

荧光光谱在单个油包裹体芳烃组分识别中的应用

斯尚华^{1,2}, 赵靖舟^{1,2}, 邹国亮³, 刘菲⁴, 刘超¹, 闫冠宇¹

1. 西安石油大学地球科学与工程学院, 陕西 西安 710065
2. 陕西省油气成藏地质学重点实验室, 陕西 西安 710065
3. 中国石油长庆油田分公司勘探部, 陕西 西安 710018
4. 中国石油西南油气田分公司重庆气矿, 重庆 400021

摘要 为了明确油包裹体中芳烃组分与显微荧光光谱的关系, 基于石油的荧光性, 利用单个包裹体组分无损分析荧光光谱方法, 对松辽盆地齐家地区高台子储层油包裹体荧光光谱进行了定量化描述, 首先获取了储层油包裹体荧光颜色种类, 然后获得了单个油包裹体荧光光谱图, 并对比标准芳烃在 365 nm 单色光激发下的荧光光谱主峰波长特征值, 最终划分了油气充注幕次及不同幕次油包裹体芳烃组分类型。结果表明: 储层见发黄绿色、黄绿色、蓝绿色 3 种荧光的油包裹体, 代表了不同成熟度油气充注。油包裹体中芳烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲, 其次含有胆蒎, 并含有少量的并五苯和红荧烯; 其中, 第 1 幕油包裹体芳烃组分是: 并五苯、并四苯、红荧烯、十环烯; 第 2 幕油包裹体芳烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲, 以及少量的红荧烯; 第 3 幕油包裹体芳烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲, 其次是胆蒎。从芳烃组分类型来看, 第 1 幕与第 2、第 3 幕油包裹体相比较, 大分子量芳烃含量多, 表现出低等成熟度; 第 2、第 3 幕油包裹体小分子芳烃类型多, 表现出中等成熟度。储层油包裹体总体表现出小分子量芳烃少, 大分子量芳烃多, 说明原油被包裹体捕获前经历过生物降解和水洗作用, 捕获后经历过热侵变作用, 储层包裹体中原油主要以低成熟-中等成熟度原油为主。最后拟定了油包裹体荧光光谱特征与芳烃组分关系, 为原油芳烃组分类型及成熟度研究提供了依据。

关键词 油包裹体; 荧光光谱; 芳烃组分; 齐家地区

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1736-05

引言

单个油包裹体因其个体小, 仪器难以对其组分加以检测, 国内外学者提出了破坏性分析法和无损性分析法等方法。破坏性测试法是直接打开油包裹体并提取其原油组分的方法。如激光剥蚀测试技术, 但分析结果均为元素信息^[1]。近几年在激光剥蚀测试技术基础上提出了在线激光剥蚀色质谱-质谱方法^[2], 目前该方法已能检测出 C4—C30 的化合物^[3]。但仍存在一些问题, 只有直径大于 50 μm 的油包裹体所含有机质量才能达到色谱-质谱分析的检测极限, 而常见小于 10 μm 油包裹体通常得不到可靠信号^[3]。目前用于单个包裹体组分无损分析的方法主要有: 荧光光谱、傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、质子诱导 X 射线荧光、同步辐射 X 射线荧光光谱等^[4]。由于拉曼光谱容易受包体自身荧光干

扰^[5], 而质子诱导 X 射线荧光与同步辐射 X 射线荧光光谱主要用于元素分析, 因此显微荧光光谱和显微傅里叶变换红外光谱方法能够精确用于单个油包裹体组分分析。显微荧光光谱空间分辨率高, 可对直径只有几微米油包裹体进行测试^[6]。吴迪等^[7]利用显微傅里叶变换红外光谱技术, 在油包裹体中检测出了人眼无法识别的水分, 成功地解释了油包裹体均一温度的成因。无损分析法具有高分辨率、操作简单、无损等优势, 但这些研究没有定量分析油包裹体荧光光谱特征与芳烃组分的关系。因此, 本文从油包裹体显微荧光光谱特征出发, 对比与原油芳烃组分关系, 为原油芳烃组分及成熟度研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原理

