

石油包裹體之螢光光譜演化實驗模擬

張英如 黃武良

台灣大學地質科學研究所

摘要

螢光光譜廣泛地應用於有機物官能機的辨別，由於油具有很強的螢光效應，過去學者常取不同的石油去量測螢光光譜，得知石油的成熟度、生成早晚。在油包裹體的應用上，將採自石油系統之油包裹體以光學顯微鏡量測螢光特性，推估不同年代或地層所封存之石油其對應的成熟度，進而了解石油的移棲路徑及移棲過程中成分變化。

然而，綜觀前人研究對早期與晚期生成的油(不同成熟度)之光譜特徵持不同的意見，而且，在辨識上沒有時間的連續性，有鑑於此，本研究在實驗室中量測不同成熟度之油的螢光，以瞭解螢光顏色與成熟度的關係。為了模擬包裹體在地層條件下封存石油的特性，因此，所使用之油樣是直接由源岩產生的”活”油，本實驗利用螢光光譜並結合鑽石的透光性，將海相、湖相、陸相之代表性生油源岩以 3、8、25 °C/min 三種升溫速率，即時監測 300~600 °C 生油反應過程之連續光譜，藉以模擬油在地層中經熱成熟之光譜變化情形。

本實驗之初步結果如下：(1)依生油反應之螢光強度可大致劃分成三個階段：溫度 400 °C 以下之螢光強度呈現持平或些微遞減的趨勢，此為熱效應造成螢光強度降低；400~500 °C 左右此時螢光強度大幅躍升，此為該源岩最主要的產油時期，亦顯示螢光與油具有同步的關係；500 °C 以後，隨著油量減少，呈現的螢光強度亦遞減。(2)無論何種沈積環境之油母質，當螢光強度開始大幅躍升，其相對應之最大螢光強度波長(λ_{max})則開始往短波長方向偏移(blue-shift)，當反應達到該源岩之最大產油量之後，波長則不再變動，波長範圍集中於 563-565 nm。(3)不同升溫速率下，各樣品開始產油的時間略有不同，然而，波長往藍光偏移的情形是一致的。

本研究直接印證螢光波長的變化主要受控於成熟度，本實驗結果與前人油包裹體之螢光研究所推測油的螢光隨成熟度增加而往短波長偏移的現象相符合。本實驗進一步發現儘管油的來源不同，螢光波長往藍光偏移的趨勢卻是一致的，這樣的結果足以說明為何多數高成熟度的油包裹體以具偏藍螢光居多。本研究成果對瞭解油包裹體的螢光顏色所代表之意涵，提供直接之實驗證據。

一、簡介

螢光光譜廣泛地應用於有機物特徵的辨識(e.g. Teichmüller and Wolf, 1977; Crelling et al., 1989)。在石油的應用上，常用以鑑別原油成熟度、煤素質的成分(Xiao et al., 2002)，並評估石油的物理性質，以進行源岩和所生成的油之間的對比(Dumke and Teschner, 1988)，並用以追蹤油的來源及移棲路徑(Kihle, 1996)。

在油包裹體的研究上，螢光光譜分析提供了一項非破壞性的研究方式，用以了解油的成分、API 值、來源以及油被圈閉的時間(Stasiuk and Snowdon, 1997)。此外，若能取得包裹體的溫壓條件，則可區分相同地點之包裹體其不同移棲史(Liu and Eadington, 2005)。

一般而言，較高成熟度的油所顯示的螢光波長愈短，亦即愈偏藍光(Burruss, 1991)。然而，George et al. (2001)以包裹體之油分子進行地化分析，結果顯示藍螢光未必指示著高成熟度。爲了進一步釐清螢光偏移的主要控制因子爲何，同時排除過去評估螢光與油的來源或成熟度之間的關係時，多以熱裂解(hydrous pyrolysis, micro-scale-sealed vessels, gold tube pyrolysis)等方式進行源岩熱成熟的模擬，如此實驗結果的油，其中易揮發部分可能已經逸散，而不能代表由源岩產生的”活”油原始成分。因此，本實驗試圖以一創新的即時測量螢光的方式，同時選用不同沈積環境的源岩進行實驗，藉由觀測生油反應過程中的螢光變化，則可得知生油反應的螢光變化所反映的是成熟度或源岩類型的參數。

