

多光谱技术联合确定烃类包裹体中油气成熟度

陈勇^{1,2}, 赵孟军², 卓勤工², 柳少波², 王鑫涛¹

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)



摘要:光谱分析技术在烃类包裹体分析中得到了广泛应用,但是不少研究结果表明单光谱技术在分析时存在局限性。针对该问题提出了采用荧光光谱、拉曼光谱和红外光谱技术联合分析储层烃类包裹体方法,该方法可以弥补单光谱分析技术的不足。通过对准噶尔盆地南缘霍-玛-吐构造带储层中烃类包裹体进行多光谱技术联合分析和应用,结果表明,多光谱技术可以实现互补,有利于给出更加可靠的油气成熟度信息。

关键词:多光谱技术; 荧光光谱; 红外光谱; 拉曼光谱; 烃类包裹体

中图分类号:P 571 **文献标志码:**A

文章编号:1006-7167(2017)05-0014-03

Determining Maturity of Oil in Hydrocarbon Inclusions by Multi-spectroscopy

CHEN Yong^{1,2}, ZHAO Mengjun², ZHUO Qingong², LIU Shaobo², WANG Xintao¹

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China;

2. Petro China Exploration and Development Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: Spectroscopic technology is widely used for analysis of hydrocarbon inclusions, but previous studies showed some limits of single spectroscopic method. We proposed multi-spectroscopic technology to analyze hydrocarbon inclusions in reservoirs, which combines with fluorescence spectrum, Raman spectrum, and infra-red spectrum. This method can make up shortage of single spectrum technology. This paper reported that multi-spectrum was used to study the maturity of oil in hydrocarbon inclusions from reservoir of Huo-Ma-Tu structure belt in southern Zhungaer basin. The results indicate that multi-spectrum can not only be a complementation for single spectrum, but also give more reliable information about maturity of oil in hydrocarbon inclusions.

Key words: multi-spectroscopy; fluorescence spectrum; infra-red spectrum; Raman spectrum; hydrocarbon inclusions

0 引言

烃类包裹体直接记录了油气活动有关的信息,因而在油气成藏研究中广泛应用^[1-2]。光谱分析技术是烃类包裹体分析的一种常用方法,涉及荧光光谱、红外光谱和拉曼光谱等技术。荧光光谱技术在烃类包裹体

研究中最常用,通常利用荧光颜色来大致判断油气成熟度,该方法简单便捷,但越来越多的研究表明该方法存在一些不确定性,如 Liu 等^[3-4]曾指出荧光光谱判断油气成熟度时应当小心。显微红光光谱技术也常用于油气包裹体分析,可以获得烃类分子的某些结构信息,但是该技术对烃类包裹体的尺寸要求较高,只有少数包裹体可以满足分析要求,往往由于缺乏标样而难以进行定量分析。拉曼光谱技术可以实现对较小的包裹体分析,但由于烃类包裹体往往具有很强荧光信号干扰,一般难以获得烃类的拉曼信息。尽管每种光谱分析技术都存在一定不足,但是3种技术联合使用可以在一定程度上达到互补的目的。本文以准噶尔盆地南缘

收稿日期:2016-09-08

基金项目:国家自然科学基金项目(41172111);中央高校基本科研业务费专项资金(SD2013211151,16CX05005A)

作者简介:陈勇(1976-),男,四川安岳人,博士,副教授,主要从事流体包裹体形成机制与分析方法方面研究。

Tel.: 0532-86981878; E-mail: yongchenzy@upc.edu.cn

(简称淮南)霍-玛-吐构造带储层岩中的烃类包裹体为例,表明多种光谱技术联合有利于准确判定烃类包裹体中油气的成熟度。

1 样品概况

正确区分油气成藏期次和各期油气的成熟度是油气成藏研究中的重要内容之一。淮南霍-玛-吐构造带位于准噶尔盆地南缘,属于叠加型前陆盆地,前勘探显示良好的油气前景。紫泥泉子组为该区最重要的储层,岩性主要为细砂岩和粉砂岩,分选中等一较差,杂基含量较高。通过显微镜下仔细观察,表明储层中既发育有盐水包裹体又发育烃类包裹体,多数包裹体分布在石英和长石的微裂隙、加大边以及碳酸盐胶结物中,其中石英微裂隙中分布最多。次生盐水包裹体多沿裂隙或成群分布于石英和长石颗粒中,或在胶结物中以单个分布为主;烃类包裹体主要有气液两相包裹体和纯液相的单相包裹体两种类型,呈群体或单个分布。次生盐水包裹体个体总体较小,多在 $4\sim 20\ \mu\text{m}$,形状以近椭圆和近圆形为主,不规则状包裹体也很常见,颜色透明,气液比在 $1\%\sim 5\%$;烃类包裹体较盐水包裹体大一些,多在 $8\sim 40\ \mu\text{m}$,形状多为不规则,液相多为无色和淡褐色,气泡呈浅褐至深褐色,气液比变化较大,在 $3\%\sim 40\%$,主要集中在 $5\%\sim 15\%$ 。

