

荧光光谱定量表征不同成熟度的同源混合原油 ——以东营凹陷沙四段为例

张韩静^{1,2}, 陈勇^{1,2*}, 王森^{1,2}, 王学军³, 赵振宇⁴,
刘庆³, 张学军³, 黎萍³, 韩冬梅³

1. 中国石油大学(华东)深层油气重点实验室, 山东 青岛 266580
2. 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071
3. 胜利油田勘探开发研究院, 山东 东营 257015
4. 中国石油集团科学技术研究院有限公司, 北京 100083

摘要 混源油比例定量分析对于判别不同成藏期的油源贡献度具有重要意义, 为建立一种快捷确定混源油贡献度的方法, 采用显微荧光光谱技术对同源混合原油贡献度进行了定量表征。以东营凹陷王家岗地区为例, 通过 γ 蜡烷/ C_{30} 藿烷、 $T_s/(T_m+T_s)$ 、 T_s/T_m 及 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 等生物标志化合物参数对沙四段原油进行了原油组群划分与油源对比, 对原油类型和成熟度进行了限定。选择具有代表性的 X_1 和 X_2 井作为沙四型成熟原油和低熟原油的两个端元组分进行人工配比实验, 在验证端元组分可靠性的基础上, 对端元油按照质量分数进行了配比, 分别为0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 10:0。对配比进行了原油族组分和显微荧光光谱分析, 分析了混合原油成熟度、端元油贡献度和荧光光谱参数之间的关系。结果表明: 配比混源油继承了端元油“三峰型”的荧光光谱谱形特征, 混源油荧光颜色明显不同, 通过荧光颜色定量系数(CIE-X, CIE-Y)分析可知, 在CIE色度图上表现为近线性渐变的荧光特征; 随着沙四型成熟油混入量的增加, 混源油中芳香烃含量逐渐减少, 荧光强度也逐渐降低, 荧光颜色发生了明显的蓝移; 原油混合使荧光光谱参数发生了变化, 荧光光谱参数(QF-535、荧光强度-567 nm、红绿商、黄绿商)与混合比例呈现良好的线性关系, 能够较好的反映原油成熟度; 随着混源油成熟度增高, 高分子量烃类组分含量降低, 荧光光谱参数逐渐降低。通过配比实验建立的数学关系能够定量判别原油混合比例, 实验证实可以利用荧光光谱参数定量表征混源油中端元组分的贡献度。

关键词 显微荧光光谱; 成熟度; 原油; 配比实验; 定量计算

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3414-06

引言

盆地油气藏一般都受到多期构造运动的影响, 油气发生多源、多期次成藏, 因此区分不同成熟度的油气及其成藏贡献度具有十分重要的意义^[1]。有机地球化学在原油成因分析中发挥着至关重要的作用, 多种参数可用于表征原油的成熟度, 技术手段也比较多^[2]。荧光光谱分析法^[3-5]广泛应用于有机化合物的定性和定量分析中, 操作简单且灵敏度高。原

油中存在的芳烃及其化合物一般都含有共轭键结构, 且不同类型和不同成熟度的原油中芳烃及化合物分子结构存在差异, 导致所产生的荧光光谱形态不同, 所以荧光光谱分析法对不同类型及不同成熟度的原油具有独特的检测能力^[6-7]。原油中芳烃化合物普遍存在, 并且性质比较稳定, 可以反映原油的地球化学特征, 在油源对比、沉积环境分析以及油气成熟度研究中具有重要的指示意义。芳烃化合物的相对丰度值可以作为成熟度的指标^[8], 如Radke^[9]和Jones^[10]等相继提出利用芳烃及其化合物作为成熟度划分的指标。Khora

收稿日期: 2018-09-23, 修订日期: 2019-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1762108, 41873070), 山东省重大创新工程项目(2017CXGC1602, 2017CXGC1608)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(17CX06042), 国家重大科技专项(2016AXD5004)资助

作者简介: 张韩静, 女, 1992年生, 中国石油大学(华东)硕士研究生 e-mail: 2281284825@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: yongchenzy@upc.edu.cn

