

# 单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱及色度研究

杨爱玲<sup>1</sup> 唐明明<sup>2</sup> 任伟伟<sup>2</sup> 杨 云<sup>1</sup> 张金亮<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中国海洋大学物理系, 山东 青岛 266100)  
(<sup>2</sup>北京师范大学资源学院, 北京 100875)

**摘要** 将倒置荧光显微镜、反射式显微物镜、微透镜、光纤和荧光分光光度计等有机地融合为一体,建立了测量单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱装置,该装置无需对显微镜做任何技术改造。实测了伏 4 井(泉三段,吉林油田)单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱。通过 250 nm 激发下的荧光光谱定性地推测油气包裹体中古油所含芳烃主成分,结果表明液态油气包裹体的重质烃相对含量比气液包裹体多。通过 365 nm 激发下的荧光光谱计算了油气包裹体的色度坐标,克服了人眼判断颜色的主观性。同一储层单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱及色度表明该储层在二期充注时可能有两个成熟度不同的母源。

**关键词** 光谱学;紫外-可见显微荧光;单个油气包裹体;色度;芳烃

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201131.0318002

## Investigation of the Ultraviolet-Visible Micro-Fluorescence-Spectra and Chromaticity of Single Oil Inclusion

Yang Ailing<sup>1</sup> Tang Mingming<sup>2</sup> Ren Weiwei<sup>2</sup> Yang Yun<sup>1</sup> Zhang Jinliang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Physics, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)  
(<sup>2</sup>Resource College, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** An experimental setup is established for measuring ultraviolet-visible(UV-VIS) micro-fluorescence-spectra of single oil inclusion by integrating elements, such as inverted microscope, reflecting microscopic objective, micro-lens, fiber and spectrometer. Any rebuilding to the microscope is not needed to be done. The UV-VIS spectra of single oil inclusion of Fu 4 well(Quan 3 stratum, Jilin oil field)are measured. By fluorescence spectra excited at 250 nm, the main aromatic hydrocarbon composites of the paleo-oil are qualitatively determined. The results show that the relatively heavy hydrocarbons in liquid oil inclusions are more than that in the gas-liquid inclusions. By fluorescence spectra excited at 365 nm, the chromaticity diagram of the oil inclusions are calculated, which overcomes the subjectivity of judging the colors by human eyes. The UV-VIS spectra and chromaticity diagram of the single oil inclusion from same stratum show that there maybe two maternal sources of different maturities when the secondary oil charges.

**Key words** spectroscopy; ultraviolet-visible Micro-fluorescence-spectra; single oil inclusion; chromaticity; hydrocarbon

**OCIS codes** 180.2520; 180.0180; 120.0120; 300.0300

## 1 引 言

油气包裹体是一类特殊的流体包裹体,其中含有古油气,是矿物结晶生长时原先存在于储层中的

微型烃类流体被成岩作用胶结物所捕获而包裹在矿物晶格的缺陷或窝穴内的物质<sup>[1]</sup>。由于石油中一般含有芳烃,因而油气包裹体在紫外(UV)光激发下

**收稿日期:** 2010-03-24; **收到修改稿日期:** 2010-09-26

**基金项目:** 国家 863 计划(2006AA09Z336)资助课题。

**作者简介:** 杨爱玲(1970—),女,博士,副教授,主要从事应用光学与非线性光学等方面的研究。

E-mail: ailingy@ouc.edu.cn

本文电子版彩色效果详见中国光学期刊网(<http://www.opticsjournal.net>)

会发出荧光,人们通常根据这一特征来区分油气包裹体和盐水包裹体<sup>[1]</sup>。

油气包裹体的普遍大小在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间,由于单个油气包裹体所含有机质太少而达不到色质分析的探测极限,目前只能用色质分析确定群体包裹体的有机组分。这种分析方法的缺点是不同期次的包裹体被混为一体,因而无法区分所测有机组分究竟归属于哪个期次。目前油气包裹体的期次是通过其荧光颜色、相态、分布和产状来确定的,有机成熟度也是通过荧光颜色来定性确定的。这种定性确定包裹体有机成熟度的方法可能因为包裹体周围胶结物发光对包裹体荧光的干扰而带来较大误差。

