

储层沥青拉曼光谱特征及其对油气成藏期次的约束

——以冀中坳陷杨税务潜山为例

田建章¹, 陈勇^{2*}, 侯凤香¹, 田然¹, 张辉²,
王元杰¹, 刘听雨², 冯艳伟², 钟升²

1. 中国石油华北油田公司勘探开发研究院, 河北 任丘 062552

2. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580

摘要 快速准确确定油气成藏的时间及期次对于深入了解油气成藏机制与分布规律有着重要的意义。储层沥青作为油气成藏的标志物, 通过对其分析有助于了解油气运移通道和准确判定油气成藏的时间。以杨税务潜山为例对储层沥青进行了系统的拉曼光谱分析。杨税务潜山储层沥青主要分布在最晚形成的裂缝中, 少数充填在孔隙中。沥青在紫外光下基本不发光, 属于炭质沥青。沥青的拉曼光谱特征相对比较稳定, 具有明显的 D 峰和 G 峰, 对于同一储层样品的不同测试点, D 峰和 G 峰位置变化不大, 但是背景噪声影响比较明显, 拉曼谱图在 1500 cm^{-1} 之后具有明显的抬升。首先扣除原始拉曼光谱的背景值, 然后采用洛伦兹分峰拟合方法对沥青拉曼光谱进行了分峰拟合, 直到拟合的谱图曲线与原始谱图形态基本一致为止。在拟合好的谱图曲线上直接读取 D 峰和 G 峰的峰高(H)、半高宽(FWHM), 峰位差($\nu_G - \nu_D$)、以及 D 峰和 G 峰之间的最低值(S)等参数, 计算双峰之间的鞍型指数(saddle index), 根据公式 $R_o\%(\text{cal}) = -3.291 + 7.432\log(\nu_G - \nu_D) - 0.306\log(\text{saddle index}) - 2.935\log\text{FWHM}_G - 3.118\log\text{FWHM}_D$ 计算沥青的成熟度。结果显示储层沥青具有非均一性, 指示油源具有混源特征, 成熟度主要分布在两个区间, R_o 分别为 $1.00 \sim 1.37$ 和 $1.44 \sim 1.94$ 。结合埋藏史确定杨税务潜山的油气成藏时间主要有两期, 第一期为东营期($35 \sim 25\text{ Ma}$)阶段, 凝析油和湿气充注; 第二期为明化镇—现今($5\text{ Ma} \sim 0$)阶段, 以天然气为主充注。研究结果与研究区烃源岩生排烃史吻合, 油气类型与杨税务潜山现今油气藏特征一致。研究表明, 拉曼光谱技术可以对储层不同位置的沥青进行微区分析, 并可以获得高精度的光谱数据, 基于光谱数据可以准确确定沥青的成熟度。因此, 基于储层沥青拉曼光谱定量表征和成熟度定量计算, 结合盆地埋藏史和热史模拟, 可以准确确定油气成藏的期次和时间。该方法具有快速准确、成本低的特点, 展示了很好的应用前景。

关键词 拉曼光谱; 储层沥青; 油气成藏

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0131-05

引言

沥青作为石油与天然气的伴生蚀变产物, 是最早用来作为寻找油气藏的标志^[1-2]。随着有机地球化学分析测试技术的进步, 人们发现沥青所包含的地质信息越来越丰富, 因此日益受到重视, 特别是储层沥青, 其形成、演化与油气藏的演化历史息息相关^[3]。随着与储层沥青伴生的天然气藏大量发现, 富有机质烃源岩中的沥青常被用来重建盆地的地热

史, 特别是对缺少镜质组的沉积地层尤其有用^[4]。沥青成熟度对油气成藏有着重要的指示意义。沥青反射率(R_b)作为成熟度的判定指标, 早在 20 世纪 70 年代就被提出^[5], 沥青反射率与镜质体反射率(R_o)相似, 且二者之间存在一定的相关性。Jacob^[2]根据大量实验数据, 统计了世界各地 30 个同时含有沥青和镜质体的样品中“低反射”沥青反射率数据, 获得了二者换算关系式。近年来, 拉曼光谱技术被应用于研究沥青的结构及其热演化程度^[6-9], 通过沥青的拉曼谱图中 D 峰与 G 峰的比值以及二者的拉曼位移差值来推算沥青的成熟