Sani^[11]通过实验得出,芳烃及其化合物的含量会影响到荧光光谱特征。由于原油组成和结构复杂,不同类型和不同成熟度的原油所含能被激发产生荧光的物质分子种类和含量也不同,这就决定了不同种类原油的荧光光谱谱型和荧光光谱参数具有差异性^[12-13]。因此可以通过多环芳烃的含量及其荧光的参数来判别原油荧光光谱特征与原油成熟度的关系。本文以东营凹陷王家岗地区为例,通过 γ 蜡烷/ C_{30} 霍烷、 T_s/T_m 、 $T_s/(T_m+T_s)$ 、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 等生物标志化合物参数对原油类型和成熟度进行限定,选取沙四段来源的成熟油和低熟油作为两个端元组分,基于人工配比实验,利用显微荧光光谱仪测定混源原油的荧光光谱,通过荧光光谱参数以期确定不同成熟度的同源原油混合比例,对于现今同源多次次注油藏贡献度的判定具有重要意义。

1 实验部分

1.1 端元组分的选取

根据原油地球化学特征与成藏地质背景对东营凹陷王家岗地区进行油源对比,表明该区为沙四型原油,仅在成熟度方面存在差异。本文采用 T_s/T_m 、 $T_s/(T_m+T_s)$ 、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 等参数对成熟度进行表征。从这些参数相关图中(图1)可以看出,组群1与组群2中 γ 蜡烷/ C_{30} 霍烷大于0.2,属于沙四型原油;组群1样品中 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 值大于0.35, T_s/T_m 值大于0.5,属于沙四型成熟油;组群2样品中 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 值小于0.3, T_s/T_m 值小于0.4,属于沙四型低熟油。通过测试可知, X_1 原油的 $C_{29}20S/$

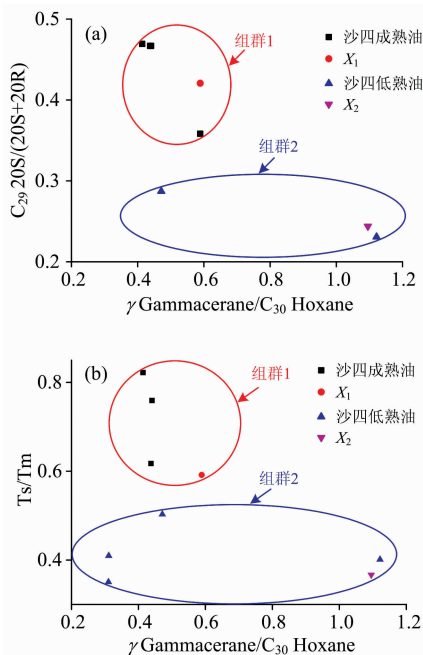


图 1 王家岗地区 γ 蜡烷/ C_{30} 霍烷与 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 、 γ 蜡烷/ C_{30} 霍烷与 T_s/T_m 的关系图

Fig. 1 The relationship between Gammacerane / C_{30} Hoxane and $C_{29}20S/(20S+20R)$, Gammacerane/ C_{30} Hoxane and T_s/T_m

($20S+20R$)为 0.4207, T_s/T_m 为 0.5917, 属于组群 1(图 1), 即为沙四型成熟原油; X_2 原油的 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 为 0.2307, T_s/T_m 为 0.3667, 属于组群 2(图 1), 即为沙四型低熟原油, 因此选取这两口井作为端元原油, 进行配比实验。

1.2 端元组分可靠性的验证

实验的关键是所选端元原油能否代表此地区的原油地球化学特征^[14]。通过一系列的生物标志化合物对比, 选取了 X_1 作为沙四型成熟原油端元, X_2 作为沙四型低熟原油端元。如图 2 所示, 所选的端元原油 X_1 与 X_2 中 T_s/T_m 与 $C_{29}S/(S+R)$ 等参数存在很大差异, 即所选端元油的成熟度不同, 能代表研究区不同成熟度的原油, 因此所选端元原油是可靠的。