收稿日期: 2019-04-10, 修订日期: 2019-08-29

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划基金项目(2019JM-055)资助

作者简介: 斯尚华, 1981 年生, 西安石油大学地球科学与工程学院副教授 e-mail: sishanghua0724@qq.com

原油包裹体荧光光谱主峰波长 λ_{\max} 是光谱谱形的一种数值化的描述, λ_{\max} 为油包裹体荧光光谱主峰对应的波长(图 1), 荧光光谱的 λ_{\max} 会随芳烃类型改变而发生偏移, λ_{\max} 越大则红移, 成熟度越低; λ_{\max} 越小则蓝移, 成熟度越高^[8-10]。在紫外可见光的激发下芳烃会发出荧光, 这一性质经常被用来区分盐水包裹体和油包裹体, 油包裹体中所含芳烃类型不同, 发光颜色及光谱形态也不相同, 因此包裹体荧光特性大体上反映了其中所含芳烃主要组分。芳香烃是指含苯环的化合物, 属不饱和烃, 据其结构差异可分为三种: 一是单环芳香烃, 即苯的同系物, 苯及其烷基衍生物一般在 270~300 nm 发荧光, 例如苯的主峰波长在 276 nm, 另外在 285 和 270 nm 还出现两个次强荧光峰, 其他烷基苯的荧光发射波长与苯相近, 只是略向“红移”。二是多环芳香烃, 如荧蒽、三苯甲烷等, 蒽及其烷基同系物荧光发射波长一般为 400~450 nm, 化合物中蒽的浓度与荧光强度有很好线性关系。三是稠环芳香烃或苯甲烷等。如萘、菲等, 萘及其烷基同系物荧光发射峰一般在 320~350 nm, 菲及其烷基同系物荧光发射波

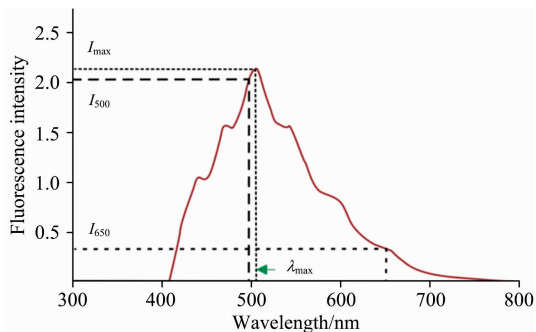


图 1 油包裹体显微荧光光谱 λ_{\max} 参数定义

Fig. 1 A definition of microscopic fluorescence spectra λ_{\max} of oil inclusions

表 1 标准芳烃在 365 nm 单色光激发下的荧光光谱主峰波长特征值

Table 1 Characteristic value of main peak wavelength of fluorescence spectra of standard aromatics under 365 nm monochrome excitation

芳烃化合物	分子式	分子量	光谱主峰波长/nm
苯	C ₆ H ₆	78	250~350
萘	C ₁₀ H ₈	128	300~365
蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	372~460
并四苯	C ₁₈ H ₁₂	228	460~580(峰值 468, 498, 533, 574)
并五苯	C ₂₂ H ₁₄	278	590~610
红荧烯	C ₄₂ H ₂₈	533	545~623(峰值 560, 590)
菲	C ₁₄ H ₁₀	178	348~407(峰值 348, 366, 385, 407)
芘	C ₁₆ H ₁₀	202	370~400
胆蒽	C ₂₁ H ₁₆	268	400~500
苯并菲	C ₁₈ H ₂₄	240	410~540(峰值 425, 410, 530)
十环烯	C ₃₆ H ₁₈	451	477~600(峰值 476, 510, 552, 595)

长一般为 350~390 nm^[4]。油包裹体中芳烃化合物较为复杂、稳定, 油包裹体中芳烃对荧光光谱灵敏度高, 该方法具有独特的检测能力。表 1 列出了几种芳烃碳氢化合物在包裹体溶液中对应的荧光光谱波长特征值。

1.2 样品

本次研究岩样均来自松辽含油气盆地齐家地区高台子油层, 所有分析测试岩样保存良好, 未受氧化, 将岩石标本经过切割、粗磨、细磨、精磨、抛光等过程, 加工成两片抛光的包裹体薄片。将油包裹体薄片进行荧光颜色观察和显微荧光光谱测试, 测试仪器为 Nikon 80I 双通道荧光显微镜, 用于烃类包裹体的识别与观察; 利用美国 Ocean Optics 公司 SD2000 型荧光光谱仪进行光谱测试, 紫外光激发波长为 365 nm; 利用元奥(Yuanao)显微光谱分析系统进行接收和处理光谱数据。获取荧光颜色和光谱参数 λ_{\max} , 其中 λ_{\max} 为光谱的最大主峰波长, 它是表征有机包裹体中芳烃组分的重要参数。

