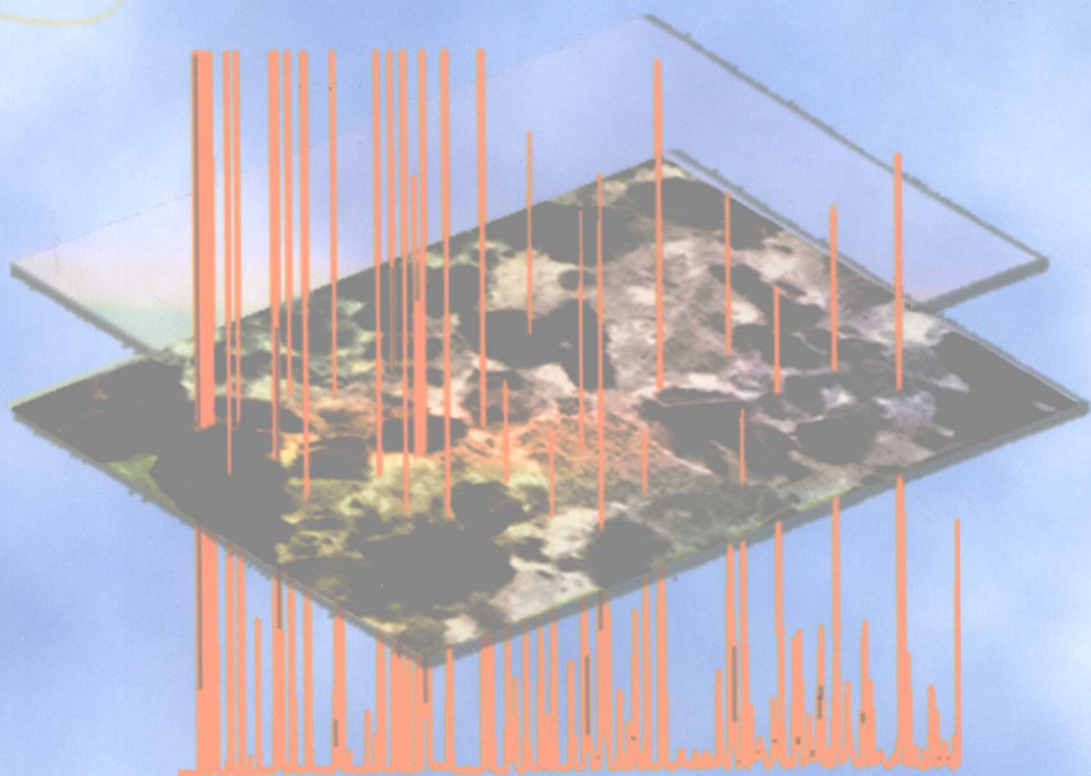


荧光显微图像及轻烃分析技术 在油气勘探开发中的应用

郎东升 姜道华 岳兴举 编著
刘丽萍 耿长喜 张 野



石油工业出版社

荧光显微图像及轻烃分析技术 在油气勘探开发中的应用

郎东升 姜道华 岳兴举 编著
刘丽萍 耿长喜 张 野

石油工业出版社

内 容 提 要

本书全面、系统地总结了荧光显微图像技术、轻烃气相色谱分析技术在大庆地质录井—公司近几年的研究成果。全书以试验为基础,注重实际应用,建立了轻烃、荧光显微图像从样品选取、分析,参数求取、优选及油水层识别、水淹层评价的技术体系,其中有些研究成果还是首次对外发表。

这是一本比较全面的介绍荧光显微图像技术、轻烃气相色谱分析技术应用方法的专著,可以作为从事油田开发研究的科研人员、工程技术人员及高等院校石油专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

荧光显微图像及轻烃分析技术在油气勘探开发中的应用 / 郎东升等编著. —北京:石油工业出版社, 2008. 8

ISBN 978-7-5021-6684-7

I. 荧…

II. 郎…

III. ①荧光分析—应用—油气勘探

②烃—气相色谱—化学分析—应用—油气勘探

③荧光分析—应用—油田开发

④烃—气相色谱—化学分析—应用—油田开发

IV. P618.13 TE34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 107426 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: [www. petropub. com. cn](http://www.petropub.com.cn)

发行部: (010) 64210392

经 销: 全国新华书店

印 刷: 保定彩虹印刷有限公司

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 9.75

字数: 193 千字 印数: 1—1800 册

定价: 120.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

石油在世界能源结构中的地位在短期内还无望被取代。持续走高的油价和进一步发现更多可持续开采油气资源的困难给世界石油工业带来了巨大的隐忧，使世界对石油愈加敏感。

在中国，石油的对外依存度已接近 50%，随着快速增长的综合国力，这一数字有可能还会增加，并对国内石油供应能力也提出了严峻的挑战，石油勘探作为石油工业的第一环节，成为制约世界石油供应能力和进一步发展的“瓶颈”。