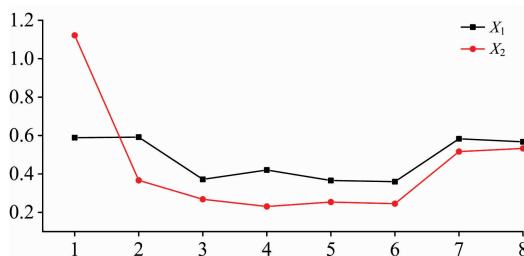


图 2 X_1 与 X_2 生物标志化合物对比

1: γ 蜡烷/ C_{30} 霍烷; 2: T_s/T_m ; 3: $T_s/(T_s+T_m)$; 4: $C_{29}20S/(20S+20R)$; 5: $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)(S)$; 6: $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)(R)$; 7: $C_{32}22S/(22S+22R)$; 8: $C_{31}22S/(22S+22R)$

Fig. 2 Comparison of X_1 and X_2 biomarkers

1: γ Gammacerane/ C_{30} Hoxane; 2: T_s/T_m ; 3: $T_s/(T_s+T_m)$; 4: $C_{29}20S/(20S+20R)$; 5: $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)(S)$; 6: $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta)(R)$; 7: $C_{32}22S/(22S+22R)$; 8: $C_{31}22S/(22S+22R)$

1.3 实验方法

两种不同成熟度的原油作为端元组分, 并按照质量分数进行混合配比实验, 质量混合比例($X_1 : X_2$)为 10 : 0, 8 : 2, 6 : 4, 4 : 6, 2 : 8, 0 : 10。用显微荧光光谱仪(激发波长为 395 nm, 分辨率为 0.5 nm, 检测范围 360~780 nm, 出射角为 130°)进行原油荧光光谱测量, 由测出的谱图和数据转化为色度参数, 然后投点到 CIE 色度图上, 并根据荧光光谱图计算 $QF-535 (A_{720\sim535} / A_{420\sim535})$ 、荧光强度 (567 nm)、红绿商 ($Int_{650/500}$)、黄绿商 ($Int_{546/500}$) 等荧光参数。

实验步骤具体为: (1) 由于选取的端元原油具有高粘度、低流动性等特征, 因此将油样放进水浴锅中加热。水浴温度为 $50^\circ C$, 保证原油组分不会挥发并且使凝固的原油恢复液体状态, 以便于混匀配比。(2) 按质量进行配比实验, 在室温下用高精度的电子天平进行原油称重(质量误差 <1 mg), 配比后的原油放进小玻璃瓶中, 把小玻璃瓶放进水浴锅中, 使配比的原油充分混合。(3) 把混合好的原油用玻璃棒蘸取少量均匀涂在在载玻片上, 然后在荧光光谱显微镜下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CIE 色度图特征

两种不同成熟度的原油混合后, 其组成相对端元组分必

然会发生变化,同时也会引起荧光光谱参数和荧光颜色的变化^[15]。如图 3 所示为不同配比混合后的原油荧光照片,从图中可以看出端元样品的荧光颜色明显不同,混源油的荧光颜色介于两端元之间,随着混合比例的不同也发生了变化。

色度参数是定量区分荧光颜色的一种有效方法,可以从测量的光谱曲线中计算,即 CIE-X 和 CIE-Y,表 1 为不同配比混合原油的荧光光谱色度参数。通过分析可知,混合后参数 CIE-X 与 CIE-Y 介于两端元之间,并且随着某一端元油的增加,色度参数就会越靠近这一端元油。当混合范围为

表 1 不同配比混合原油的色度参数
Table 1 Chroma parameters of mixed crude oil at different proportions

样品号	沙四型成熟原油 (X ₁) 混入量百分比/%	色度参数	
		CIE-X	CIE-Y
1	0	0.361 3	0.398 1
2	20	0.353 1	0.390 6
3	40	0.355 0	0.389 1
4	60	0.348 2	0.382 5
5	80	0.345 5	0.378 9
6	100	0.330 7	0.366 3