对样品进行了岩相学和显微荧光观察,结合成岩序列,可以初步识别出两期烃类包裹体:第一期烃类包裹体主要分布矿物颗粒内部早期愈合的微裂隙和次生加大边中,透射光下呈褐色、浅褐色,室温下主要以纯液相及气液两相包裹体形式存在(见图1(g)、(i)、(k));第二期烃类包裹体主要分布在晚期硅质胶结物

和亮晶方解石胶结物中,少量分布在穿过石英和长石颗粒边界的裂隙中,透射光下呈浅褐色-无色透明,室温下以纯气相及气液两相包裹体形式为主(见图1(a)、(c)、(e))。

2 烃类包裹体光谱分析

2.1 烃类包裹体荧光特征

荧光的颜色和强度与包裹体中有机组成的分子结构类型有密切关系。一般而言,纯饱和烃不发荧光,而含 $\text{C}=\text{C}$ 共轭双键的不饱和烃类分子易发荧光。研究表明,随着油气演化程度(成熟度)的升高,油气包裹体的荧光颜色会呈现明显的递变规律^[4-5],而且发出的荧光还可以反映液相烃类的密度,Goldstein等^[6]指出低密度的液相油气的荧光波长较短,一般呈蓝光;而随着油气密度增大,其荧光波长增大,颜色转变为呈橘色和红色。由此可见,利用荧光显微镜观察烃类包裹体的荧光颜色与明暗程度,有助于鉴别不同期次油气演化阶段与成熟度^[4]。目前还可以利用荧光光度计对荧光波长和强度进行定量分析。

为了了解不同期次油气的成熟度,对样品中两期烃类包裹体在荧光显微镜下进行了紫外荧光分析,结果显示:第一期烃类包裹体主要发黄绿色荧光,如图1(h)、(j)、(l),反映了该期低成熟—成熟油充注;第二期烃类包裹体主要发蓝色—蓝白色荧光,如图1(b)、(d)、(f),反映了该期为高成熟油气充注。但是,仔细观察可以看到,第一期的烃类包裹体周围基本都发蓝色荧光,受第二期的油气干扰较大,稍不注意就会出现误判。为进一步确定油气成熟度,我们对部分烃类包裹体进行了显微红外光谱和拉曼光谱分析。