为了探测单个油气包裹体的荧光,许多科学工作者不懈努力,在技术上从简单的荧光显微镜<sup>[2]</sup>、显微光度计<sup>[3]</sup>到共聚焦荧光显微镜<sup>[4~7]</sup>,聚焦光斑面积不断减少,空间分辨率不断提高,但它们共同的缺陷是只能测量单个油气包裹体可见光谱范围的荧光,对紫外光谱则不能记录,而有些芳烃在紫外波段存在荧光<sup>[8]</sup>。为此,Jan Kihle<sup>[8]</sup>对紫外荧光显微镜进行了改造,使之能够用于单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱的测量,但该系统需要对深紫外荧光显微镜加以改造,不能对待测样品进行实时拍照且造价昂贵。为了克服以上缺点,本文提出了另一种测量单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱实验系统,该方案充分考虑了各个元器件的光学特点、功能、空间位置的限制及造价等因素,力求在不对标准产品改造的同时,将它们有机地融合为一体。它将微区显微定位、显微照相、单色光聚焦、弱荧光收集和色度分析集中为一体,总体上大大降低了系统的成本,且可以测量单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱并对油气包裹体进行色度分析。

## 2 实 验

### 2.1 实验装置

如图1所示,实验装置主要包括倒置荧光显微镜、反射式显微物镜、光纤、微透镜、荧光分光光度计、光纤-微透镜-反射式显微物镜适配器和计算机<sup>[9,10]</sup>。该装置与已有的测量装置<sup>[8]</sup>的不同在于:1)采用了普通倒置荧光显微镜且无须对显微镜作任何改造,光纤、微透镜和反射式显微物镜适配器恰好与显微镜主体上的三个螺孔相联;2)易使反射式显微物镜与倒置荧光显微镜共轴;3)反射式显微物镜聚焦可以消除透镜的球差、像散和色差等,在非平行光入射时其聚焦能力远大于折射式压缩透镜。该反

射式显微物镜的两个镜面镀有紫外增强铝膜,在 $190\ \text{nm}\sim 10\ \mu\text{m}$ 光谱范围具有高达89%以上的反射率。当采用外光源(荧光分光光度计的氙灯)的紫外光激发油气包裹体时,由于光路的可逆性,反射式显微物镜可以有效地收集单个油气包裹体的荧光,这样用一台普通荧光显微镜加一个反射式显微物镜起到了深紫外荧光显微镜的作用,大大降低了仪器的造价;4)可用摄像头对待测样品及聚焦情况进行实时拍照;5)将导出单色光的光纤(激发光纤)与收集荧光的光纤(发射光纤)集中为一体并通过一个机械接口使它们与反射式显微物镜很好地兼容,两者均为标准产品,无须加以改造。

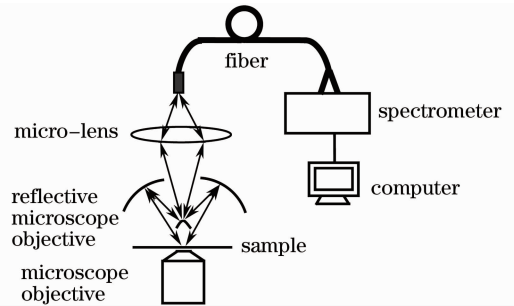


图1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

实验中采用了莱卡 DMILM 倒置荧光显微镜, JY Floramax4 荧光分光光度计(具有单光子计数光电倍增管),相干公司的 52 倍反射式显微物镜(数值孔径为 0.65),所用光纤在 $230\sim 800\ \text{nm}$ 的透射比高达 90%以上。

### 2.2 样 品

实验所用包裹体薄片由伏 4 井(松辽盆地长岭凹陷)泉三段(403.82~456.18 m)的钻井取心砂岩经磨片而成,厚度约 $150\ \mu\text{m}$ 。