收稿日期: 2019-11-20, 修订日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41873070, U1762108), 中国石油天然气股份有限公司重大科技专项(2017E-15)资助

作者简介: 田建章, 1963 年生, 中国石油华北油田公司勘探开发研究院高级工程师 e-mail: wty_tjz@petrochina.com.cn

* 通讯作者 e-mail: yongchenzy@upc.edu.cn

度已经取得了较好的成果^[10-12]。

前人对沥青和有机质成熟度的研究主要集中在页岩及烃源岩的热演化研究中,本次研究将储层沥青的成熟度与油气成藏联系起来,以期获得成藏时间的关键信息。冀中坳陷北部的杨税务潜山天然气藏是近年来重大勘探发现^[13-14],然而关于天然气的成藏时间一直不够明确。岩心观察发现大量裂缝中有沥青充填,为剖析油气成藏时间,本文通过激光拉曼光谱技术对储层沥青进行系统分析,结合构造演化史来确定天然气的成藏时间。

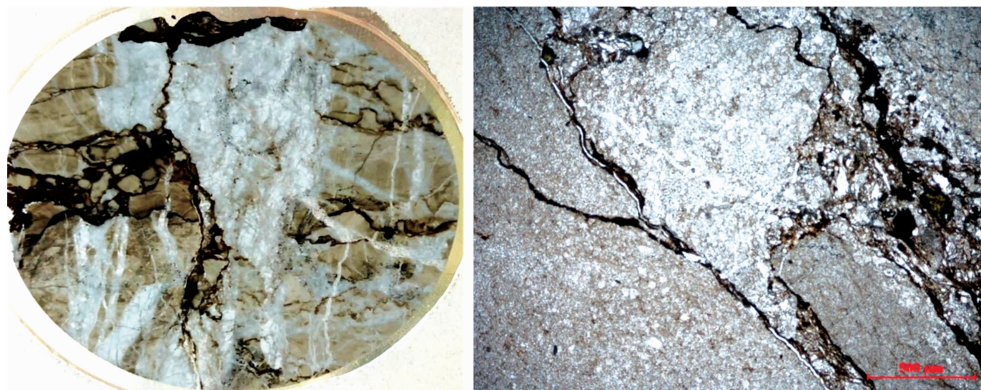


图 1 储层沥青空间分布特征(安探 4×, 4 842.95 m)

Fig. 1 Distribution of bitumen in reservoir (well Antan 4×, 4 842.95 m)

显微拉曼光谱测试所用仪器为法国 J. Y. 公司生产的 LabRam-010 激光拉曼光谱仪,该仪器采用显微共焦系统,CCD 信号检测系统,仪器光学分辨率约为 1.5 cm^{-1} ,实验所用激光光源波长为 532 nm ,共焦孔 $1\,000 \mu\text{m}$,狭缝 $400 \mu\text{m}$,积分时间(20 s)。

2 结果与讨论

对所有含沥青样品测试结果显示,均可测出沥青典型的 D 峰和 G 峰,对于同一个样品而言,不同测试点的拉曼光谱特征基本一致(图 2),反映了样品沥青的均一性和拉曼测试结果的稳定性。然而原始谱图中含有背景信号的干扰,需要对谱图进行去背景和分峰处理才可以得到有效信息。