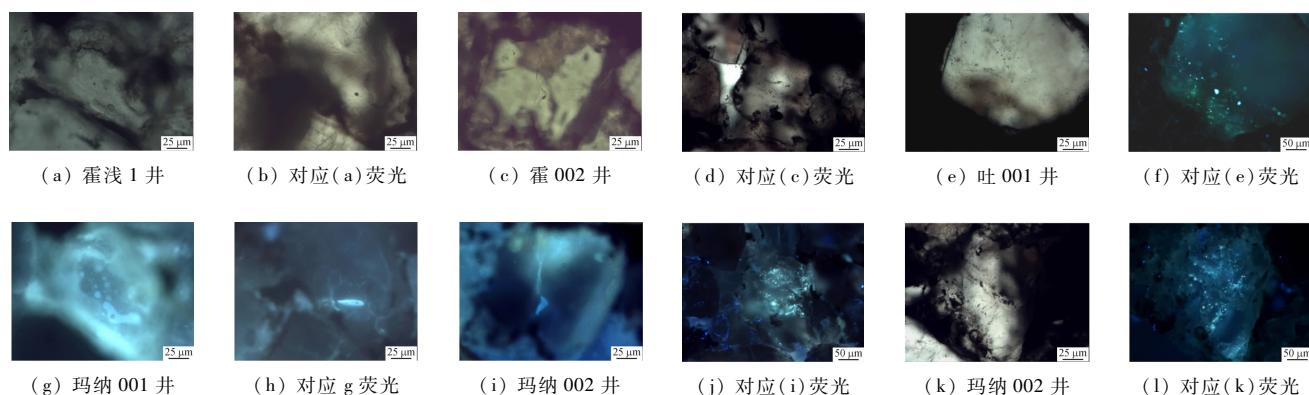


图1 烃类包裹体透射光及荧光照片

2.2 烃类包裹体显微傅里叶变换红外光谱分析

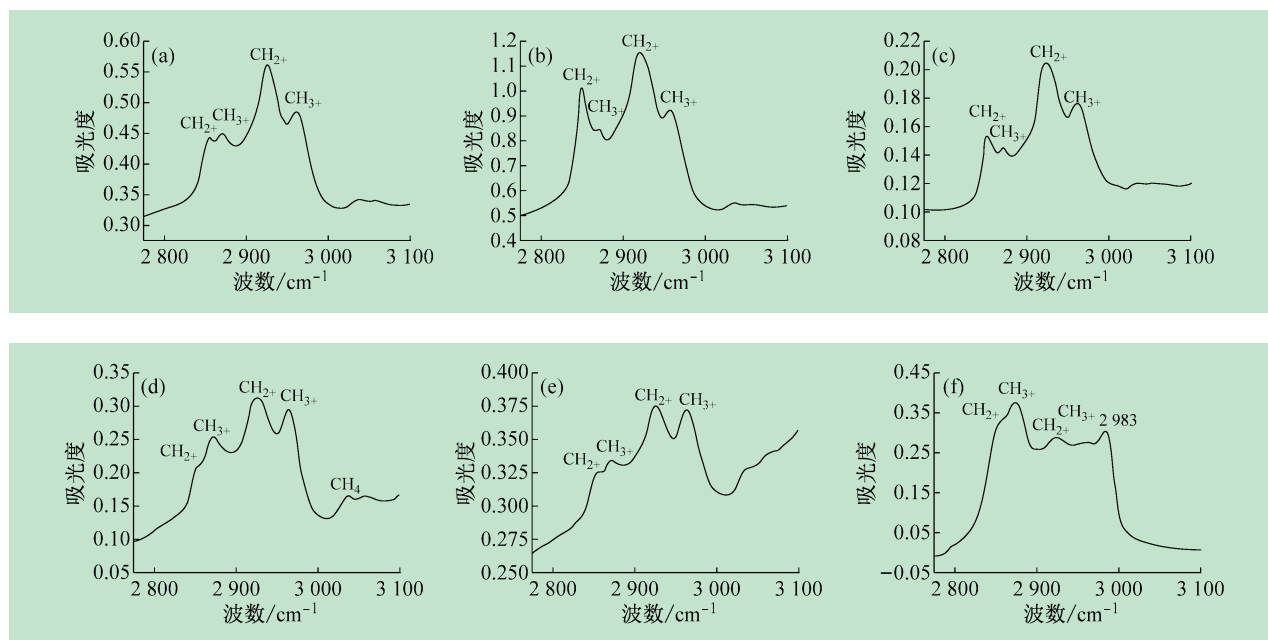
显微红外光谱可以获得包裹体中的简单分子机分子和大有有机分子官能团的红外吸收特征,从而确定有机物的组成或结构特征,根据有机分子结构特征可以判断油气分子的大小和结构特征,进而推测油气成熟度。研究中通常利用烃类包裹体中有机物或基团的特

征吸收峰特征比值来判断烃类包裹体中所含有机物的结构性质及演化过程和程度^[7]。显微傅里叶变换红外光谱采用了近红外激光,可以消除因有机分子产生的荧光,且矿物基体的影响也较弱,成为无损鉴定有机包裹体的一种有效手段^[8-10]。但显微红外光谱分析一般要求烃类包裹体大于 $15\ \mu\text{m}$,如果包裹体太小,很难

获得有效信息。通过对红外光谱图分析,可计算 CH_2/CH_3 比值及 CH_4 、 CO_2 、烷烃的摩尔百分含量^[8-9],一般认为, CH_2/CH_3 比值越小,包裹体中有机质的成熟度越高^[8-9]。甲烷含量可以由 Pironon 等^[11] 给出的公式来计算,但是由于缺少标样,国内很多实验室都无法实现。

为进一步确定烃类包裹体中油气的成熟度,对研究样品进行显微红外光谱分析,实验分析在中国石油勘探开发研究院石油地质实验中心完成,所用仪器为 Nicolet 6700 红外光谱仪,测试条件为:32 倍镜头,NaCl

窗片,透射光,检测范围 $4\ 000 \sim 4\ 00\ \text{cm}^{-1}$ 。结果显示,霍-玛-吐构造带储层两期烃类包裹体的成熟度明显不同,如图 2 所示。第一期烃类包裹体中的油气成熟度较低,如图 2(a)、(b)、(c) 代表的储层烃类包裹体 CH_2/CH_3 分别是 2.64、1.86、1.98;第二期烃类包裹体中的油气成熟度较高,如图 2(d)、(e)、(f) 代表的储层烃类包裹体 CH_2/CH_3 分别是 1.07、0.92、1.3。从包裹体红外光谱分析特征可以看出,霍-玛-吐构造带确实存在 2 期不同成熟度的油气充注,证实了存在两期油气成藏过程和油气性质的差异性。