石油勘探除了受地质因素制约外，还受勘探理论和勘探技术的影响。由于地质因素的不可改变和勘探难度的日益增加，勘探技术和勘探理论的突破成为石油公司发现油气突破的重要前提。中国是世界上以陆相地层为主要勘探目标的第一大国，这使中国的陆相油气生成和勘探理论走在世界前列；同时，由于陆相地层的复杂性也使中国的石油勘探技术不能完全借用国外技术，必须消化改进，甚至是创造出自己的技术。地化录井技术就是在借鉴国外技术思想的基础上，经过近 20 年逐步发展起来的具有中国特色、适合中国地质特点的勘探技术，并且已经渗透到开发领域。随着技术本身的完善、适应范围的拓宽，其作用不断被肯定，已被绝大部分石油公司所采用，在一部分石油公司已成为与测井技术并行的发现油气的手段。

石油需求的增加刺激了石油勘探的投入，也为地化录井技术发展提供了极好的机会，本书正是在此背景下诞生的。

本书收集、整理了近年来荧光显微图像技术、轻烃气相色谱分析技术的研究成果。全书共分为六章，主要内容如下：

(1) 通过基础试验，进一步完善了轻烃、荧光显微图像两个单项技术的分析方法及流程。

(2) 采用保留时间锁定 (RTL) 技术，使不同色谱仪之间分析的同一组分保留时间偏差小于 0.06min，实现了轻烃组分自动定性。

(3) 通过对储层烃类主控因素及烃类荧光特性与油水层的关系研究，求取、优选了轻烃、荧光显微图像的评价参数。

(4) 根据不同原油性质，分别建立了荧光显微图像识别油水层及水淹层的方法。

(5) 将烃源岩指标及烃类蚀变作用引入储层评价，创建了依据生物降解强弱分别建立储层含水性的轻烃识别方法。

随着勘探和开发对象复杂性和难度的增加，录井技术的要求越来越高，需要广大地质录井工作者开展经常性的探索和创新性的总结，希望与同行分享，为录井工作的发展贡献一份力量。

目 录

第一章 荧光显微图像技术基础	(1)
第一节 石油荧光的发光机理	(1)
一、荧光产生的分子物理基础	(1)
二、石油中烃类产生荧光的机理及荧光特征	(6)
三、储层原油的荧光显微图像特征	(7)
四、储层中水的荧光显微图像特征	(9)
第二节 荧光薄片的制作技术	(10)
一、样品的选取及制备	(10)
二、荧光薄片的制片方法	(11)
第三节 荧光显微图像的观察描述	(13)
一、荧光显微图像观察系统	(13)
二、荧光显微镜下观察内容	(14)
三、荧光显微图像报告描述内容	(17)
第四节 荧光显微图像特征的影响因素	(20)
一、样品放置时间对图像特征的影响	(20)
二、荧光薄片质量对图像特征的影响	(22)
三、岩石含水对荧光制片和图像特征的影响	(22)
四、矿物及填隙物对图像特征的影响	(23)
五、样品类型对图像特征的影响	(26)
六、其他因素的影响	(31)
第二章 荧光显微图像技术在油水层识别中的应用	(33)
第一节 图像特征参数确定及与油水层关系研究	(33)
一、图像特征参数确定	(34)
二、图像特征与油水关系研究	(37)
第二节 荧光显微图像技术识别油水层方法	(38)
一、轻质油层油水层识别方法	(39)
二、中质油层油水层识别方法	(41)
三、荧光显微图像标准图版集	(42)

第三节 应用实例	(45)
一、在他拉哈、茂兴区块高产工业油层判别中的应用	(45)
二、在英台地区的轻质油层判别中的应用	(45)
三、在高西一常家围子地区的复杂油水层精细解释中的应用	(47)
四、在高含泥储层油水层解释中的应用	(48)
第三章 荧光显微图像技术在水淹层评价中的应用	(51)
第一节 油层水淹的荧光显微图像变化实验研究	(51)
一、岩样水驱前后荧光显微图像变化的实验对比	(52)
二、荧光显微图像参数变化的定量表征	(56)
三、荧光显微图像参数变化的理论分析	(59)
第二节 应用实例	(64)
一、厚油层水淹程度评价	(64)
二、薄差层水淹程度评价	(68)
第四章 荧光显微图像技术在油气田开发中的其他应用	(70)
第一节 剩余油的类型与观察	(70)
一、剩余油形成机理	(70)
二、剩余油的类型及荧光观察	(71)
第二节 判断泥岩、油页岩进水情况	(74)
一、解决方法	(74)
二、镜下裂缝的识别方法	(75)
第五章 轻烃气相色谱分析技术基础	(80)
第一节 轻烃组成及性质	(80)
一、烷烃	(80)
二、环烷烃	(80)
三、芳烃	(81)
第二节 轻烃分析方法与流程	(82)
一、分析原理	(83)
二、分析方法的建立	(83)
三、轻烃的取样方法及分析流程	(85)
四、轻烃的取样时间	(87)
五、轻烃分析技术特点	(90)
第三节 轻烃组分自动定性方法	(91)

一、色谱定性方法	(91)
二、轻烃组分定性方法	(93)
第六章 轻烃气相色谱分析技术在油水层识别中的应用	(102)
第一节 轻烃评价参数求取和优选	(102)
一、轻烃评价参数求取	(103)
二、轻烃评价参数优选	(109)
第二节 储层含水性轻烃识别方法	(117)
一、储层含水性识别原理及研究区轻烃分布特征	(117)
二、储层含水性识别方法	(119)
三、储层含油性识别方法	(125)
第三节 应用实例	(126)
一、在他拉哈、茂兴区块的高产工业油层评价中的应用	(126)
二、在英台地区的轻质油层评价中的应用	(128)
三、在高西一常家围子地区的复杂油水层精细解释中的应用	(130)
四、在高含泥储层油水层解释评价中的应用	(134)
五、在油藏评价中的应用	(137)
参考文献	(140)