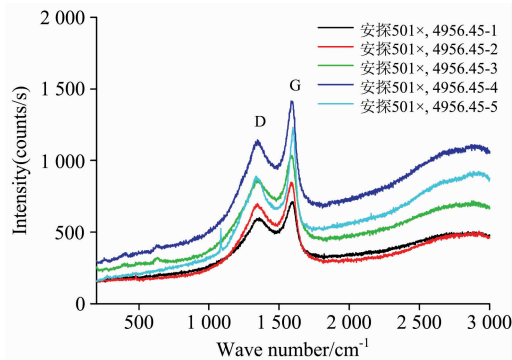


图 2 储层沥青拉曼光谱特征

Fig. 2 Raman spectra of bitumen in reservoirs

1 实验部分

研究的沥青样品采自杨税务潜山奥陶系天然气储层,岩石类型主要为灰岩和白云岩,裂缝发育,沥青多见充填在晚期裂缝中,显示油气沿裂缝运移的特征。镜下观察可以看到,储层沥青不仅沿裂隙分布,还有部分充填在矿物晶间孔隙中,如图 1 所示。将采集的岩心样品制备成双面抛光的岩石薄片,洗净后用于激光拉曼光谱测试分析。

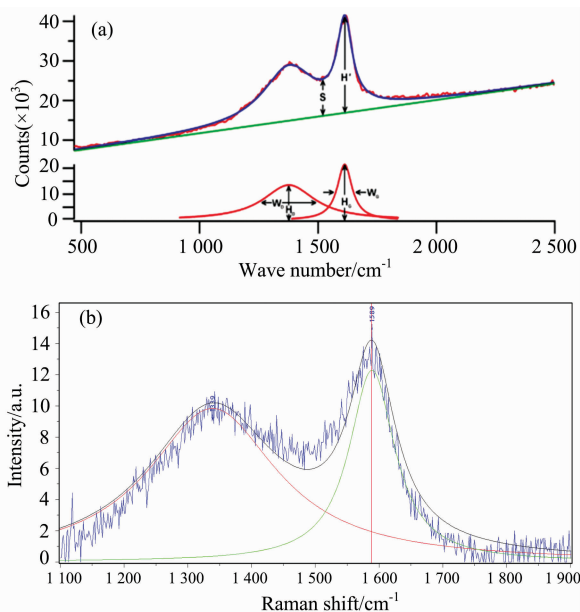


图 3 沥青拉曼光谱参数及分峰拟合原理图

(a): 沥青拉曼光谱参数(After Wilkins et al., 2014); (b): 分峰拟合原理图; H 是峰高, W 是半高峰宽, S 是 D 峰和 G 峰之间的最低处, H'/S 是为鞍形指数

Fig. 3 Raman spectroscopic parameters of bitumen and Diagram of fitting peaks

(a): Raman spectroscopic parameters of bitumen (After Wilkins et al., 2014); (b): Diagram of fitting peaks; H is the peak height; W is the peak width of half maximum; S is the lowest height between peak D and peak G; H'/S is the saddle index

Wilkins 等^[11]通过大量实验数据分析,提出了一种沥青拉曼光谱分峰处理的方法[如图 3(a)所示],并给出了利用拉曼光谱参数计算沥青反射率的公式,该方法获得的沥青反射率与镜质体反射率有很好的相关性。其基于沥青拉曼光谱参数计算反射率的公式为

$$R_o\%(\text{cal}) = -3.291 + 7.432\log(v_G - v_D) - 0.306\log(\text{saddle index}) - 2.935\log\text{FWHM}_G - 3.118\log\text{FWHM}_D$$

式中参数包括: v_D 和 v_G 分别为 D 峰和 G 峰的峰位,峰间距 ($v_G - v_D$), D 峰和 G 的半高宽分别为 FWHM-D 和 FWHM-G, saddle index 为鞍形指数,即 G 带的高度与“鞍座”两个峰

之间的最小值之比。本文采用该方法对所测得的拉曼光谱参数进行分析。

按照 Wilkins 等^[11]提出的方法,首先扣除背景噪声,然后确定 D 峰和 G 峰的位置,采用 Peakfit 软件进行洛伦兹(Lorentzian)分峰拟合,直到拟合的谱图与原始谱图形态基本一致为止,如图 3(b)所示。对所测的结果按照上述方法进行处理得到相关参数,并计算得到沥青对应的镜质体反射率 [$R_o(\text{cal})$]。本次研究重点对安探 4×井储层含沥青样品进行了系统分析,相关结果如表 1 所示。