(a) 霍浅 1 井, (b) 霍浅 1 井, (c) 吐 001 井, (d) 吐 001 井, (e) 玛纳 001 井, (f) 吐谷 1 井

图 2 烃类包裹体显微红外光谱图

2.3 烃类包裹体拉曼光谱分析

尽管对于大部分烃类包裹体来说,在拉曼测试时往往会因为发出荧光而难以获得拉曼信号,但对于一些不发荧光,在荧光显微镜下很难与盐水包裹体区分的气态烃包裹体,用拉曼分析具有优势。为了探讨石油组分中各类有机化合物的激光拉曼峰特征,张鼎等^[12-13] 曾测定了石油组分中正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳烃、非烃和沥青质的激光拉曼光谱,并以此为依据对烃包裹体进行了分类。本次研究对研究区储层含烃流体包裹体进行了激光拉曼光谱分析,仪器为 LabRam010,514.5 nm 激光,共焦孔 1 mm,狭缝 400 μm ,实验分析在中国石油大学地球科学与技术学院流体包裹体实验室完成。结果显示,两期油气包裹体的拉曼信号具有明显的差异,第一期烃类包裹体中的油气以饱和烃为主,未见芳烃的拉曼信号(图 3(a) 所示);而第二期烃类包裹体中的油气既含饱和烃又含有芳烃,芳烃的拉曼信号非常明显(图 3(b) 所示),结

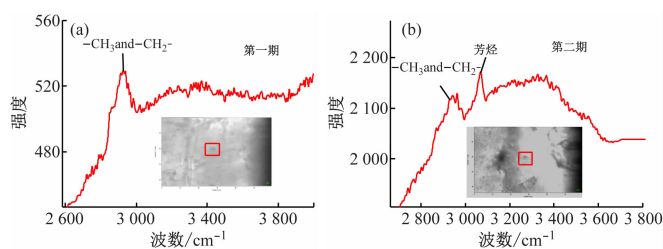


图 3 玛纳 002 井两种不同烃类成熟度包裹体的拉曼光谱

合烃源岩演化和油源对比,芳烃可能来自侏罗系煤系地层生烃产生的^[14]。由于油气演化程度越高,碳含量也越高,烃分子会有脱氢聚碳的趋势,结果会导致芳烃含量升高。Matthias 研究报道^[15] 芳烃可以作为油气成熟度指标。所以第二期油气出现芳烃结构,这也暗示油气成熟度变高。这与前面的显微红外分析结果是一致的,印证了两期油气成熟度的差异。由此可见,只要获得烃类包裹体的拉曼光谱信号,就可以得到组分的重要信息,可基于分子结构对油气差异进行判断。

(下转第 52 页)

矩、温度和摩擦系数的变化规律。台架的性能经过了测试验证,在干式离合器摩擦系数影响因素的研究中起到了重要作用。

参考文献 (References):

- [1] 王洪亮,刘海鸥. AMT车辆离合器自动控制策略优化[J]. 南京理工大学学报, 2013(5): 729-734.
- [2] 席军强,陈慧岩,丁华荣. 自动机械传动系统起步过程中离合器的自适应控制策略研究[J]. 兵工学报, 2004(6): 657-661.
- [3] 陈 赣,张欲保,刘 飞,等. 干式 DCT 换挡控制的研究[J]. 机床与液压, 2015(7): 92-95, 160.
- [4] 王望予. 汽车设计[M]. 北京:机械工业出版社, 2013: 58-59.
- [5] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京:清华大学出版社, 2002: 299-300.
- [6] 吴明翔. 汽车干式双离合器接合过程动力学与控制的研究[D]. 上海:上海交通大学, 2013.
- [7] 宋 林. 高速干摩擦实验技术与材料摩擦特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.
- [8] 袁智军,周然杰,吕俊成,等. 摩擦因数对微型汽车起步抖动影响的研究[J]. 机械制造, 2009(7): 80-82.
- [9] 王 斐. 摩擦系数对 AMT 起步的影响研究[D]. 重庆:重庆大学, 2013.
- [10] 胡学永. 粉体材料动摩擦系数的实验研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [11] 王国强,马若丁,刘巨元,等. 金属摩阻材料间摩擦系数与滑动速度关系的研究[J]. 农业工程学报, 1997(1): 41-44.
- [12] 张子川. DCT 换挡过程膜片弹簧离合器滑摩状况的研究[D]. 重庆:重庆理工大学, 2012.
- [13] 王成恩,崔东亮,曲蓉霞,等. 传热与结构分析有限元法及应用[M]. 北京:科学出版社, 2012: 18-60.
- [14] Abdullaha O I, Schlattmann J. Computation of surface temperatures and energy dissipation in dry friction clutches for varying torque with time[J]. International Journal of Automotive Technology, 2014, 15(5): 733-740.
- [15] Abdullah O I, Schlattmann J. The correction factor for rate of energy generated in the friction clutches under uniform pressure condition[J]. Advances in Theoretical and Applied Mechanics, 2012, 5(6): 277-290.
- [16] Sun Shaohua, Lei Yulong, Fu Yao, *et al.* Analysis of thermal load for dry clutch under the frequent launching condition [C]//SAE 2013 World Congress & Exhibition. USA: SAE International, 2013.