2 结果与讨论

2.1 有机包裹体荧光光谱特征

在松辽盆地齐家地区白垩系高台子油层中选取了 6 口井的包裹体样品, 对单个油包裹体进行荧光光谱测定, 获得了油包裹体典型微束荧光光谱, 计算了高台子油层不同荧光颜色油包裹体 λ_{\max} 值, 本次实验样品中检测到有发蓝绿色荧光、黄绿色荧光、黄色荧光 3 种荧光颜色的油包裹体。有机质荧光颜色一定程度上可反映有机质热演化程度, 齐家地区高台子油层油包裹体发 3 种不同颜色荧光指示不同幕次充注油气的成熟度有较大差异, 其中黄色可能指示第 1 幕早期低成熟度原油充注, 黄绿色、蓝绿色可能指示晚期第 2 幕、第 3

表 2 齐家地区高台子油层油包裹体显微荧光光谱参数
Table 2 Micro-fluorescence spectral parameters of oil inclusions in the Gaotai reservoir of Qijia area

井号	深度 /m	油包裹体 荧光颜色	幕次	λ_{\max} /nm
齐平 1	2 044. 81	黄	第 1	580. 9~585. 4
	1 952. 69	黄绿	第 2	520. 9~541. 8
古 94	2 193. 6	黄	第 1	584. 1
		黄绿	第 2	543. 2~545. 4
		蓝绿	第 3	493. 9~515. 2
金 191	2 198. 51	黄绿	第 2	540. 4~540. 9
	1 839. 7	黄绿	第 2	535. 5~540. 9
英 x58	1 854. 5	蓝绿	第 3	495. 2~515. 6
	2 078	蓝绿	第 3	516. 1~519. 7
金 28	2 125	黄绿	第 2	539. 5~540. 4
		蓝绿	第 3	493. 9~519. 2
龙 201	1 935. 07	黄绿	第 2	538. 2~546. 3
	1 934. 67	蓝绿	第 3	492. 0~517. 9
龙 201	1 935. 07	黄绿	第 2	536. 8~540. 4
		蓝绿	第 3	491. 6~495. 2
龙 201	1 934. 67	蓝绿	第 3	516. 1~518. 8

幕中等成熟度原油充注。

从表 2、图 2 中可看出,齐家地区高台子油层第 1 幕黄色荧光油包裹体 $\lambda_{\max} = 581.9 \sim 585.4$ nm,为一幕中等成熟度油充注;第 2 幕黄绿色荧光油包裹体 $\lambda_{\max} = 520.6 \sim 546.30$ nm,为一幕低成熟度油充注;第 3 幕蓝绿色荧光油包裹体 $\lambda_{\max} = 491.6 \sim 519.7$ nm,为一幕中等成熟度油充注。从储集

层中原油包裹体荧光光谱的 λ_{\max} 与荧光颜色相关关系说明,从黄色荧光区域→黄绿色荧光区域→蓝绿色荧光区域,荧光光谱 λ_{\max} 值逐渐减小,反映了油包裹体所捕获油的成熟度逐渐增高。综合判定,齐家地区高台子储集层在地质历史时期经历了 3 幕油气充注。