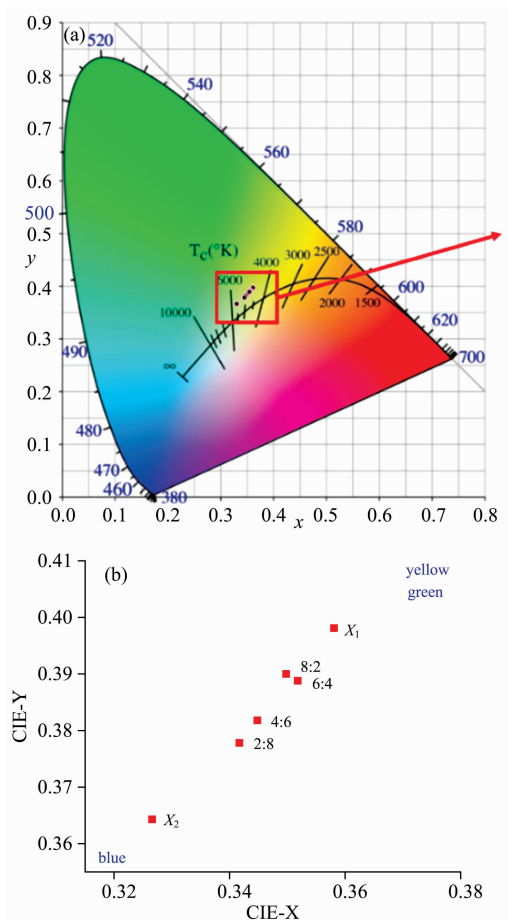


图 3 不同比例混合后原油 CIE 色度图
Fig. 3 CIE chromaticity diagram of mixed crude oil with different ratios

10 : 0 ~ 0 : 10 之间变化时,混合原油的色度参数与混合比例呈现线性的变化趋势。根据生标志化合物参数可知, X₂ 为沙四型低熟原油, X₁ 为沙四型成熟原油,由 CIE 色度图(图 3)可以看出随着原油成熟度的增高,荧光颜色发生了蓝移。

2.2 荧光光谱特征

原油经激发光的照射后能发射出反映芳烃及化合物特性的荧光光谱,并根据荧光光谱参数能够对其进行定性和定量的判别。对于沉积环境相同的端元原油,其荧光光谱形态相似,呈“三峰”型,以 0 : 10, 2 : 8, 4 : 6, 6 : 4, 8 : 2, 10 : 0 的比例混合后谱峰都继承了端元组分的谱峰形态(图 4)。由于混合后原油的成熟度不同,芳烃及化合物的含量不同(图 5),会使荧光强度有差异,在主峰波长处荧光强度差异最大。由图 4 可知, X₁ 为沙四型成熟原油,成熟度最高,荧光强度最小;而 X₂ 为沙四型低熟原油,成熟度最低,荧光强度最大。随着 X₁ 高成熟原油混入量的增加,荧光强度逐渐降低,混合后的荧光光谱形态主要继承了端元原油的光谱形态。即随着成熟度的增高,芳烃及其化合物的含量降低,荧光光谱波长强度逐渐降低,在主峰波长处荧光强度变化最明显。

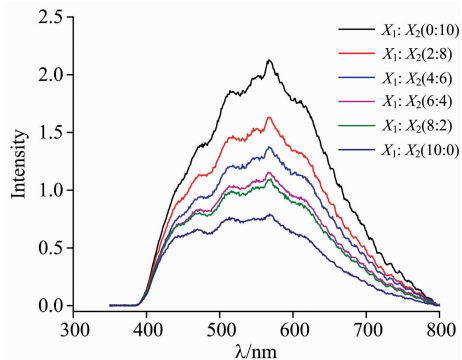


图 4 不同比例混合后原油的荧光光谱图
Fig 4 Fluorescence spectra of crude oil mixed in different proportions