二、實驗樣品與方法

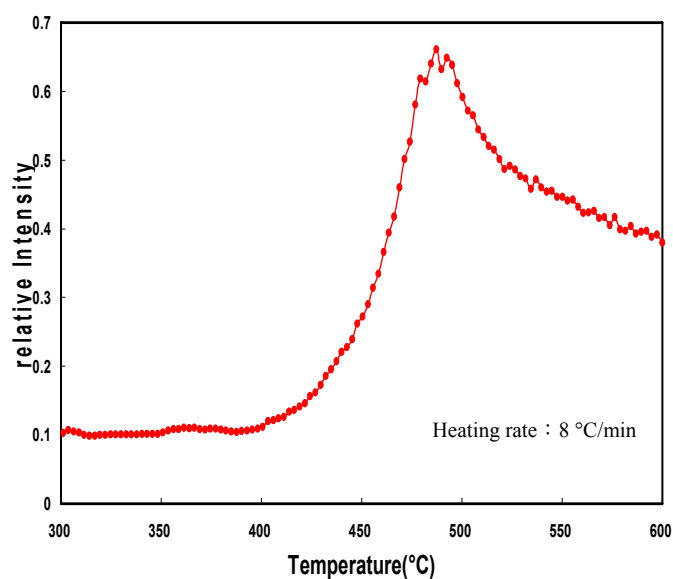
爲瞭解不同環境源岩受熱成熟後，所生成的油之螢光光譜的影響，在此分別選自海相、湖相、陸相之代表性生油源岩進行分析，樣品包括八個海相生油岩：石灰岩(A)、瑞典南部之 Alum Formation 頁岩(AS-33)、盧森堡的油頁岩(C)、美國加州之 Monterey Formation 頁岩(MR-83)、美國中北部伊利諾州之 New Albany Formation 頁岩(N)、美國愛達荷州之 Phosphoria Formation 頁岩(P64)、美國奧克拉荷馬州之 Woodford Formation 頁岩(W)、(WD)，其中 MR-83、P64 爲兩個含硫成份之岩樣(Type II S)；四個湖相生油岩：澳洲的藻煤(D)、Unita Basin 之 Green River Formation 油頁岩(GR)、(G93)、及油頁岩(K)，以及代表陸相之從腐植煤中分離出的殼質組 E(liptinite)。

爲了模擬石油被圈閉的環境，將油母質岩樣放置於加了墊片的鑽石砧面上，並以上下施加壓力的方式使成一封閉系統。隨後以 3、8、25 °C/min 三種升溫速率，升溫至 600 °C，即時監測 300~600 °C 生油反應過程中之連續光譜，以此模擬油在地層中經熱成熟之光譜變化情形。

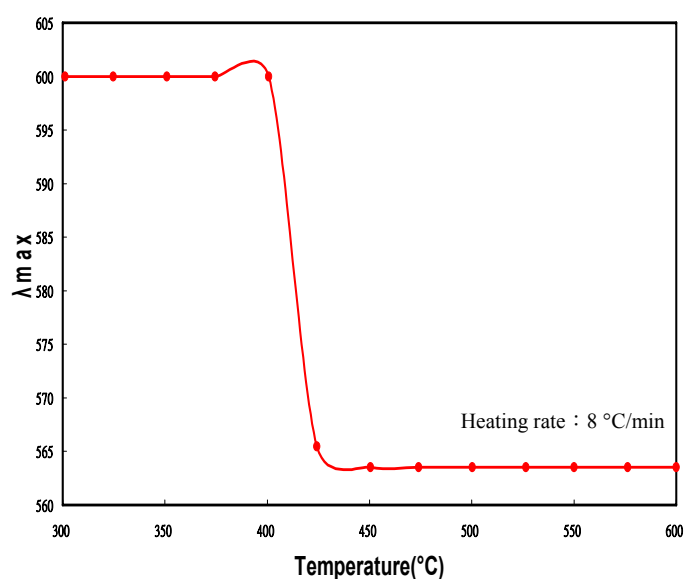
三、實驗結果

a. 生油反應過程中的螢光強度變化

以湖相油頁岩 G93 為例，升溫速率為 8 °C/min 之生油反應過程螢光強度可大致劃分成三個階段(圖一)：(1)溫度大約 400 °C 以下之螢光強度呈現持平或些微遞減的趨勢，此為溫度升高之熱效應造成螢光強度的降低；(2)400~500 °C 左右此時螢光強度大幅躍升，本樣品至 487 °C 達到最大值，此時為該源岩最主要的產油時期，這同時顯示著螢光與油具有同步的關係；(3)500 °C 以後，隨著油量減少，呈現的螢光強度亦隨之遞減。若將升溫過程中各溫度之最大螢光強度值所對應之波長值(λ_{max})與溫度作圖，則可得知生油反應之波長偏移情形(圖二)，約 400 °C 以後，波長開始由 600 nm 往下遞減，亦即該樣品開始產油時，波長即開始發生偏移，當溫度到達 450 °C 波長降至最低值 563.5 nm，之後便呈現持平的狀態。



