也无法获得正常的荧光曲线。

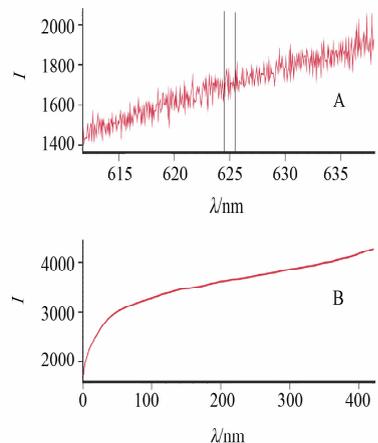


图 2 不同波长荧光强度曲线(A)与波长 625 nm 荧光强度随时间变化曲线(B)

Fig. 2 Curve of fluorescence intensity for various wavelength (A) and curve of fluorescence intensity for 625 nm vs time (B)

利用澳大利亚提供的3个FAMM分析标准样品,在Renishaw激光拉曼光谱仪上对3个标样进行检测,通过设置测定参数(如激光功率、采集次数、曝光时间)和氩离子激光器的激发功率,并测定样品表面的激光功率,来探索合适的分析测试条件。每次检查完成后,观察样品表面的激光光斑,提取625 nm波长随激光束辐射时间而变化的荧光强度曲线并观察曲线是否正常(即荧光曲线光滑,不存在突然显著下降或上升),再求取参数荧光变化比最终荧光强度,与在FAMM98激光荧光显微探针上的分析结果进行比对。如此反复实验,直至分析条件能够同时

满足3个标样的分析结果与澳大利亚FAMM98的分析结果相吻合。最后确定利用Renishaw激光拉曼光谱仪进行FAMM分析的条件为:对显微组分颗粒进行612~638 nm波长段间断定态光谱扫描,扫描次数为140次、曝光时间1.0 s/次,激光功率设置在30%,间隔时间0.5 s,样品表面激光功率为(75±5) μW。图3为标样Leigh Creek、Bulli和Warkworth在上述条件下REINSHAW激光拉曼光谱仪的分析结果与澳大利亚FAMM98分析结果比较,显然两者吻合很好。这说明可以利用RENISHAW激光拉曼光谱仪在上述条件下开展FAMM分析。

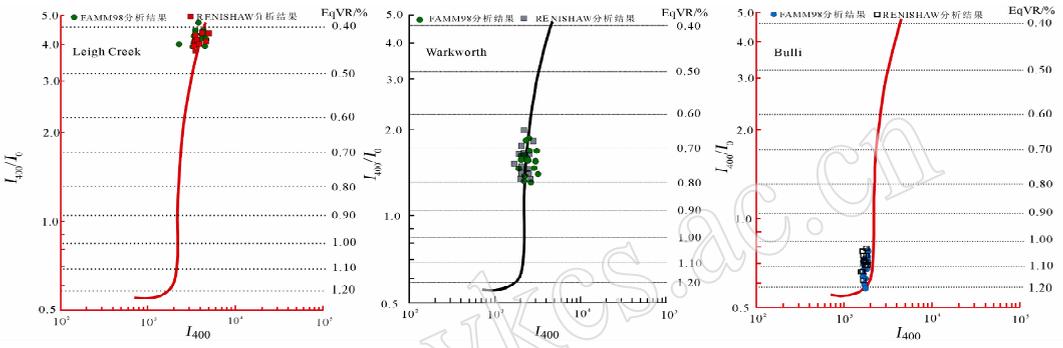


图3 标样 Leigh Creek、Bulli 和 Warkworth 用 FAMM98 激光荧光显微探针和 REINSHAW 激光拉曼光谱仪的 FAMM 分析结果
Fig. 3 Comparison of FAMM analysis results of standard samples of Leigh Creek, Bulli and Warkworth by FAMM98 laser fluorescence microprobe and REINSHAW laser Raman spectrograph

2 样品处理方法

进行FAMM分析的样品先碎至略小于1 mm的颗粒,然后用环氧树脂胶结,并以镜质体反射率测定的要求进行抛光,抛光后的样品尽快进行FAMM分析,否则应置于真空密闭干燥器中保存,以避免有机质颗粒发生氧化。