### 2.3 实验条件

实验在暗室条件下进行,在测量显微镜内置汞灯激发油气包裹体荧光光谱时,荧光分光光度计的激发狭缝要关闭,发射狭缝的宽度为 $5\ \text{nm}$ ;外光源激发时,激发狭缝宽度为 $10\ \text{nm}$ ,发射狭缝的宽度为 $8\ \text{nm}$ 。为避免散射光的影响,须在荧光分光光度计的发射窗口加适当的滤色片。

### 2.4 实验结果

#### 2.4.1 单个油气包裹体紫外-可见显微荧光光谱

图2是伏4井深度419.1 m处砂岩中赋存于石英碎屑中的第二期次油气包裹体(1号)的显微照片,包裹体在石英加大边呈群分布,在透射光下呈深灰-蓝色,为纯液态包裹体[图2(a)]。显微镜紫外

光[365 nm,图 2(b)]、蓝光和绿光激发下分别呈浅灰绿、亮黄色和亮红色,且包裹体周围胶结物

[图 2(b)]也发光,石英颗粒本身发微弱荧光。

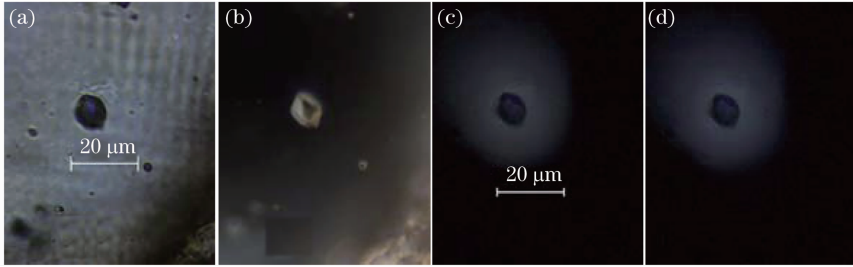


图2 伏4井419.1 m处石英颗粒中1号油气包裹体显微照片。(a)白光照射,(b)显微镜紫外光照射,外光源(c)250 nm和(d)365 nm激发下的透射光

Fig.2 Micro-photos of No.1 oil inclusion in the silicon grain of sand rock (Fu 4 oil well, depth=419.1 m). (a) transmitted light as excited by white light, (b) UV(365 nm) light of the microscope, external light of (c) 250 nm and (d) 365 nm

图3显示了显微镜自身汞灯紫外光、蓝光和绿光激发下包裹体的荧光光谱,峰位分别在400,506,570~600 nm。显然胶结物和石英颗粒的荧光会干扰油气包裹体本身的荧光,因此必须减小入射光斑。另外光谱范围仅限于可见光,油气包裹体中有些芳烃在紫外波段也存在荧光<sup>[8]</sup>,因此必须用深紫外光激发单个油气包裹体。

裹体和背景都近似看成均匀发光的面发光体。在这样的假设下,如果包裹体的面积为 $S_1$ ,光斑的面积为 $S_2$ ,包裹体单位面积发光强度为 $I_1$ ,背景的单位面积发光强度为 $I_b$ ,实验测得包裹体加部分背景(面积 $S_2 - S_1$ )的光强为 $I_1$ ,背景的光强为 $I_2$ ,则有

$$I_1 = S_1 I_i + (S_2 - S_1) I_b, \quad (1)$$

$$I_2 = S_2 I_b. \quad (2)$$

由(1),(2)两式可得包裹体的荧光强度为

$$I_1 S_1 = I_1 - \frac{S_2 - S_1}{S_2} I_2 = I_1 - \left(1 - \frac{S_1}{S_2}\right) I_2 \quad (3)$$

$$I_2 = I_1 - F I_2, \quad (4)$$

$$F = 1 - \frac{S_1}{S_2}, \quad (4)$$

式中 $F$ 可由包裹体显微照片及背景显微照片获得。由图4中 $a$ 曲线可知,本装置能够测得单个油气包裹体从紫外到可见范围的荧光光谱。在外光源250 nm单色光激发下,主峰在397 nm,半峰全宽为87 nm,次峰在615 nm。