表 1 沥青拉曼峰参数及反射率

Table 1 The Raman spectroscopic parameters of bitumen and $R_o(\text{cal})$

井号	样品深度/m	测试点编号	D 峰位置 / cm^{-1}	FWHM(D) / cm^{-1}	Area(D) / cm^{-1}	G 峰位置 / cm^{-1}	FWHM(G) / cm^{-1}	Area(G) / cm^{-1}	$v_G - v_D$ / cm^{-1}	saddle index/S	$R_o(\text{cal})$ /%
安探 4×	4 841.7	1	1 354.48	214.061	13 326.7	1 612.39	79.367 8	8 178.52	257.91	1.18	1.77
		2	1 363.86	256.705	20 227.7	1 615.67	77.605 7	12 014.5	251.81	1.07	1.48
		3	1 367.61	261.937	26 437.7	1 614.26	65.882 8	14 270.1	246.65	1.06	1.60
		4	1 366.67	149.541	2 425.04	1 613.32	126.423	3 638.73	246.65	1.07	1.53
		5	1 359.17	250.06	14 965.1	1 608.17	86.776 9	7 354.83	249.00	1.07	1.34
	4 842.7	1	1 357.76	236.649	8 596.82	1 608.63	77.457 4	3 282.83	250.87	1.07	1.59
		2	1 354.01	223.02	16 247.2	1 611.45	66.914 2	9 136.71	257.44	1.06	1.94
		3	1 356.83	210.06	23 753.8	1 610.98	77.626	16 871.3	254.15	1.07	1.79
		4	1 350.26	241.093	6 400.56	1 608.63	87.976 9	6 020.61	258.37	1.07	1.49
	4 846.0	1	1 352.14	212.837	8 105.61	1 608.17	75.977 1	3 653.33	256.03	1.07	1.82
		2	1 356.83	225.054	13 583.00	1 606.76	90.528 3	6 763.54	249.93	1.07	1.44
		3	1 360.58	227.592	22 389.00	1 611.45	66.089 9	9 498.43	250.87	1.06	1.84
		4	1 353.08	227.724	24 530.6	1 606.76	72.280 8	12 677.3	253.68	1.07	1.76
	4 847.1	1	1 340.55	229.732	4 017.55	1 574.66	100.526	2 939.72	234.11	1.07	1.07
		2	1 340.08	231.867	13 968.7	1 600.47	73.5512	8 040.37	260.39	1.07	1.80
		3	1 338.67	246.881	1 751.24	1 588.74	87.211 3	874.98	250.07	1.07	1.37
		4	1 341.95	229.132	33 475.2	1 597.18	82.085 4	22 812.5	255.23	1.07	1.61
		5	1 353.68	263.466	5 508.25	1 584.99	89.307	2 329.21	231.31	1.06	1.00
		6	1 351.34	214.488	2 752.04	1 584.05	110.943	2 221.52	232.71	1.07	1.02
		7	1 343.83	213.201	4 559.91	1 591.55	78.801 2	2 345.18	247.72	1.07	1.66
4 842.95	1	1 347.69	229.10	61 595.20	1 601.14	70.15	43 127.7	253.45	3.20	1.64	
4 844.35	1	1 343.93	255.42	78 428.50	1 600.20	61.74	40 492.7	256.27	3.13	1.70	
	2	1 357.57	205.52	6 805.72	1 589.86	91.85	4 659.7	232.29	2.48	1.20	

为了确定杨税务潜山油气成藏的时间,以安探 4×井为例,利用 Basinmod 盆地软件恢复了研究区的埋藏史和热演化

化史,如图 4 所示。根据拉曼光谱测试结果显示,每个样品不同测试点存在一定差异,证明储层沥青在微观上存在非均质性,同时说明可以存在多期油气充注。测试结果 $R_o(\text{cal})$ 可以分为两个成熟度区间,1.00~1.37 和 1.44~1.94,指示存在两期油气充注。结合研究区埋藏史和热演化史,这两个成熟度区间分别对东晋组沉积期(35~25 Ma)及明化镇组和平原组沉积期(5 Ma~0),这与前人研究得到的廊固凹陷烃源岩主要生排烃期是一致的^[13-14]。