3 实际应用

东营凹陷是济阳拗陷东南部的一个次级凹陷,油气资源丰富。有关研究成果^[12-15]表明了原油主要源自沙四上亚段—沙三下亚段暗色泥岩、钙质页岩,个别原油源自沙三中亚段暗色泥岩,这些有效烃源岩的有机质类型以I、II₁型为主,个别为III型。已有的成熟度评价结果表明,东营凹陷有效烃源岩的实测镜质体反射率存在明显的抑制作用^[11-12,16]。对东营凹陷不同深度段有效烃源岩的镜质体反射率成果进行整理,结果见图4。

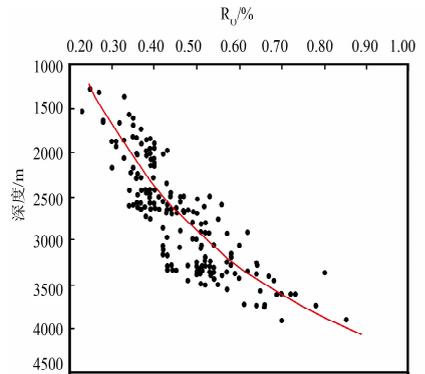


图4 东营凹陷有效烃源岩镜质体反射率(R_o)与深度关系
Fig.4 Relationship between vitrinite reflectance and depth of effective source rocks from Dongying depression

由图4可发现,2000 m深度段烃源岩镜质体反射率值在0.35%左右,3000 m深度段烃源岩镜质体反射率只有0.54%左右,而现今埋藏深度3000 m

左右的有效烃源岩,其 OEP(奇偶优势)和生物标志化合物 $\alpha\alpha\alpha - C_{29}$ 甾烷 $20S/(20S + 20R)$ 等地化参数均说明其热演化程度应处于成熟阶段(相当于 R_o 为 0.8% 左右)^[12]。利用在激光拉曼光谱仪上建立的 FAMM 分析方法,对东营凹陷不同有机质类型的有效烃源岩进行 FAMM 分析测试。

据 FAMM 分析结果,东营凹陷不同有机质类型烃源岩的镜质体荧光变化如图 5 所示。

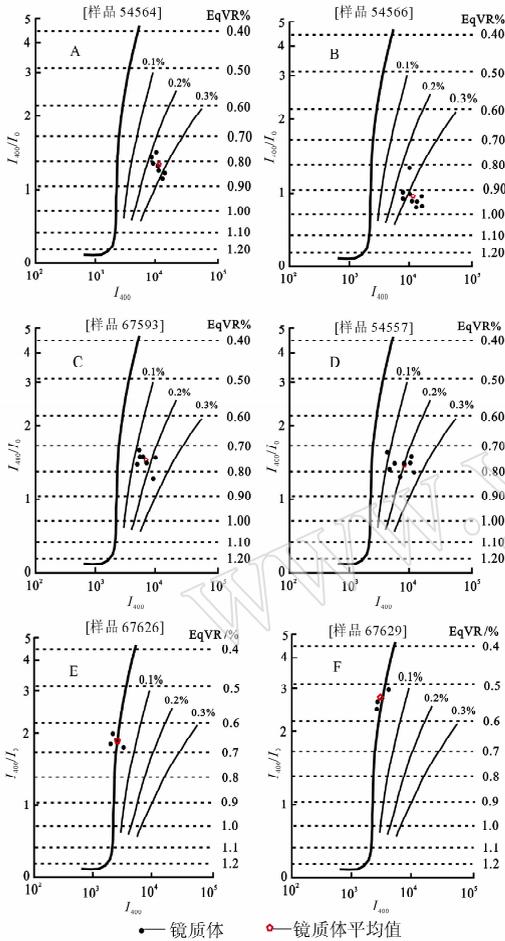


图 5 东营凹陷不同有机质类型烃源岩镜质体荧光变化

Fig. 5 Fluorescence alteration diagrams showing vitrinite of source rocks with various organic matter types from Dongying depression