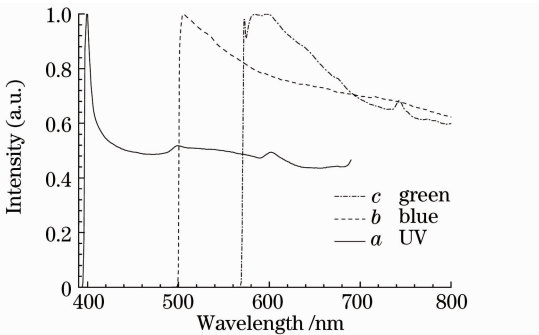


图3 1号油气包裹体在显微镜内置紫外光、蓝光和绿光激发下的显微荧光光谱

Fig.3 Micro-fluorescent spectra of the No.1 oil inclusion as excited by the UV, blue and green light of the light in the microscope

光纤引导谱仪氙灯经光栅分光的单色光(外光源)激发单个油气包裹体时,不同波长光激发下单个油气包裹体发不同颜色荧光。250 nm激发时为灰蓝色[图 2(c)],365 nm激发比250 nm激发荧光颜色稍亮些[图 2(d)],440 nm激发时为深棕绿,470 nm激发时呈浅棕绿色,546 nm激发时发暗红色荧光。

图4显示了外光源250 nm及365 nm单色光激发下1号油气包裹体的显微荧光光谱。图中显示的结果已减掉石英颗粒自身及制备包裹体薄片的无荧光胶发光(均作为背景)的影响。具体方法是将包

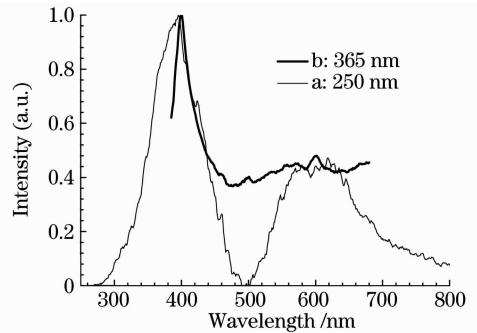


图4 1号油气包裹体在外光源250 nm和365 nm激发下的显微镜荧光光谱

Fig.4 Micro-fluorescent-spectra of the No.1 oil inclusion as excited by the external light source at 250 nm and 365 nm

为了对谱峰进行指认,可与标准芳烃的荧光光谱<sup>[12,13]</sup>对比。标准一环或二稠环芳烃荧光峰位于260~300 nm;二环或三稠环芳烃主峰位于300~370 nm;三环或四稠环芳烃主峰位于370~460 nm;四环或五稠环芳烃谱峰位于460~580 nm。1号包裹体主峰为二环、三环及四环轻中质烃发光所致,次峰为五环以上重质芳烃和非烃发光,主次峰值比值为2.3。

图5是伏4井深419.1 m处砂岩中赋存于石英碎屑中的第二期次的另一油气包裹体(2号)的显微

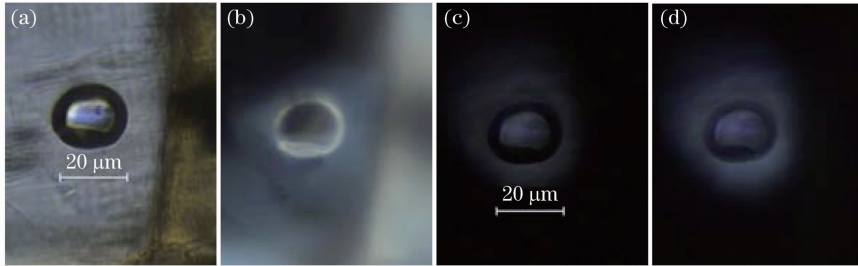


图5 2号油气包裹体显微照片。(a)白光,(b)显微镜紫外光,外光源(c)250 nm和(d)365 nm照射下的透射光  
Fig. 5 Micro-photos of No. 2 oil inclusion. (a) transmitted light as excited by white light, (b) UV (365 nm) light of the microscope, external light of (c) 250 nm and (d) 365 nm