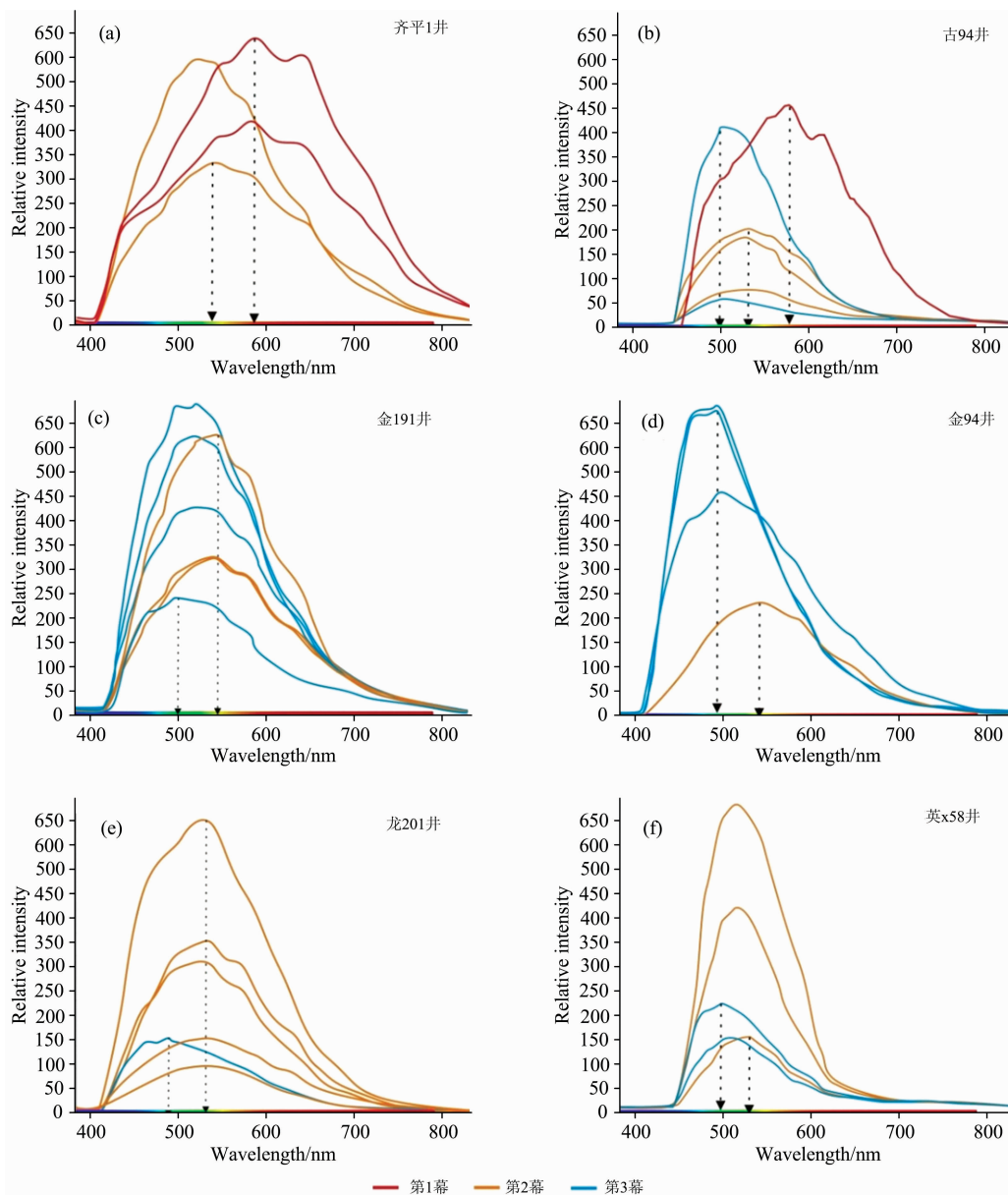


图 2 齐家地区高台子油层不同充注幕次油包裹体典型光谱

Fig. 2 Typical spectrogram of different charging episodes oil inclusions in the Gaotaizi reservoir of Qijia area

2.2 油包裹体中芳烃的主要组分

结合标准芳烃组分表(表 1),总结出了齐家地区高台子油层不同幕次油包裹体中芳烃类型如下:主要有并四苯、十环烯、苯并菲,其次含有胆蒎,并含有少量的并五苯和红荧烯。其中,第 1 幕油气充注时芳烃组分是:并五苯、并四苯、红荧烯、十环烯;第 2 幕油气充注时芳烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲,以及少量的红荧烯;第 3 幕油气充注时芳

烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲,其次是胆蒎(表 3、图 3)。

2.3 油包裹体荧光颜色及光谱参数成因分析

原油被包裹体捕获前,从烃源岩生成到储集层聚集,其间要经历漫长的运移过程,在储集层运移过程中往往经历生物降解、气侵分馏、混源、裂解、水洗等次生改造作用,这些会对原油荧光颜色和荧光光谱主峰波长造成影响。其中生物

表 3 单井油包裹体主峰波长和芳烃组分关系

Table 3 Relation between main peak wavelength and aromatics composition of oil inclusions in single well

井名	主峰波长 (λ_{\max}/nm)	芳烃组分
齐平 1 井	580.9~585.4	并五苯、红荧烯、十环烯
	520.6~541.8	并四苯、十环烯、苯并菲
古 94 井	584.05	红荧烯、十环烯
	540.4~545.4	并四苯、红荧烯、十环烯、苯并菲
金 191 井	493.8~515.1	并四苯、胆蒎、十环烯、苯并菲
	535.5~540.9	并四苯、十环烯、苯并菲
英 X58 井	495.2~519.7	并四苯、胆蒎、十环烯、苯并菲
	539.5~540.4	并四苯、十环烯、苯并菲
龙 201 井	493.9~519.2	并四苯、胆蒎、十环烯、苯并菲
	536.8~540.4	并四苯、十环烯、苯并菲
金 28 井	491.6~518.8	并四苯、胆蒎、十环烯、苯并菲
	538.19~546.30	并四苯、红荧烯、十环烯、苯并菲
	492.03~517.86	并四苯、十环烯、苯并菲