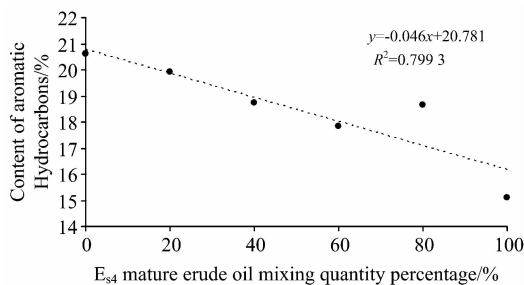


图 5 沙四型成熟原油的混入量与芳烃及化合物含量的关系
Fig. 5 The relationship between the content of aromatic hydrocarbons and E₅₄ mature crude oil mixing quantity percentage

2.3 荧光光谱参数与贡献度的关系

荧光是物质吸收激发光后产生的发射光,其荧光强度与原油中受激发产生荧光物质的含量、浓度有关^[16],而这些物

质的含量、浓度与原油成熟度有关,因此可以利用荧光光谱特征参数来指示原油的成熟度。

表 2 不同比例配比原油的荧光光谱参数

Table 2 Fluorescence spectral parameters of crude oil with different proportions

样品号	沙四型成熟原油(X_1)混入量百分比/%	荧光参数			
		荧光强度(567 nm)	QF-535	红绿商	黄绿商
1	0	2.126 23	1.653 752	0.797 7	1.211 7
2	20	1.632 00	1.534 651	0.760 2	1.190 7
3	40	1.376 14	1.567 912	0.748 0	1.178 8
4	60	1.153 20	1.468 787	0.726 7	1.169 5
5	80	1.095 67	1.426 458	0.694 5	1.152 0
6	100	0.792 85	1.237 693	0.632 7	1.121 5

光的吸收强度与受激发产生荧光的物质含量成正比,因

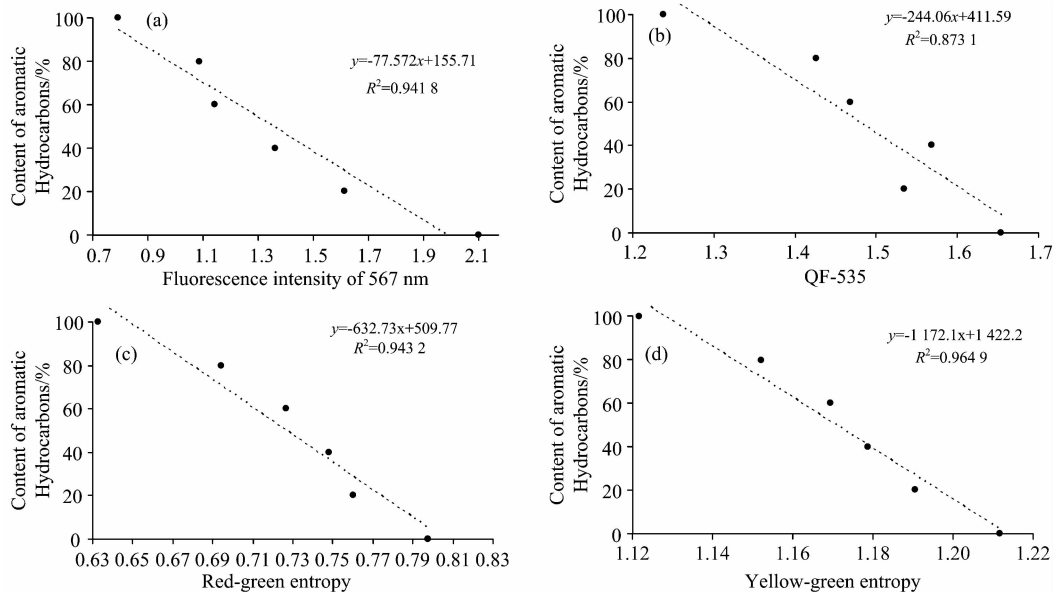


图 6 荧光光谱参数与端元混入百分数的关系

(a): 沙四型成熟原油的混入量与荧光强度(567 nm)的关系; (b): 沙四型成熟原油的混入量与 QF-535 的关系图; (c): 沙四型成熟原油的混入量与红绿商的关系图; (d): 沙四型成熟原油的混入量与黄绿商的关系图