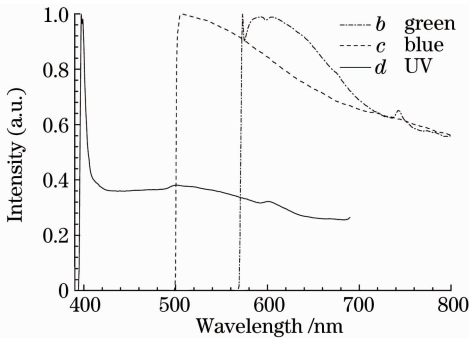


图6 2号油气包裹体在显微镜内置紫外光、蓝光和绿光激发下的显微荧光光谱

Fig. 6 Micro-fluorescent-spectra of the No. 2 oil inclusion as excited by the UV, blue and green light of in the microscope

图7中a曲线是250 nm深紫外光激发2号油气包裹体的显微荧光光谱。在400~470 nm范围内有三个主峰,在540 nm和620 nm附近有两个次峰,主峰半峰全宽190 nm。主峰与两个次峰分别代表中质油与重质油的荧光峰,主峰与620 nm处次峰的比值约为2.7。与标准芳烃250 nm激发下的荧光光谱<sup>[11,12]</sup>对比可知,该包裹体内的芳烃类以二环、三环、四环、五环为主,还含有五环以上重烃和非烃。

对比图4中a曲线与图7中a曲线,后者主峰半全宽几乎为前者的两倍,这说明2号油气包裹

照片,包裹体沿石英加大边孤立分布,为气液烃包裹体,透光下呈蓝黑-黄绿[图5(a)]。显微镜紫外光[图5(b)]、蓝光和绿光激发下分别呈浅黄白、黄绿色和亮红色。外光源单色光250 nm激发时为灰蓝-灰绿[图5(c)];365 nm时为浅蓝紫-浅蓝绿[图5(d)];440 nm时为浅棕绿;470 nm时为黄绿色,546 nm时发红色荧光。

图6显示了显微镜自身汞灯紫外光、蓝光和绿光激发下包裹体的荧光光谱,峰位分别在397,512,570~610 nm。

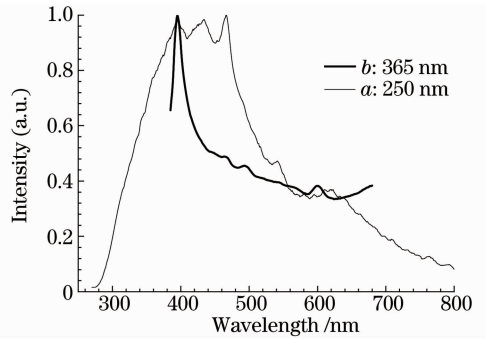


图7 2号油气包裹体在外光源250 nm和365 nm激发下的显微镜荧光光谱

Fig. 7 Micro-fluorescent-spectra of the No. 2 oil inclusion as excited by the external light source at 250 nm and 365 nm

体中质烃含量相对较多;对比主峰与620 nm附近的次峰的峰值比,后者大于前者,这说明1号包裹体(液态)含有相对较多的重质芳烃和非烃。

通过对该油井其他深度的单个油气包裹体在250 nm激发下的荧光光谱进行分析,也可以得到类似的结论。轻中质烃及重质烃同时存在于同一油气包裹体内,猜测该储层在石英加大晚期可能有两个成熟度不同的母源同时充注该层所致,一个母源成熟度高,一个母源成熟度低。

#### 2.4.2 单个油气包裹体色度分析

通常情况下,人们通过荧光显微镜观察包裹体



发出荧光的颜色来推断其中所含古油的性质及成熟度,进而推测油气的成藏期次。然而,人眼判断颜色带有主观性,受周围环境、生理及心理等因素影响。为了客观地表示包裹体的颜色,本文依据色度学原理建<sup>[13]</sup>立了根据油气包裹体在显微镜紫外光和外光源单色光(365 nm)激发下的显微荧光光谱计算色度的程序,计算了伏4井泉三段8个油气包裹体的色度坐标,结果如图8所示。图中A与B分别为显微镜紫外光照射下石英颗粒及胶结物中的第二期次油气包裹体的色度;C与D分别为外光源单色光照射下石英颗粒和胶结物中单个油气包裹体的色度。