降解和水洗作用使原油荧光发生红移,主峰波长变大,大分子量芳烃增多;气侵分馏和裂解作用使原油荧光发生蓝移,主峰波长变小,小分子量烷烃增多。原油被包裹体捕获后,在后期漫长的地质时期里,油包裹体也可能会发生后天次生变化。主要有以下几种:(1)包裹体的拉伸或渗漏,随着埋深的增加,压力和温度也随之增长,因此包裹体会发生非弹性拉伸和渗漏,导致荧光参数发生改变。(2)油包裹体的热侵变作用,即油包裹体中油发生裂解,和原油裂解情况类似,当埋藏温度过高,原油会发生裂解生气,荧光发生蓝移,裂解生成的碳质沥青会附着在包裹体内壁。(3)光氧化作用,即将油包裹体较长时间内置于紫外光下,油分子会发生氧化作用,导致荧光发生轻微的红移,因此测试时一定要适时将荧光测试完成。

齐家地区高台子油层油包裹体中芳烃类型为并四苯、十环烯、苯并菲,其次含有胆蒎,并含有少量的并五苯和红荧烯,本地区油包裹体中低分子量芳烃少,大分子量芳烃多,说明储层中原油经历了捕获前原油生物降解和水洗作用,捕获后的热侵变作用,包裹体中原油主要以低成熟-中等成熟度原油为主。

3 结 论

以储层中油包裹体为研究对象,采用荧光光谱测试分析

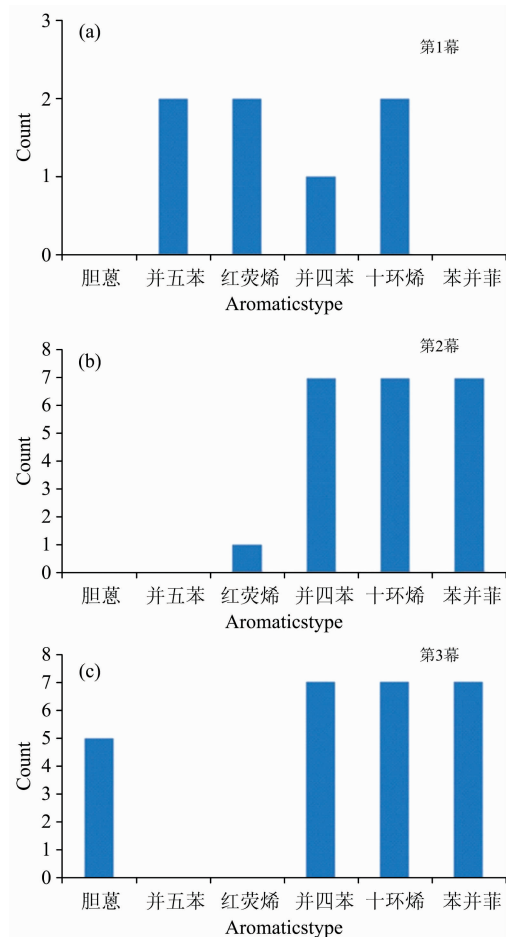


图 3 齐家地区高台子油层不同幕次油包裹体中芳烃组分统计
Fig. 3 Statistics of aromatic components in different episode oil inclusions of Gaotaizi reservoir in Qijia Area

获取油包裹体荧光光谱主峰波长,并结合标准芳烃在 365 nm 单色光激发下的荧光光谱峰位,确定油包裹体显微荧光光谱特征与原油芳烃组分关系。实验结果表明齐家地区高台子油层中芳烃组分主要有并四苯、十环烯、苯并菲,其次含有胆蒎,并含有少量的并五苯和红荧烯。原油被包裹体捕获前经历过生物降解和水洗作用,捕获后经历过热侵变作用,包裹体中原油主要以低成熟-中等成熟度原油为主。研究成果为原油芳烃组分及成熟度研究提供了一种简单准确的方法。