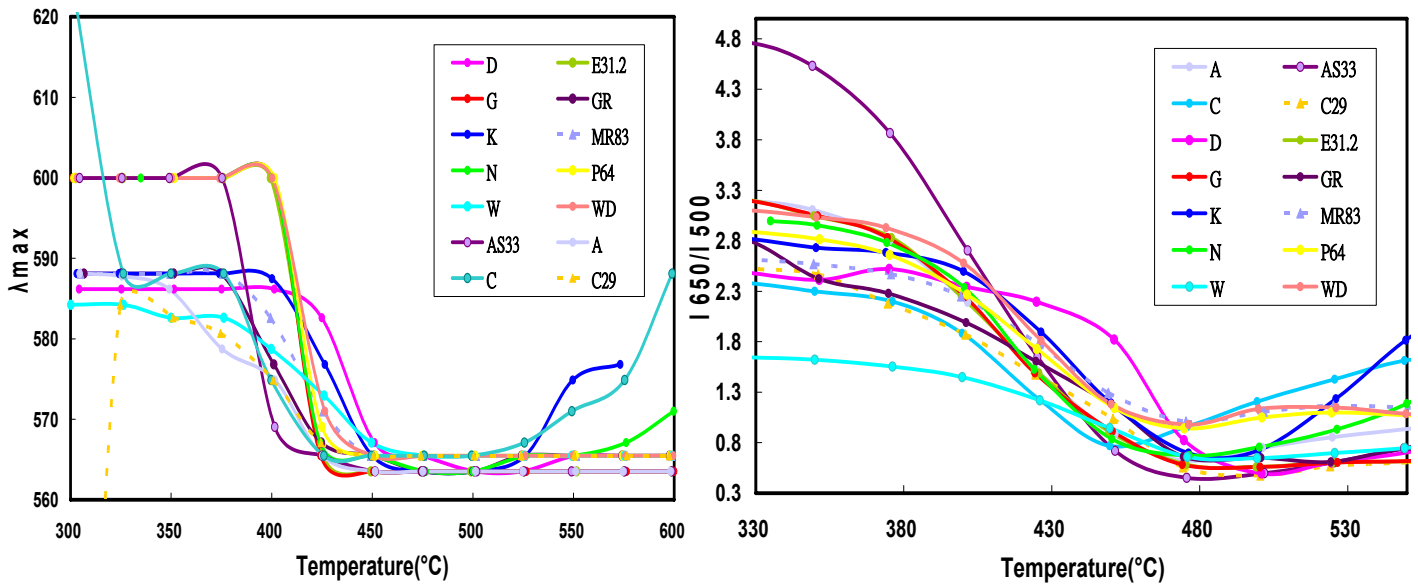
圖一 湖相油頁岩 G93 之生油反應過程中，螢光強度之變化情形。



圖二 湖相油頁岩 G93 之生油反應過程中，最大螢光強度所對應之波長(λ_{max})偏移情形。

b. 不同沈積環境源岩之螢光偏移

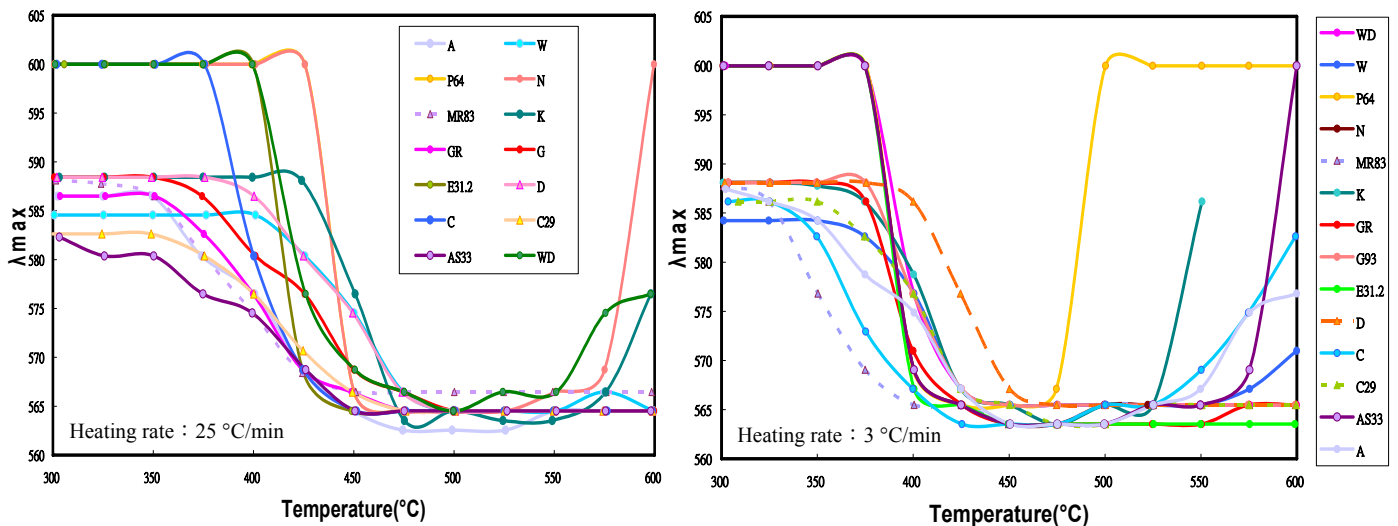
由結果指出無論何種沈積環境之油母質，當螢光強度開始大幅躍升，其相對應之最大螢光強度波長(λ_{max})則開始往短波長方向偏移(blue-shift)(圖三)，當反應達到該源岩之最大產油量之後，波長則不再變動，波長範圍集中於 563-565 nm。從波長開始遞減時至達到最低點的區間，即表示該油母質樣品進入油窗的時間。