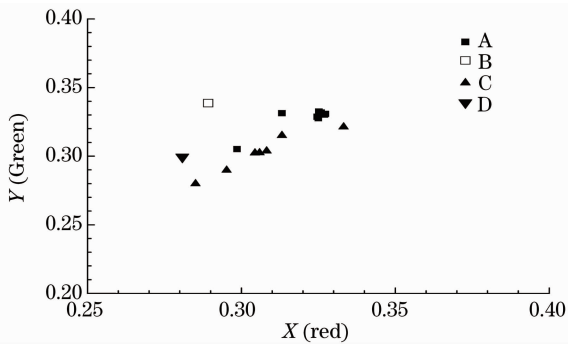


图8 伏4井油气包裹体的CIE色度图

Fig. 8 Chromaticity diagram of the oil inclusions localized at Fu 4 oil well

从图中可知,外光源单色光激发单个油气包裹体色坐标分散得较开,而显微镜紫外光激发下包裹体的色坐标较集中。主要原因是显微镜紫外光激发下,聚焦光斑面积较大,不仅包裹体发荧光,周围的胶结物及颗粒本身也会发出荧光,实测包裹体的荧光光谱明显受到胶结物及颗粒发光的影响,因而色度偏向浅蓝(黄)白,不同油气包裹体的色度相对集中;光纤引导外光源单色光激发下,聚焦光斑较小,胶结物不发光,不会对测量光谱造成干扰,包裹体周围石英颗粒发光已作为背景光被减掉,因此这样测得的单个油气包裹体的荧光光谱较“纯净”,对应的颜色真实地反映了包裹体中所含芳烃的主要信息。

外光源单色光激发单个油气包裹体色坐标散的较开,说明单个油气包裹体的显微荧光更易于区分不同成分,从而可以用来判断古油气的成熟度和油气来源。

在色度坐标图上可以读出伏4井泉三段油气包裹体色坐标位于浅绿蓝、浅蓝白和白色区,猜测在石英加大晚期,有两股不同成熟度的油气充注该层。

### 3 结 论

在实验上建立了测量单个油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱装置,该装置无需对显微镜做任何技术改造,从而可降低系统造价。实测了伏4井泉三段砂岩中第二期次8个单油气包裹体的紫外-可见显微荧光光谱,消除了胶结物发光的影响。通过250 nm激发下的荧光光谱定性地推测出油气包裹体中的古油以二环、三环、四环、五环芳烃为主,还含有五环以上重烃和非烃,液态油气包裹体的重质烃相对含量比气液包裹体多。通过365 nm激发下的荧光光谱计算了油气包裹体的色度坐标,克服了人眼判断颜色的主观性。结果表明伏4井泉三段油气包裹体色坐标位于浅绿蓝、浅蓝白和白色区,猜测在石英加大晚期,有两股成熟度不同的油气同时充注该层。实验装置也可用于探测砂岩薄片中心微裂隙中微量油气或特殊矿物的荧光光谱。由于采用了倒置荧光显微镜,也可以用于生物包裹体、透明材料中包裹体或微区<sup>[14~18]</sup>的紫外-可见显微荧光光谱测量。