Fig. 6 The relationship between fluorescence parameters and the percentage of end element mixing

(a): Relationship between the mixing amount of E_{S1} mature crude oil and the intensity of 567 nm;

(b): Relationship between the amount of E_{S1} mature crude oil and QF-535;

(c): Relationship between the amount of E_{S1} mature crude oil and the red-green entropy;

(d): Relationship between the amount of E_{S1} mature crude oil and the yellow-green entropy

3 结论

通过研究取得以下两点认识:

(1)通过东营凹陷沙四段来源的成熟原油和低熟原油的人工配比实验研究,混合原油荧光可以记录端元组分特征,由 CIE 色度图可知,混源油的荧光颜色、荧光色度参数

此荧光强度与荧光物质含量呈现线性关系。一般来说,随着原油成熟,芳香族组分逐渐减少,荧光强度逐渐降低。由荧光强度(567 nm)与沙四型成熟原油的混入量的关系[图 6(a)]可知,荧光强度随着沙四型成熟原油混入量的升高而逐渐降低,且线性相关性非常好($R^2 = 0.9418$),因此可以用荧光强度进行混源油的定量表征。

由 QF-535 与沙四型成熟原油混入百分比的关系图[图 6(b)]可知,随着沙四型成熟原油的混入量的增加 QF-535 逐渐降低,成熟度与 QF-535 有很好的线性相关性,因此 QF-535 可以作为利用原油成熟度判识混源贡献度的指标。同样,红绿商和黄绿商与沙四型成熟原油的混入量之间的关系如图 6(c,d)所示,随着沙四型成熟原油混入量的增加,光谱中绿色部分荧光相对强度增加,对应较低的红绿商与黄绿商。由红绿商和黄绿商与沙四型成熟原油的混入量的关系图可知两者之间呈线性关系,且相关系数都大于 0.9,因此红绿商与黄绿商可以作为判识混源贡献度的指标。

(CIE-X 和 CIE-Y)与混源比例呈线性关系,随着原油成熟度的增高,荧光颜色发生了蓝移。由原油族组分和荧光光谱分析可知,随着原油成熟度的增加,芳香族组分逐渐减少,荧光强度逐渐降低。

(2)原油的荧光光谱参数与端元原油贡献度呈良好的线性关系,荧光强度(567 nm)、QF-535、红绿商、黄绿商参数随着成熟度的增高逐渐降低。建立了荧光光谱参数与端元

油混入量的定量关系, 实验证实荧光参数可以用于定量分析同源混合原油中不同成熟度原油的贡献度, 因此在明确储层

油藏油气来源及其成熟度的基础上, 可以进一步确定现今混源油藏中各端元的贡献度。

References

- [1] ZHU Jing-xiu, XIONG Chao, LIU Gui-lan, et al(朱景修, 熊超, 刘桂兰, 等). *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing* (大庆石油地质与开发), 2011, 30(4): 5.
- [2] GUO Rui-chao, SUI Feng-gui, ZENG Zhi-ping, et al(郭瑞超, 隋风贵, 曾治平, 等). *Petroleum Geology & Experiment*(石油实验地质), 2016, 38(5): 679.
- [3] Francis Alarcon, Maria E Baez, Manuel Bravo, et al. *Talanta*, 2013, 103: 361.
- [4] Wang Jianyao, Wu Hailong, Sun Yanmei, et al. *Journal of Chromatography B*, 2014, 947-948: 32.
- [5] Valderrama P, Maro P H, Locquet N, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, 106(2): 166.
- [6] CHANG Xiang-chun, XUE Sheng-tong, CUI Jing, et al(常象春, 薛圣同, 崔晶, 等). *Journal of Shandong University of Science and Technology · Natural Science*(山东科技大学学报·自然科学版), 2016, 35(4): 21.
- [7] SHEN Hai-dong, BAI Yu-hong, ZHENG Hua(沈海东, 白玉洪, 郑华). *Offshore Oil*(海洋石油), 2017, 37(2): 61.
- [8] Kumar K, Mishra A K. *Talanta*, 2013, 117: 209.
- [9] Radke M, Welte D H, Willsch H. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(1): 1.
- [10] Jones R W. *Nature*, 1978, 275(5680): 567.
- [11] Khorasani G K. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(3): 157.
- [12] Wang C, Shi X, Li W, et al. *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, 104: 322.
- [13] Zhou Z, Guo L, Shiller A M, et al. *Mar. Chem.*, 2013, 148: 10.
- [14] YE Shao-dong, QIAN Shi-you, LI Xing-li(叶绍东, 钱诗友, 李兴丽). *Petroleum Geology & Experiment*(石油实验地质), 2015, 37(6): 770.
- [15] Su A, Chen H H, He C, et al. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2016, 36(9): 3039.
- [16] LI Jun, LIU Ru-jia, LI Lian-shan, et al(李军, 刘茹佳, 李连山, 等). *Chinese Journal of Radiological Health*(中国辐射卫生), 2016, 25(3): 352.