第一章 荧光显微图像技术基础

荧光显微镜技术是在普通偏光显微镜技术基础上发展起来的一种显微镜观察技术。它是用紫外光或蓝光等作为光源,通过激发岩石中石油沥青物质,产生出可见的荧光显微图像,可直观观察石油沥青在岩石中的分布状况,为岩石含油气性评价提供微观可视化信息。

早在1936年,前苏联已经开始应用荧光显微镜研究含沥青的岩石,1958年曾用荧光显微镜研究裂缝性储油层,在石油成因理论和寻找研究油气藏方面起到了一定作用。1970年前苏联已应用荧光显微镜开展对石油运移的研究工作。法国、日本、澳大利亚、美国等国的石油勘探工作者曾用荧光显微镜研究生油岩。

1958年我国从前苏联引进了荧光显微镜技术,用来研究石油沥青物质的产状,至1975年,国内一些油田相继配备了荧光显微镜。

1985年石油工业部石油勘探司组织编写的石油地质勘探培训教材之一《有机地球化学和荧光显微镜技术》(尚慧云等,1985)首次对荧光显微图像技术在我国石油地质中的应用作了简要的总结;1994年郭舜玲等编写的《荧光显微镜技术》对荧光显微图像技术在烃源岩评价和储层评价中的应用作了进一步的阐述。

40多年来,荧光显微镜在我国已成为石油系统地质实验室的一项常规分析手段,也成为石油勘探工作中必不可少的工具,在西南、华北、西北地区的勘探工作中发挥了一定作用。

第一节 石油荧光的发光机理

一、荧光产生的分子物理基础

(一) 分子的激发与去活化

荧光主要是用紫外光或蓝光等光源,通过激发岩石中石油沥青物质后产生出可见的光。理论物理学认为:每种物质分子中都具有一系列紧密相隔的能级,称为电子能级,而每个电子能级中又包含一系列的振动能级和转动能级。物质受光照射时,可能部分或全部地吸收入射光的能量,在物质吸收入射光的过程中,光子的能量便传递给物质分子,于是便发生电子从较低能级到较高能级的跃迁。这个过程极快,费时大约 10^{-15}s ,所吸收的光子能量等于跃迁所涉及的两个能级间的能量差。当物质吸收紫外光或可见光时,这些光子的能量较高,足以引起物质

分子中的电子发生电子能级间的跃迁，形成电子激发态原子处于这种激发状态的分子，称为电子激发态分子。

电子激发态的多重态用 $2S+1$ 表示， S 为电子自旋量子数的代数和，其数值为 0 或 1。分子中同一轨道的两个电子必须具有相反的自旋方向，即自旋配对。假如分子中全部轨道里的电子都是自旋配对的，即 $S=0$ ，该分子体系便处于单重态（或称单线态），用符号 S 表示。大多数有机物分子的基态是处于单重态的。倘若分子吸收能量后电子在跃迁过程中不发生自旋方向的变化，这时分子处于激发的单重态；如果电子在跃迁过程中还伴随着自旋方向的改变，这时分子便具有两个自旋不配对的电子，即 $S=1$ ，分子处于激发的三重态，用符号 T 表示。符号 S_0 、 S_1 和 S_2 分别表示分子的基态、第一和第二电子激发单重态； T_1 和 T_2 则分别表示第一和第二电子激发三重态。

处于激发态的分子是不稳定的，它可能通过辐射跃迁和非辐射跃迁等分子内的去活化过程丧失多余的能量而返回基态。当然，激发态分子的去活化，也可能经由分子间的作用过程来完成。辐射跃迁的去活化过程，发生光子的发射，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，非辐射跃迁包括内转化和体系间窜跃，前一种过程指的是相同多重态的两个电子态间的非辐射跃迁（如 $S_1 \rightarrow S_0$ 、 $T_2 \rightarrow T_1$ ），后一种过程指的是不同多重态的两个电子态间的非辐射跃迁（如 $S_2 \rightarrow S_2$ 、 $T_1 \rightarrow S_0$ ）。图 1-1 表示分子内所发生的各种光物理过程，包括分子的激发过程和辐射跃迁、非辐射跃迁及振动松弛等去活化过程。

假设分子在吸收辐射后被激发到 S_2 以上的某个电子激发单重态的不同振动能级上，处于较高振动能级上的分子，很快地（约 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ s）发生振动松弛，将多余的振动能量传递给介质而降落到该电子态的最低振动能级，此后又经由内转化及振动松弛而降 S_1 落到电子态的最低振动能级。处于 S_1 电子态的激发分子，其分子内的去活化作用有如下几种途径：①发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁而伴随荧光现象；②发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转化过程；③发生 $S_1 \rightarrow T_1$ 的体系间窜跃。而处于态的最低振动能级的激发分子，则可能发生 $T_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁而伴随磷光现象，也可能发生了 $T_1 \rightarrow S_0$ 的体系间窜跃。