### 参 考 文 献

- 1 Liu Dehan, Lu Huanzhang, Xiao Xianming. Oil Inclusions and Its Applications in Petroleum Detection and Development [M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 2007. 30~37  
刘德汉, 卢焕章, 肖贤明. 油气包裹体及其在石油勘和开发中的应用[M]. 广州: 广东科技出版社, 2007. 30~37
- 2 Wang Feiyu, Shi Yulei, Zeng Huasen *et al.*. To identify paleo-oil reservoir and to constrain petroleum charging model using the abundance of oil inclusions [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, **25**(1): 12~18  
王飞宇, 师玉雷, 曾花森等. 利用油包裹体丰度识别古油藏和限定成藏方式[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, **25**(1): 12~18
- 3 L. D. Stasiuk, L. R. Snowdon. Fluorescence microspectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: crude oil chemistry, density and application to petroleum migration[J]. *Applied Geo Chemistry*, 1997, **12**(3): 229~241
- 4 Ye Song, Zhang Wenhui, Zhang Zhijian. Micro fluorescence analysis technology of organic inclusions and its application in petroleum geology [J]. *Geological Science and Technology Information*, 1998, **17**(2): 76~80  
叶松, 张文淮, 张志坚. 有机包裹体荧光显微分析技术简介[J]. *地质科技情报*, 1998, **17**(2): 76~80
- 5 A. C. Aplin, G. Macleod, S. R. Larter *et al.*. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, **16**(2): 97~110
- 6 D. H. Liu, X. M. Xiao, J. K. Mi *et al.*. Determination of trapping pressure and temperature of petroleum inclusions using PVT simulation software — a case study of lower ordovician carbonates from the Lunnan low uplift, Tarim basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2003, **20**(1): 29~43

- 7 L. D. Stasiuk. Confocal laser scanning fluorescence microscopy of botryococcus alginata from boghead oil shale, Boltysk, Ukraine: selective preservation of various micro-algal components [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**: 1021~1026
- 8 Jan Kihle. Adaptation of fluorescence excitation-emission micro-spectroscopy for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions[J]. *Org. Geochem*, 1995, **23**(11/12): 1029~1042
- 9 Ailing Yang, Weiwei Ren, Jinliang Zhang *et al.*. A micro-spectroscopy system to measure UV-VIS V-VIS spectra of single hydrocarbon inclusions[C]. *SPIE*, 2009, **7384**: 73842D
- 10 Ailing Yang, Jinliang Zhang, Weiwei Ren *et al.*. A micro-spectroscopy system based on common inverted microscope to measure UV-VIS spectra of a micro-area [C]. *SPIE*, 2009, **7283**: 72833A
- 11 O. Abbas, C. Rébua, N. Dupuy *et al.*. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils[J]. *Fuels*, 2006, **85**(17-18): 2653~2661
- 12 Richard J. Kavanagh, B. Kent Burnison. Detecting oil sands process-affected waters in the Alberta oil sands region using synchronous fluorescence spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(1): 120~126
- 13 Xu Haisong. Color Information Engineering [M]. Hangzhou: University of Zhejiang Press, 2005. 65~66  
徐海松. 颜色信息工程 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005. 65~66
- 14 Chen Guannan, Huang Zufang, Chen Rong *et al.*. Cellular localization analysis of 5-ALA induced PpIX in DHL cells[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2636~2640  
陈冠楠, 黄祖芳, 陈 荣 等. DHL 细胞中 5-ALA 代谢 PpIX 的定位分析[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2636~2640
- 15 Wang Cheng, Fang Baoying, Cai Wenjie *et al.*. Fiber confocal back-scattering micro-spectrum in single biology cellular scale[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2636~2640  
王 成, 方宝英, 蔡文杰 等. 单细胞水平的光纤共焦后向散射显微光谱[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2636~2640
- 16 Liu Chunyang, Sun Lidong, Fu Xing *et al.*. Si microstructure fabricated by 355 nm nanosecond pulsed laser and its fluorescence microscopy study [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2139~2142  
刘春阳, 孙立东, 傅 星 等. 355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面照射形成微结构及其荧光检测[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2139~2142
- 17 Heng Hang, Ke Weizhong. Research of blue ballpoint pen inkblot based on confocal micro-raman spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2035~2038  
衡 航, 柯惟中. 基于共焦显微拉曼光谱的蓝色圆珠笔墨迹的研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2035~2038
- 18 Chen Huiyu, He Dongbin, Hu Lili *et al.*. Surface strengthening treatment of phosphate laser glass with base and acid solutions [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2035~2040  
陈辉宇, 何冬兵, 胡丽丽 等. 磷酸盐激光玻璃的表面酸碱处理增强[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2035~2040