- A—样品 54564 (Wang54, 3241.4 m, I 型, EqVR = 0.81%) ;
- B—样品 54566 (Wang57, 3423.22 m, I 型, EqVR = 0.92%) ;
- C—样品 67593 (Bo11, 2593 m, II₁ 型, EqVR = 0.75%) ;
- D—样品 54557 (Chun371, 2757.8 m, II₁ 型, EqVR = 0.78%) ;
- E—样品 67626 (Niu83, 2790 m, III 型, EqVR = 0.62%) ;
- F—样品 67629 (Liang225, 2024.2 m, III 型, EqVR = 0.52%) 。

由图 5 可见,除 III 型有机质类型的烃源岩样品外,其他所有样品的镜质体均没有落在正常镜质体标定曲线附近,其中 I 型有机质类型的烃源岩,其镜质体一般落在 0.30% 校正等值线附近; II₁ 型有机质类型的烃源岩,其镜质体一般落在 0.20% 校正等值线附近。这表明东营凹陷 I 型、II₁ 型有效烃源岩的镜质体反射率确实存在不同程度的抑制,并且有机质类型越好其抑制程度越大。

东营凹陷 FAMM 分析样品的等效镜质体反射率与深度的关系见图 6,可见东营凹陷现今埋藏深度 1500 m 左右的有效烃源岩,其等效镜质体反射率约在 0.50%,而现今埋藏深度 3000 m 左右的有效烃源岩,其等效镜质体反射率约在 0.80%,这与烃源岩的地球化学成熟参数研究成果^[12]相吻合,说明利用激光拉曼光谱仪获得的 FAMM 分析结果可靠。东营凹陷主要有效烃源岩(沙四上亚段—沙三下亚段暗色泥岩、钙质页岩)的现今埋藏深度主要处于 2400 ~ 4400 m,故据图 6 可推测有效烃源岩的真实成熟度应主要处于 0.64% ~ 1.30%,而不是实测镜质体反射率所反映的 0.37% ~ 1.10% (见图 4)。

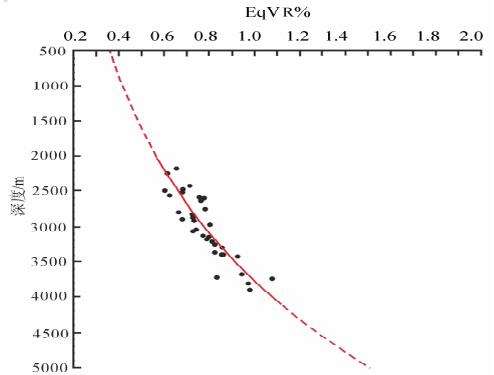


图 6 东营凹陷有效烃源岩等效镜质体反射率与深度关系

Fig. 6 Relationship between EqVR and depth of effective source rocks from Dongying depression

4 结语

利用激光拉曼光谱仪成功建立了 FAMM 分析方法,并对东营凹陷的有效烃源岩样品进行了实测分析。结果表明东营凹陷有效烃源岩的有机质类型越好,镜质体反射率抑制程度越高,有效烃源岩的真实成熟度应主要处于 0.64% ~ 1.30%,而不是实测镜质体反射率所反映的 0.37% ~ 1.10%。