激发单重态间的内转化速率很快（速率常数约为 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ s），因而更高激发单重态的寿命通常很短（约 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ s），处于这种电子态的激发分子，除极少数例外，在可能发生辐射跃迁之前，便发生了到达 S_1 电子态的非辐射去活化。所以，所观察到的荧光现象，在通常情况下是发生自 S_1 态的最低振动能级的辐射跃迁。发生于单重态—三重态之间的体系间窜跃，由于该过程是自旋禁阻的，因而其速率常数远小于内转化过程的速率常数（约为 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ s）。

内转化和体系间窜跃过程的速率与该过程所涉及的两个电子态的最低振动能级间的能量差有关；能量差越大，速率越小。 S_0 和 S_1 两个电子态的最低振动能

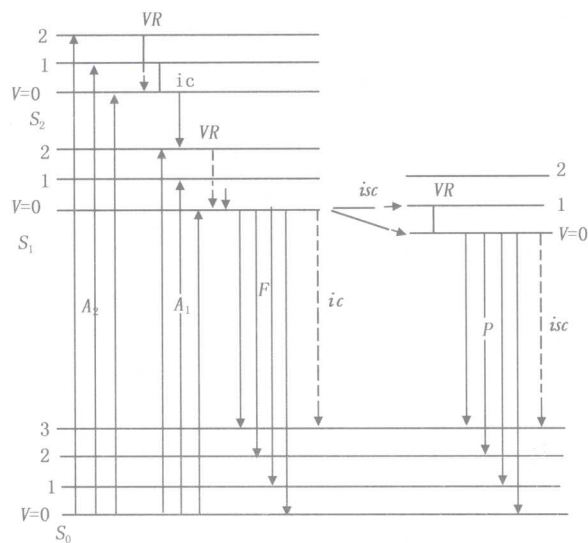


图 1-1 分子内的光物理过程

A_1, A_2 —吸收; F —荧光; P —磷光; ic —内转化;
 isc —体系内窜跃; VR —振动松弛; V —能级

级之间的能量差，在绝大多数情况下远比其他相邻的两个激发单重态之间的能量差大，因而 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转化速率常数相对地要小得多，约为 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{ s}$ 。类似情况， $T_1 \rightarrow S_0$ 体系间窜跃的速率常数也较小，约为 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ s}$ 。

荧光体的荧光（或磷光）发生于荧光体吸光之后，因此荧光体要发光首先要吸收光，即荧光体要有吸光的结构。

发荧光的荧光体大多为有机芳族化合物或与金属离子形成的配合物。这类化合物在紫外光区和可见光区的吸收光谱和发射光谱都是由该化合物分子的价电子重新排列（跃迁）引起的。为此，有必要着重探讨荧光体分子价电子和分子轨道的特性。

（二）分子的电子结构

1. σ 键

沿核间连线方向由电子云重叠而形成的化学键称为 σ 键，每个键可容纳两个电子。 σ 键通分为共价键和配位键两种，共价键的两个电子分别来自两个原子，配位键两个电子来自同一原子，而后由两个原子共享。当电子云集中于其中一个原子时，称为极性共价键。 σ 键的电子云多集中于两原子之间，原子间结合较牢，因此，要使这类电子激发到空着的反键轨道上去，就需要有相当大的能量，这就意味着分子的 σ 键的电子跃迁发生于真空紫外区（波长短于 200 nm ），这种键的跃迁我们不感兴趣，我们感兴趣的是吸收光谱位于近紫外光区至近红外

光区，即波长落于 220 ~ 800 nm。

2. π 键

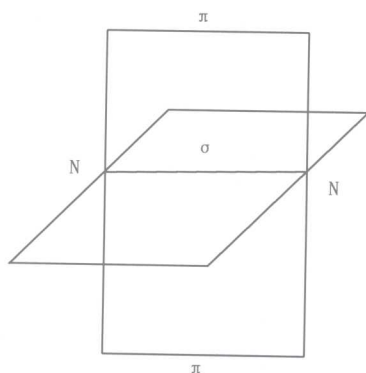


图 1-2 N_2 分子三键的示意图

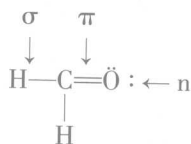
当两个原子的轨道（P 轨道）从垂直于成键原子的核间联线的方向接近时，发生电子云重叠而成键，这样形成的共价键称为 π 键。 π 键通常伴随 σ 键出现， π 键的电子云分布在 σ 键的上下方，图 1-2 为 N_2 分子三键的示意图。 σ 键的电子被紧紧地定域在成键的两个原子之间， π 键的电子相反，它可以在分子中自由移动，并且常常分布于若干原子之间。如果分子为共轭的 π 键体系，则 π 电子分布于形成分子的各个原子上，这种 π 电子称为离域 π 电子， π 轨道称为离域轨道。

某些环状有机物中，共轭 π 键延伸到整个分子，如多环芳烃就具有这种特性。

由于 π 电子的电子云不集中在成键的两原子之间，所以它们的键合远不如 σ 键牢固，因此，它们的吸收光谱出现在比 σ 键所产生的波长更长的光区。单个 π 键电子跃迁所产生的吸收光谱位于真空紫外区或近紫外光区；有共轭 π 键的分子，视共轭度大小而定，共轭度小者其 π 电子跃迁所产生的电子光谱于紫外光区，共轭度大者则位于可见光区或近红外光区。