圖三 海相、湖相、陸相沈積環境之源岩於生油反應過程中皆發現波長往藍光方向偏移的情形(升溫速率為 8 °C/min)。圖左為升溫過程中，最大螢光強度之波長的偏移情形；圖右為升溫過程中取代表紅光(650 nm)與藍光(500 nm)波段的螢光強度比值的變化。

c. 不同升溫速率對生油反應之螢光偏移的探討

不同升溫速率下，各樣品開始產油的時間略有不同，然而，生油過程中波長往藍光偏移的情形卻是一致的(圖四)，這顯示升溫速率對螢光的偏移影響不大。



圖四 不同升溫速率下，生油過程中之最大螢光強度之波長的偏移情形，如圖所示，整個生油反應波長均呈現往藍光方向偏移的情形，部分樣品於反應尾聲，波長再度往紅光方向偏移。

四、結論

經由實驗結果可得到以下幾項結論：

- (1) 源岩樣品之生油反應與螢光反應具同步的關係，因此，利用”螢光”做為偵測產油反應為一有效的工具。
- (2) 生油反應過程中即時測得之螢光光譜偏移情形，反映石油之成熟度變化，也就是螢光光譜的偏移是成熟度的指標，愈成熟的油，愈偏向顯著的藍螢光，此等偏移不受源岩及升溫速率等因子的影響。
- (3) 應用於包裹體上，則能直接揭示油包裹體的螢光顏色所代表之意涵，例如：成熟度。此外，亦足以說明為何多數高成熟度的油包裹體以具偏藍螢光居多，若能進一步取得包裹體的溫壓條件，則可有助於建構或區分石油之移棲史。
- (4) 本研究提供了一項較便捷、不具破壞性的分析方式，以直接監測”活”油之螢光特性，避免油中揮發分的逸散將更能代表自然界的產油原始成分。

參考文獻

- Burruss, R.C., 1991. Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. In: Barker, C. E., Kopp, O. (Eds.), *Luminescence Microscopy: Qualitative and Quantitative Applications*. Soc. Sediment. Geol. (SEPM) Short Course 25, 1–7.
- Crelling, J.C., Bensley, D.F., Landis, C.B., Rimmer, S.M., 1989. *Fluorescence Microscopy – Workshop Lecture Notes*. The Society for Organic Petrology, Carbondale.
- Dumke, I. and Teschner, M., 1988. Application of fluorescence spectroscopy to geochemical correlation problems. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987*. Organic Geochemistry 13, Pergamon Press, Oxford, pp. 1067-1072.
- George, S.C., Ruble, T.E., Dutkiewicz, A., Eadington, P.J., 2001. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Appl. Geochem.* 16, 451–473.
- Kihle, J., 1996. Adaptation of fluorescence excitation - emission micro-spectroscopy for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions. *Organic Geochemistry* 23, pp. 1029–1042.
- Liu, K., Eadington, P., 2005. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history. *Organic Geochemistry* 36, 7, 1023-1036.

- Stasiuk, L.D., Snowdon, L.R., 1997. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Applied Geochemistry* 12, 229-241.
- Teichmüller, M., and Wolf, M., 1977. Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration. *Journal of Microscopy*, 109, 49-73.
- Xiao, X., Wilkins, R.W.T., Liu, D., Liu, Z. and Shen, J., 2002. Laser-induced fluorescence microscopy-application to possible high rank and carbonate source rocks. *Coal Geology* 51, pp. 129-141