根据 Maria Mastalerz 等^[15]研究表明(图 5), $R_o\%$ 为 1.00~1.37 阶段烃源岩对应生成凝析油和湿气阶段,而 1.44~1.94 阶段以生成天然气为主,只有少量凝析油。而杨税务潜山现今油气藏类型为凝析油气藏,与储层沥青成熟度所对应的生烃阶段完全吻合,证实了该方法的准确性。

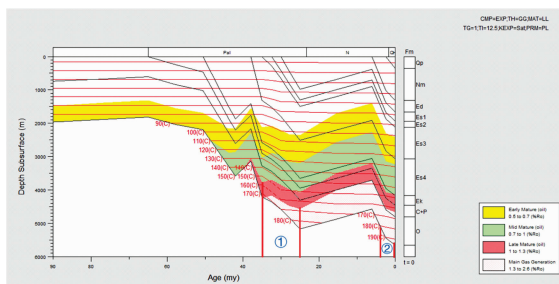


图 4 杨税务潜山安探 4×井埋藏史与油气成藏期

Fig. 4 Buried history of well Antan 4× of Yangshuiwu buried hill and stages of oil and gas accumulation

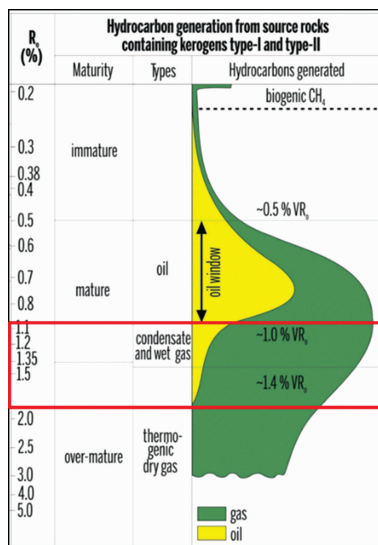


图 5 有机质演化成熟度与生成油气类型的关系图 (据 Maria Mastalerz 等, 2018)

Fig. 5 Relationship between the evolution of organic matters maturity and hydrocarbon types (After Maria Mastalerz et al. , 2018)

3 结 论

(1)拉曼光谱技术可以快速有效测定储层沥青的成熟度,采用洛伦兹分峰拟合方法对原始测试结果处理可以获取拉曼

峰有效特征参数,测试结果具有较高的准确性和稳定性。

(2)结合盆地热演化史,利用储层沥青成熟度判定杨务潜山油气成藏的时间主要为东营期和明化镇时期,该方法相对其他判定油气成藏期次的方法更加快捷有效,可以节省大量时间,是对油气成藏研究方法的重要补充。

References

- [1] Jacob H. Erdol and Kohle. Erdgas Petrochemie, 1985, 38: 364.
- [2] Jacob H. International Journal of Coal Geology, 1989, 11(1): 65.
- [3] ZHANG Min(张 敏). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1996, 41(21): 1967.
- [4] Kristal D Guckerta, David J Mossman. International Journal of Coal Geology, 2003, 53: 137.
- [5] Rogers M A, Mcalary J D, et al. AAPG Bull, 1974, 58(9): 1806.
- [6] Blanchet A, Pagel M, Walgenwitz F, et al. Org Geochem, 2003, 34(11): 1477.
- [7] Grimmer J O W, Pironon J, Teinturier S, et al. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 78-79: 367.
- [8] Volk H, Horsfield B, Mann U, et al. Org. Geochem. , 2002, 33(12): 1319.
- [9] ZHANG Nai, TIAN Zuo-ji, MAO Guang-jian, et al (张 鼐, 田作基, 毛光剑, 等). Geochimica(地球化学), 2009, 38(2): 174.
- [10] LIU De-han, XIAO Xian-ming, TIAN Hui, et al(刘德汉, 肖贤明, 田 辉, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2013, 58(13): 1228.
- [11] Wilkins R W T, Boudou R, Sherwood N, et al. International Journal of Coal Geology, 2014, 128-129: 143.
- [12] WANG Mao-lin, XIAO Xian-ming, WEI Qiang, et al(王茂林, 肖贤明, 魏 强, 等). Natural Gas Geoscience(天然气地球科学), 2015, 26(9): 1712.
- [13] ZHANG Yi-ming, TIAN Jian-zhang, YANG De-xiang, et al(张以明, 田建章, 杨德相, 等). China Petroleum Exploration(中国石油勘探), 2019, 24(3): 297.
- [14] TIAN Jian-zhang, SU Jian-jie, XIN Wei-jiang, et al(田建章, 苏建杰, 辛玮江, 等). China Petroleum Exploration(中国石油勘探), 2012, 17(6): 53.
- [15] Mastalerza M, Drobniak A, Stankiewicz A B. International Journal of Coal Geology, 2018, 195: 14.