3. 未成键的电子（亦称 n 电子）

在元素周期表中，有些元素的原子，其外层电子数多于 4（如 N、O 和 S），它们在化合物中往往有未参与成键的价电子，这些电子称为 n 电子，如甲醛中有 4 个未参与键合的 n 电子。因为 n 电子的能量比 σ 电子和 π 电子的能量都高，因此在考虑电子光谱时，应该首先考虑 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。



4. 配位共价键

一般地说，分子中的 n 电子对不参与成键，但当它们遇到合适的接受体时，其电子可能转入接受体的空轨道上而形成配位共价键。共价键是否形成，对解释具有 n 电子的荧光体的吸收光谱、发射光谱和荧光强度的变化很有帮助。

5. 反键轨道

物质的分子，除了组成分子化学键的那些能量低的分子轨道外，每个分子还具有一系列能量较高的分子轨道。在一般的情况下，能量较高的轨道是空着的，

如果给分子以足够的能量，那么能量较低电子可能被激发到能量较高的那些空着的轨道上去，这些能量较高的轨道称为反键轨道。

根据价键轨道理论，有机分子中的价电子也是排列在能量不同的轨道上，这些轨道能量高低顺序为 σ 轨道 $<$ π 轨道 $<$ n 轨道 $<$ π^* 轨道 $<$ σ^* 轨道（图 1-3）。在有机分子中，荧光的产生主要与共轭 π 键体系（苯系物含有共轭 π 键体系）和 $C=O$ 光能团有关，

从光量子的吸收到荧光的发射，其实质是 π 电子从成键轨道到反键轨道（能量较高）的相互转换过程。

（三）荧光波长与激发光波长之间的关系

由于有机分子在发射荧光以前有部分能量已被消耗，所以发射的荧光能量比吸收的能量小，也就是荧光的波长比激发光的波长要长。为了保证有机质的发射光谱落在可见光范围内（400 ~ 760nm），所以在有机质荧光分析过程中，主要利用汞灯在 360 ~ 500nm 之间的三条强的谱线，即 365nm、405nm 和 435nm。365nm 光属于紫外光，405nm 光为紫光，435nm 光为蓝光。由于紫光、紫外光对人体存在潜在危害，因此实验室多使用蓝光作为激发光。

分子能量吸收和发射受爱因斯坦—普朗克公式的制约，该公式如下：

$$\Delta E = hc/\lambda$$

其中， h 是普朗克常数， c 是光速， λ 是光波的波长， ΔE 是最低单线激发态 S_1 与基态 S_0 之间的能量差。石油和烃源岩中的显微组分有机分子通常具有能产生荧光的共轭双键体系。在这种体系中， π 电子的共轭度越大，则非定域 π 电子越容易被激发，荧光也就越易产生。根据分子轨道理论，轨道间的转换能量 ΔE 由于 π 电子的移位而降低， $\Delta E = hc/\lambda$ ，随着演化程度的增高， ΔE 越来越小，而 λ 则相应增大，从而有机组分荧光在光谱组成上由短波长向长波长红移，颜色由蓝白—绿—黄—橙逐渐加深，最终变成黑褐色，甚至不再发光，荧光强度则不断降低（图 1-4）。由此可见，可以通过测量石油和烃源岩中的有机组分的荧光光谱组成和荧光强度来研究有机显微组分的分子成分、结构和演化作用过程。

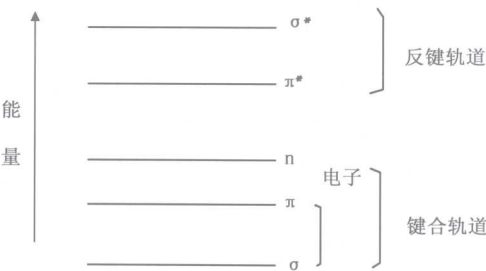


图 1-3 有机分子吸光所涉及的能层

跃迁类型	$\epsilon_{\text{最大}}$	波长区
$n \rightarrow \pi^*$	100	紫外—可见
$\pi \rightarrow \pi^*$	120	紫外—可见
$\sigma \rightarrow \pi^*$	200	真空—紫外

二、石油中烃类产生荧光的机理及荧光特征

(一) 石油中烃类产生荧光的机理

石油中的烃类在受到紫外光和蓝光等光源的照射时，会在极短的时间内发射出较照射波长较长的光，这种光被称为有机显微组分的荧光。有机显微组分的荧光与其有机组成和结构有着紧密的联系，当有机分子受到紫外光或可见光的照射时，光子打到有机分子上，并在大约 10^{-5} s 内被吸收，同时原来处于基态 (S_0) 的电子受到激发而跃迁到较高的能级轨道 ($S_1, S_2, S_3, \dots$)。跃迁以后，能量较大的激发态分子可以通过分子内部无辐射转换成分子间反应过程将部分吸收的能量释放而回到基态。如果分子不通过内转换方式释放能量，而是通过发射出相应的光量子来释放能量回到基态，就发射荧光。如果处在 S_1 的最低震动能级的分子不直接降落到基态，而是通过无辐射跃迁降至一个中间的亚稳能段——三线态 (T_3) 后，再放出光子回到基态各振动能级时，就发出磷光。