Quantitative Determination of the Proportion of Mixed Crude Oil with Different Maturity by Fluorescence Spectra: Take a Case of the E_{S4} oil in the Dongying Depression

ZHANG Han-jing^{1, 2}, CHEN Yong^{1, 2*}, WANG Miao^{1, 2}, WANG Xue-jun³, ZHAO Zhen-yu⁴, LIU Qing³, ZHANG Xue-jun³, LI Ping³, HAN Dong-mei³

1. Key Laboratory of Deep Oil and Gas (China University of Petroleum (East China)), Qingdao 266580, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China
3. Research Institute of Shengli Oilfield Exploration and Development, Dongying 257015, China
4. Petro China Research Institute of Science and Technology Research, Beijing 100083, China

Abstract The quantitative analysis of the proportion of mixed source oil is of great significance to the determination of the contribution of oil source in different accumulation periods. In order to establish a fast and effective method to determine the contribution of mixed oil, micro-fluorescence spectroscopy was addressed to quantitatively determine relative contribution. Taking Wangjiagang area in the Dongying Depression as an example, biomarkers, including Gammacerane/C₃₀Hoxane, Ts/(Tm+Ts), Ts/Tm and C₂₉20S/(20S+20R), are used to fine classification of petroleum groups and oil source correlation of E_{S4} crude oil, and the type and maturity of crude oil are constrained. The mature(from well X₁) and low-mature(from well X₂) crude oil from the upper E_{S4} in the Dongying Depression were selected as two typical end members for mixing experiment. On the basis of verifying the reliability of components of the end member, the mass proportions of mixed oil(X₁:X₂) are respectively 0:10, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2 and 10:0. The relationships of maturity of mixed crude oil, contribution of end member and fluorescence spectrum parameters were analyzed. The results show that the fluorescence spectra of end-component are mainly three-peak type, and the mixed crude oil inherits the spectral spectrum shape features of end-component. The fluorescence color of mixed oil

was obviously different. According to analysis of quantitative coefficient of fluorescence color(CIE-X, CIE-Y), the CIE chromaticity diagram shows nearly-linear change of fluorescence color. With the increase of the amount of E_{S_1} mature crude oil, the aromatic hydrocarbon content in the mixed oil decreased, and the fluorescence intensity also decreased, and the fluorescence color showed a significant blue shift. The fluorescence spectrum parameters(QF-535, fluorescence intensity at 567 nm, ratio of red to green, ratio of yellow to green) and the mixing proportion showed a good linear relationship, which could reflect the maturity of crude oil. As the maturity of mixed oil increases, the content of macromolecular hydrocarbons decreases, so the fluorescence spectrum parameters become small. The mathematical relation established by the mixing experiment can be used to identify the mixture ratio quantitatively, so as to determine the contribution of end member oil. This experiment can prove that these spectral parameters of fluorescence are effective to quantitatively characterize the contribution of end-member in mixed oil.

Keywords Fluorescence spectrum; Maturity; Crude oil; Mixing experiment; Quantitative determination

(Received Sep. 23, 2018; accepted Jan. 13, 2019)

* Corresponding author