Raman Spectroscopic Characteristics of Reservoir Bitumen and Its Constrain on Stages of Hydrocarbon Accumulation

——Take Yangshuiwu Buried Hill of Jizhong Depression as an Example

TIAN Jian-zhang¹, CHEN Yong^{2*}, HOU Feng-xiang¹, TIAN Ran¹, ZHANG Hui², WANG Yuan-jie¹, LIU Ting-yu², FENG Yan-wei², ZHONG Sheng²

1. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, China

2. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

Abstract The quick and accurate determination of the hydrocarbon accumulation time and period is of great significance to understanding the mechanism and distribution rules of this process. As a marker of the hydrocarbon accumulation, bitumen is an important factor in the analysis of hydrocarbon migration path and the exact time of its accumulation. This article was based on systematic research on the Raman spectroscopy of bitumen in the Yangshuiwu buried hill reservoir. The bitumen in this reservoir is mainly distributed in the later formed cracks, and few are filled in the pores. Bitumen almost has no fluoresce under ultraviolet light, so it can be catalogued to carbonaceous bitumen. The experimental results show that the bitumen in this area has relatively stable Raman spectrum characteristics, with obvious D-peak and G-peak that do not change from different test points in the same stratum. However, the background noises may be changed at a different point. The Raman spectrum goes up after $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$. When processing the Raman spectrum data, the background value was subtracted from the original data firstly, and then the Lorentz peak-differentiation method was used to fitting the peaks, until the fitted spectrogram curve is basically consistent with the original shape. The peak height (H) of D-peak and G-peak, the full width at half maximum (FWHM), the distance between D and G, the lowest value between D-peak and G-peak and other parameters were obtained directly from the fitted curve. Saddle index can be calculated by these parameters, and the bitumen maturity was also calculated by the formula. The results of the calculation indicate that the reservoir bitumen is heterogeneous, which means the oil is multi-sourced. The bitumen maturity parameters are mainly distributed in two areas, with $R_o = 1.00 \sim 1.37$ and $R_o = 1.44 \sim 1.94$, respectively. Combined the bitumen maturity parameters with the burial history to determine the Yangshuiwu buried hill hydrocarbon accumulation time, two periods of accumulation were confirmed, condensate and moisture gas accumulation stage of Dongying period (35~25 Ma) and natural gas charging stage of Minghuazhen-present (5 Ma~0). Results are consistent with the hydrocarbon generation history of the source rocks in the study area. This study shows that Raman spectroscopy can perform micro-analysis of bitumen in different positions in the reservoir, obtain high-precision spectral data, and then calculate the maturity of bitumen accurately. Therefore, quantitative characterization of reservoir bitumen Raman spectrum and quantitative calculation of maturity, combined with simulation of basin burial and thermal history, the exact time and period of hydrocarbon accumulation can be determined. This method is fast, accurate and inexpensive, therefore has a promising application prospect.

Keywords Raman spectroscopy; Reservoir bitumen; Hydrocarbon accumulation

(Received Nov. 20, 2019; accepted Mar. 25, 2020)

* Corresponding author