产生荧光需要的条件是：首先，有机分子中必须具有吸收的结构，即生色团（分子中具有吸收特征频率的光能的基团）；其次，该物质要有一定量的量子产率，我们把分子中能发射荧光的基团称为荧光基团。荧光基团一定是生色团。在有机分子中，荧光的产生主要与共轭 π 键体系（苯系物含有共轭 π 键体系）和 $C=O$ 光能团有关，从光量子的吸收到荧光的发射是 π 电子从成键轨道到反键轨道（能量较高）的相互转换过程。

(二) 石油中烃类所具有的荧光特征

有机化合物的结构，以 $C-C$ 键和 $C-H$ 键作为骨架，在这个骨架上，卤素、氧、氮等原子或原子团是作为官能团结合的。形成骨架化合物的包括饱和烃、不饱和烃、芳香烃化合物。

1. 饱和烃

饱和烃的碳原子是 sp^3 电子杂化而成的，石油中的饱和烃可分为链烷烃和环烷烃。

饱和烃的 $C-C$ 键和 $C-H$ 键为 σ 键，饱和烷烃化合物 σ 键的电子结合牢固，键能非常强。因此， σ 轨道和 σ^* 轨道的能级差较大。电子由 σ 键跃迁至 σ^* 反键所需要的能量高，因而对于原子的价电子全部用于 σ 键上的化合物而言，其最大吸收波长在 140nm 以下，如甲烷和乙烷的吸收带外别在 125nm 和 135nm 的真空紫外区。因此，用常规的紫外光、蓝光不能激发出饱和烃的荧光，也正是这一原因，经常使用正己烷一类的化合物作为紫外光谱测定的溶剂。

2. 不饱和烃

双键是由 sp^2 电子产生的 σ 键和由 p 电子产生的 π 键所组成的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。基于烯烃双键的跃迁，在 170 ~ 200nm 处出现强的吸收带，所以用一般的分光光度计不能观测。当两个双键共轭时，在 200nm 以上的区域出现吸收带。丁二烯在

217nm 显示 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带。增加甲基, 吸收位置向长波段移动, 光吸收率也增大; 然而, 由于立体位的阻碍, 在不易取得的平面结构化合物中, 吸收率减少。

在长共轭体系中, 尤其一个或一个以上的不饱和键共轭时, 极大的吸收波长就移动到长波一侧。光吸收率也随着参与共轭的不饱和键个数而依次增大, 即随着 π 电子体系的变长, π 电子越发变成非定域化状态, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量变小, 同时跃迁的几率也增大。由于石油和岩石有机抽取物中极少出现不饱和烃, 因此不饱和烃的荧光贡献可不计。

3. 芳香烃

芳香烃化合物六个碳的 sp^2 轨道形成六元环, 如同将它覆盖起来那样的 $2p$ 电子以 π 键的形式结合着。 π 电子分别固定在各个碳上形成六元环的骨架。然而, π 电子容易活动, 与具有非键电子 (n 电子) 或 π 电子的取代基之间相互作用很强。芳香烃化合物的性质及反应能力取决于 π 电子。

芳香族化合物都是基于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的。在苯环上, 当具有 n 电子和 π 电子的取代基、二取代体、邻位取代体共轭时, π 电子易于移动, 芳香烃的波长移向长波长一侧。同时, 在稠环芳烃的萘、蒽等中, 由于 π 电子共轭的扩大, 与共轭程度有关的波长区明显地移动到长波段一侧。

苯本身仅在紫外光下有微弱的荧光, 然而, 当苯环上有亲电子基团, 如氨基和羟基时, 荧光增强。测量荧光波长可以区别不同性质类型的化合物。当苯环上带有直链时, 吸收和荧光峰波长增长而且增强荧光。苯环数增加或共轭双键增加, 荧光增强。从苯 $\rightarrow$ 萘 $\rightarrow$ 蒽, 荧光产率增加。当芳香族碳氢化合物链上的苯环超过 3 个时, 荧光产率迅速跌落, 当芳环体系趋向平衡时, 荧光波长向蓝色迁移。

三、储层原油的荧光显微图像特征

为了研究方便, 通常将石油分为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质 4 个族组分。在紫外光或蓝光照射下观察和检测表明, 饱和烃不具荧光; 芳烃荧光最强, 一般呈蓝白、鲜绿或绿黄色 (图 1-4 (a) 至图 1-4 (d)); 非烃荧光较芳烃弱, 通常显示黄、橙黄、橙、棕色 (图 1-4 (e)); 沥青质更弱, 呈红、棕红色, 甚至黑褐色 (图 1-4 (f))。荧光颜色逐渐变深, 显示了随分子量的增大, 荧光波长逐渐红移的特征 (高桥浩 (日), 1982; 洪山海, 1980; 谈天, 1985; 尚慧芸等, 1990)