5 参考文献

- [1] Wilkins R W T, Wilmschurst J R, Russell N J, Hladky G, Ellacott M V, Buckingham C. Fluorescence alteration and the suppression of vitrinite reflectance [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18: 629 - 640.
- [2] Pradier B, Largeau C, Derenne S, Martinez L, Bertrand P, Pouet Y. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens-I. Microfluorimetry of an oil and its isolated fractions: Relationships with chemical structure [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 451 - 460.
- [3] Davis A, Rathbone R F, Lin R, Quick J C. Observations concerning the nature of maceral fluorescence alteration with time [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 897 - 906.
- [4] Wilkins R W T, Wilmschurst J R, Russell N J, Hladky G, Ellacott M V, Buckingham C. Laser micro-Raman spectroscopy: A new tool for petroleum exploration [R]. Institute of Minerals, Energy and Construction, CSIRO of Australia, 1990: 6 - 42.
- [5] Wilkins R W T, Wilmschurst J R, Hladky G, Ellacott M V, Buckingham C P. Should fluorescence alteration replace vitrinite reflectance as a major tool for thermal maturity determination in oil exploration? [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 22: 191 - 209.
- [6] 李志明, 秦建中, 廖宗廷, 张美珍, 曹寅, 张长江, 施伟军. FAMM 技术及其应用进展 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27(3): 307 - 310.
- [7] Veld H, Wilkins R W T, Xiao X M, Buckingham C P. A fluorescence alteration of multiple macerals (FAMM) study of Netherland coal with "normal" and "deviating" vitrinite reflectance [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(2): 247 - 255.
- [8] Kalkreuth W, Sherwood N, Cioccaro G, Silva C D, Silva M, Zhong N, Zufa L. The application of FAMM (fluorescence alteration of multiple macerals) analyses for evaluating rank of Parana basin coal, Brazil [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 57: 167 - 185.
- [9] Wilkins R W T, Buckingham C P, Sherwood N, Russell N J, Faiz M, Kurusingal J. The current status of the FAMM thermal maturity technique for petroleum exploration in Australia [J]. *Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal*, 1998, 38: 421 - 437.
- [10] Ujiie Y, Sherwood N, Faiz M, Wilkins R W T. Thermal maturity and suppressed vitrinite reflectance for neogene petroleum source rocks of Japan [J]. *AAPG Bulletin*, 2004, 88(10): 1335 - 1356.
- [11] 郭汝泰, 王建宝, 高喜龙, 鹿洪友, 肖贤明. 应用激光探针技术评价烃源岩成熟度——以东营凹陷生油岩研究为例 [J]. *自然科学进展*, 2003, 13(6): 626 - 630.
- [12] 张林晔, 刘庆, 张春荣. 东营凹陷成烃与成藏关系研究 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 129 - 188.
- [13] 李传华. 东营凹陷王庄—宁海地区流体包裹体分析与流体充注研究 [J]. *油气地质与采收率*, 2006, 13(1): 34 - 36.
- [14] 刘庆. 东营凹陷东辛油田油源分析和成藏过程研究 [J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2005, 32(3): 263 - 270.
- [15] 周建林. 胜坨整装油田成藏模式和油气勘探 [M]. 东营: 石油大学出版社, 2004: 33 - 50.
- [16] 谢明举, 邱楠生. 东营凹陷镜质体反射率异常的无机作用探讨 [J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2005, 20(5): 12 - 16.

“仪器信息网 1 + 1 实战式培训”十月计划

仪器信息网培训中心针对目前仪器培训仅仅注重理论的灌输, 没有真正的实践操作的情况, 开展了“仪器信息网 1 + 1 实战式培训”。

“1 + 1 实战式培训”, 突破传统的以理论为主的旧有模式, 更加注重对学员实际动手能力的培养, 将理论与实践结合的同时, 加大整个学习班中学员能够亲自动手做实验的课程比例。即理论与实践各成体系却又彼此关联, 在有专家进行知识讲解的同时, 也有专家进行实验指导, 将学员以往工作中产生的疑惑及时解决, 同时对刚刚学习到的新知识在实践中进行验证, 每位学员都有与专家进行切磋交流、得到专家亲身指导的机会。理论与实践不脱节, 从而做到融会贯通。

“仪器信息网 1 + 1 实战式培训”启动以来, 仅 2008 年上半年就在北京和上海两地开办了气相色谱、液相色谱、

样品前处理、测量不确定度及实验室管理等共 7 个培训班 (<http://www.instrument.com.cn/news/2008/021047.shtm>), 7 月末在长春应用化学研究所国家电化学和光谱研究分析中心合作举办了红外光谱学习班 (<http://www.instrument.com.cn/news/2008/021105.shtml>)。注重理论与实践两手抓的课程设置获得学员的一致好评。应广大学员要求, “仪器信息网 1 + 1 实战式培训”下半年首先于 10 月在北京举办“气相色谱学习班”和“样品前处理学习班”。

详情请咨询: 010 - 51299927 - 112

传真: 010 - 51299927 - 108

E-mail: training@instrument.com.cn

更多请查阅: <http://www.instrument.com.cn/training/>

(仪器信息网供稿)