References

- [1] WANG Fei-yu, FENG Wei-ping, GUAN Jing, et al(王飞宇, 冯伟平, 关晶, 等). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry (矿物岩石地球化学通报), 2018, 37(3): 441.
- [2] FU Le-bing, WEI Jun-hao, ZHANG Dao-han, et al(付乐兵, 魏俊浩, 张道涵, 等). Journal of Central South University(中南大学学报), 2015, 46(10): 3832.
- [3] SHI Wei-jun, XI bin-bin, QIN Jian-zhong, et al(施伟军, 席斌斌, 秦建中, 等). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2016, 37(2): 196.
- [4] CHEN Hong-han(陈红汉). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2014, 35(3): 584.

- [5] XIAO Xue, ZHAO Nan-jing, YU Shao-hui, et al(肖 雪, 赵南京, 于绍慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1793.
- [6] LIU Ke-yu, LU Xue-song, GUI Li-li, et al(刘可禹, 鲁雪松, 桂丽黎, 等). Earth Science(地球科学), 2016, 41(3): 373.
- [7] WU Di(吴 迪). Journal of East China Institute of Technology(东华理工大学学报·自然科学版), 2015, 38(1): 32.
- [8] ZHANG Xue-jun(张学军). Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing(大庆石油地质与开发), 2016, 35(3): 49.
- [9] WU Zhen-zhen, DONG Tian-tian, CAO Feng(吴珍珍, 董甜甜, 曹 锋). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2013, 29(9): 3279.
- [10] Joseph Mintz. British Educational Research Journal, 2019, 45(2), 254.

Application of Fluorescence Spectroscopy in Identification of Aromatic Components in Single Oil Inclusions

SI Shang-hua^{1,2}, ZHAO Jing-zhou^{1,2}, ZOU Guo-liang³, LIU Fei⁴, LIU Chao¹, YAN Guan-yu¹

1. School of Earth Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

2. Shaanxi Key Laboratory of Hydrocarbon Accumulation Geology, Xi'an 710065, China

3. Exploration Department of PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China

4. Chongqing Gas Field, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Chongqing 400021, China

Abstract In order to clarify the relationship between aromatic hydrocarbon components and micro-fluorescence spectra in oil inclusions, based on the fluorescence property of oil, the fluorescence spectra of oil inclusions in Gaotaizi reservoir in Qijia area of Songliao Basin were quantitatively described by non-destructive analysis of single inclusion components. Firstly, the fluorescence color types of oil inclusions in reservoirs were obtained, and then the fluorescence spectra of single oil inclusions were obtained. The main peak wavelength characteristic values of standard aromatics under 365 nm monochrome light excitation were compared. Finally, the hydrocarbon charging episodes and the types of aromatics in different episodes of oil inclusions were classified. The results show that there are three kinds of fluorescent oil inclusions: yellow, yellow-green and blue-green, which represent hydrocarbons charging with different maturity. The main aromatic components in oil inclusions are benztetraphenyl, decacyclene and benzophenanthrene, followed by bilianthracene and a small amount of pentacene and red fluorene. Among them, the aromatic components in the first screen oil inclusion are pentacene, benztetraphenyl, red fluorene and decacyclene; the aromatic components in the second screen oil inclusion are mainly benztetrabenzene, decacyclene, benzophenanthrene and a small amount of red fluorene; and the third screen oil inclusion is benzophenanthrene. The main aromatic hydrocarbon components are benztetraphenyl, decacyclene and benzophenanthrene, followed by bilianthracene. According to the types of aromatic hydrocarbon components, there are more high molecular weight aromatic hydrocarbons in Episode 1 than in Episode 2 and episode 3, showing lower maturity, while there are more types of small molecular aromatic hydrocarbons in Episode 2 and episode 3, showing medium maturity. Reservoir oil inclusions generally show fewer aromatics of small molecular weight and more aromatics of large molecular weight, which indicates that crude oil has undergone biodegradation and water washing before being captured by inclusions, and has undergone overheating and metamorphism after capturing. Crude oil in reservoir inclusions mainly consists of low-to medium-maturity crude oil. Finally, the relationship between the fluorescence spectrum characteristics of oil inclusions and the aromatics components is drawn up, which provides a basis for the study of the types and maturity of aromatics components in crude oil.

Keywords Oil inclusions; Fluorescence spectra; Aromatic hydrocarbon components; Qijia area

(Received Apr. 10, 2019; accepted Aug. 29, 2019)