在荧光显微技术中, 把赋存于烃源岩及储集岩中的石油统称为发光沥青, 可分为油质沥青、胶质沥青及沥青质沥青。

油质沥青化学成分以可溶烃为主, 包括饱和烃、环烷烃和一部分低分子芳烃, 是原油中较轻质的部分。可见荧光常呈白—蓝白—蓝—蓝绿—绿—黄绿—黄

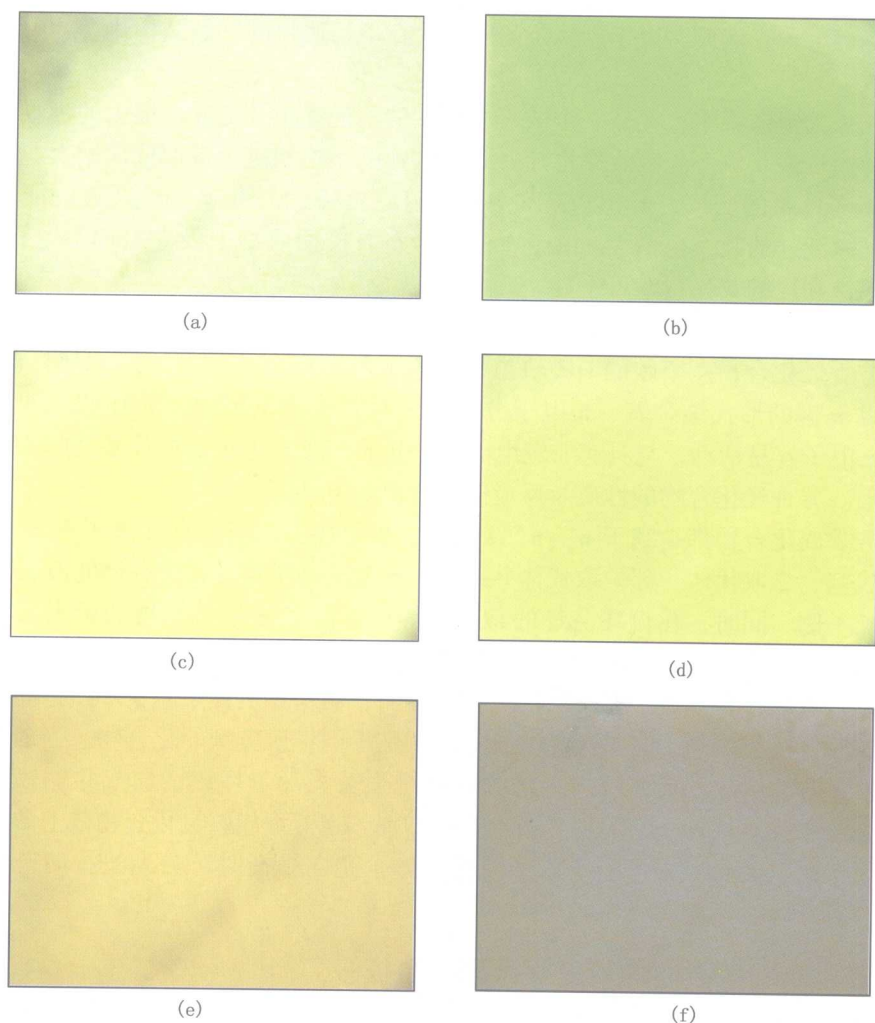


图 1-4 荧光颜色

(a~d) 芳烃的荧光颜色；(e) 非烃的荧光颜色；(f) 沥青质的荧光颜色

色，虽然通常情况下观察不到饱和烃的荧光，但可以通过改变其他烃类的浓度来改变整个油质沥青的荧光特性。

芳烃荧光最强，一般呈蓝白、鲜绿或绿黄色，如图 1-5 (a)、(b) 所示。其中，a-b 区域为不同成分的油质沥青在蓝光照射下的发光现象。

胶质沥青化学成分以非烃为主，非烃又叫极性有机化合物，是分子量较高的含氧、氮、硫等杂原子的稠环化合物，是石油中较稳定的组分，因为它们含有 O、N 和 S 原子，而且总的分子量也比芳烃大。非烃与烃类化合物的根本区别在于它们含有氮、氧和硫等极性基团，而这些基团大都以键与碳骨架相联。从荧光