(上接第 16 页)

3 结 语

荧光光谱分析是烃类包裹体成熟度判断最常用的技术,但是存在不确定性。结合显微红外光谱和拉曼光谱分析可以获得基于分子结构的信息,这有助于准确判断包裹体中油气成熟度。本文通过对霍-玛-吐构造带紫泥泉子组储层流体包裹体镜下观察、荧光、显微红外和拉曼光谱分析,判断本区存在两期不同成熟度的烃类包裹体,证实了两期油气成藏过程。第一期烃类包裹体发黄绿色荧光为主,CH₂/CH₃ 比值较低,主要含有饱和烃,油气成熟度较低;第二期烃类包裹体发蓝白色荧光,CH₂/CH₃ 比值较高,明显含有芳香烃,成熟度较高。通过实例研究证实,多光谱技术联合使用有助于排除单光谱技术的局限性,可以获得更多的有效信息,更加准确的判断油气成熟度,在以后的研究中应当重视。

参考文献 (References):

- [1] 刘德汉,卢焕章,肖贤明. 油气包裹体及其在石油勘探和开发中的应用[M]. 广州:广东科技出版社, 2007: 196-201.
- [2] 潘长春,周中毅,解启来. 油气和含油气包裹体及其在油气地质地球化学研究中的意义[J]. 沉积学报, 1996, 14(4): 15-23.
- [3] Liu Keyu, Xiao Xianming, Mills D, *et al.* Cautions in the interpretation of petroleum fluid inclusion data in petroleum system analysis: Insight from spectroscopic analyses of natural and synthetic inclusions [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 101: 62.
- [4] 赵艳军,陈红汉. 油包裹体荧光颜色及其成熟度关系[J]. 地球科学, 2008, 33(1): 91-96.
- [5] George S C, Ruble T E, Dutkiewicz A, *et al.* Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 451-473.
- [6] Goldstein R H, Reynolds T J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals [J]. SEPM Short Course, 1994, 31: 199.
- [7] Barres O, Burneau A, Dubessy J, *et al.* Application of Micro-FT-IR Spectroscopy to Individual Hydrocarbon Fluid Inclusion Analysis [J]. Applied Spectroscopy, 1987, 41(6): 1000-1008.
- [8] 李荣西,金奎励,廖永胜. 有机包裹体显微傅立叶红外光谱和荧光光谱测定及其意义[J]. 地球化学, 1998, 27(3): 244-250.
- [9] 邹育良,霍秋立,俞 萱. 油气包裹体的显微红外光谱测试技术及应用矿物岩石[J]. 地球化学通报, 2006, 25(1): 105-108.
- [10] 孙 青,翁诗甫,张 煦. 傅立叶变换红外光谱分析矿物有机包裹体的限制-基体吸收问题初探[J]. 地球科学, 1998, 23(3): 248-252.
- [11] Pironon J, Thierry R, Aytougoudal M, *et al.* FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes, and carbon dioxide quantitative analysis[J]. Geofluids, 2001(1): 2-10.
- [12] 张 鼎,宋孚庆,王汇彤. 石油中饱和烃类的喇曼特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(1): 33 - 36.
- [13] 张 鼎,田作基,冷莹莹,等. 烃和烃类包裹体的拉曼特征[J]. 中国科学(D 辑), 2007, 37(7): 900-907.
- [14] 魏东涛,贾 东,赵应成,等. 准噶尔盆地南缘白垩系原油成藏特征[J]. 地质论评, 2008, 54(3): 145-155.
- [15] Matthias Radke. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils[J]. Marine and Petroleum Geology, 1988(5): 224-236.