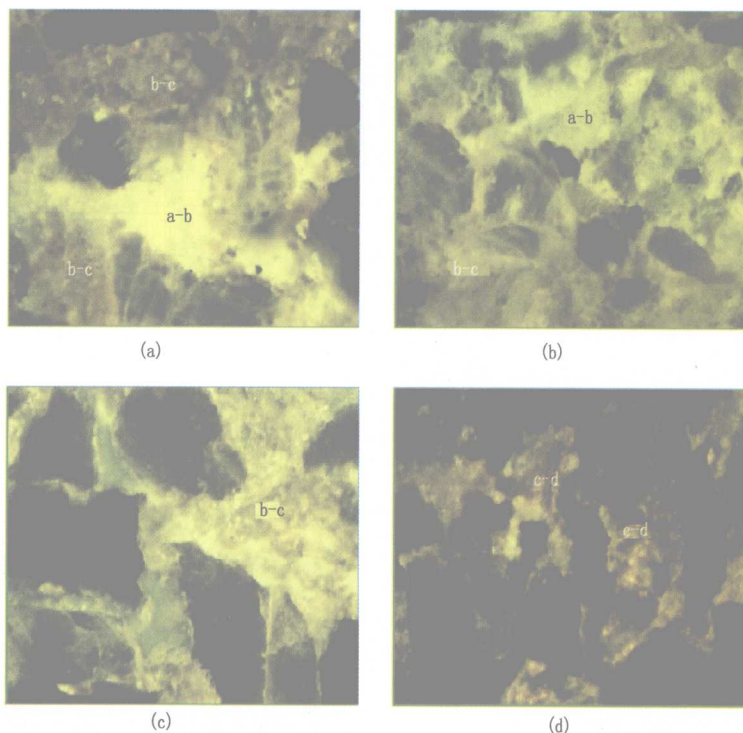


图 1-5 发光沥青

意义上来讲，这些极性基团本身可以激发荧光，另一方面它们可以改变芳核键的共轭度，一般可以增大芳核的共轭度，从而增强芳核的荧光性。使其进一步红移而集中于黄光和红光区，从而显示为橙黄、橙、棕褐色、褐色、红褐色等较深荧光颜色，如图 1-5 (a) 至图 1-5 (c) 中 b-c 区域。

沥青质沥青化学成分以沥青质为主，同样为含氧、氮、硫等杂原子的稠环化合物，但缩合程度更高、结构更复杂，荧光颜色也更深，一般呈棕褐色。其荧光强度很弱，对样品的整体颜色影响不大，如图 1-5 (d) 中 c-d 区域。

四、储层中水的荧光显微图像特征

水是储层流体中的必然流体组分，本身并不具备发荧光特性。但是由于油中的芳烃类化合物及其衍生物具有微弱的亲水性，溶有微量芳系化合物的水便显示出特殊的荧光颜色，尽管在岩石样品的采集及荧光制片过程中，原先赋存于岩石孔隙中的水可能蒸发散失，但是水中所溶的芳烃类组分大部分仍驻留在孔隙中。水在这里作为分散的载体，把芳系化合物展布在孔隙中。利用上述特性可以发现水在储层中存在的状态。

图 1-6 (a) 至图 1-6 (d) (a-b 区域为油、c-d 区域为水) 为油水在荧光、单偏光、正交偏光下的显微图像, 水在荧光下呈黄绿色、单偏光呈无色, 在正交偏光下呈黑色, 不具雾状光性。而油在单偏光、正交偏光下具雾状光性。

不含油的纯水层, 镜下观察整体发光强度很弱, 粒间孔隙等几乎没有浸染发光。图 1-6 (d) 为含水粉砂岩的荧光显微图像。

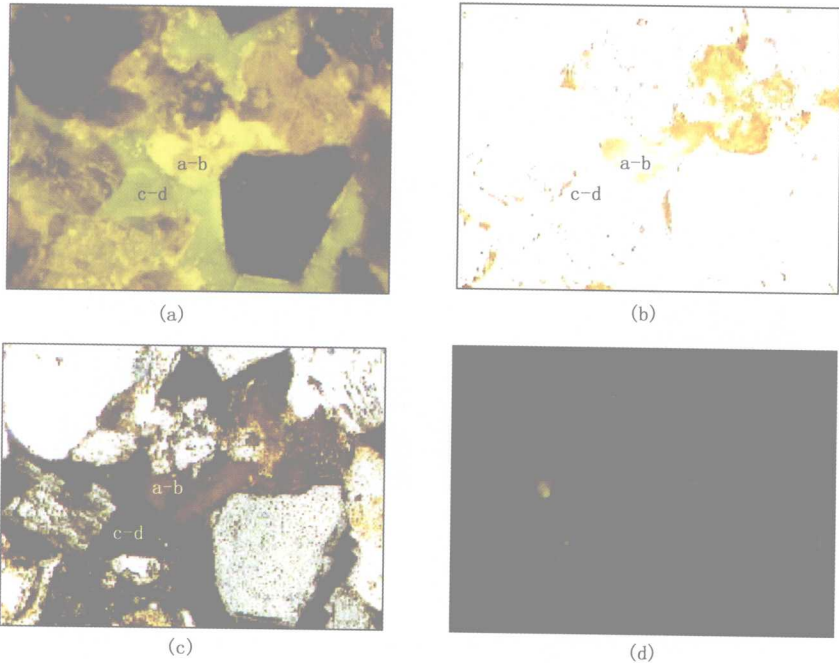


图 1-6 储层中水的荧光显微图像特征

(a) 油水的荧光图像; (b) 油水的单偏光图像;
(c) 油水的正交偏光图像; (d) 含水粉砂岩的 λ 荧光图像

第二节 荧光薄片的制作技术

一、样品的选取及制备

1. 储层荧光显微图像样品的选取

储层岩石样品通常使用岩心样品和井壁取心样品, 有时也采用岩屑样品。

对于岩心样品, 为了确保样品的代表性、新鲜度和石油烃类在有效孔隙中的真实赋存状态、接近保真含量, 要根据需要选取钻井液侵入环以外新鲜、无污染的含油部位, 切取 $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ 或 $\phi 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的岩样, 对可以辨认出层面的样品应垂直层面切片, 每米取样应不少于 3 块或根据不同岩性取样, 以确