

## 基于拉曼光谱的储层沥青热演化特征及其判别

斯尚华<sup>1,2</sup>, 杨哲恒<sup>1,2</sup>, 陈友智<sup>3</sup>, 宋立军<sup>1,2</sup>, 尚晓庆<sup>1,2</sup>, 耳 闯<sup>1,2</sup>, 刘 超<sup>1,2</sup>

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. 贵州理工学院资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550003

**摘 要** 为了明确储层沥青热演化程度与激光拉曼光谱的关系, 利用拉曼光谱无损分析和流体包裹体方法, 对黔西南白层地区储层沥青拉曼光谱进行了量化描述, 首先获取了储层沥青其伴生流体包裹体均一温度, 然后获得了储层沥青拉曼光谱图, 并对比标准沥青成熟度分布图, 确定了储层沥青热演化程度及其特征。结果表明: 黔西南白层地区存在晚三叠世(230 Ma)和渐新世(30 Ma)油气藏充注事件, 成烃流体具有多期成藏的特征。这两次油气充注事件是该地区储层沥青最终来源, 沥青是石油受热变质作用形成的天然裂解产物, 沥青随着埋藏深度增加, 不断发生聚合或增碳缩合作用。与储层沥青形成相伴生的有两期盐水热流体事件, 其盐水包裹体均一温度为 93.5~96.7 和 101.2~103.7℃。黔西南白层地区储层沥青拉曼光谱 *D* 峰拉曼位移变化范围为 1 334~1 346  $\text{cm}^{-1}$ , *G* 峰拉曼位移变化范围为 1 607~1 610  $\text{cm}^{-1}$ , *G-D* 差值为 264~275  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_n/G_n$  值为 0.552~0.573, 根据沥青成熟度分布图版判断: 该储层沥青均已达过成熟演化阶段; 测试样品的 *D* 峰与 *G* 峰能量强度的比值  $R_1$  变化 0.552~0.573, *D* 峰与 *G* 峰的半峰全宽比值  $R_2$  变化为 1.688~1.945, *D* 峰与 (*D+G*) 峰积分面积之比  $R_3$  的变化为 0.68~0.72, 基于拉曼光谱分析结果计算得到区域古油藏储层流体温度为 122.78~164.31℃。黔西南白层地区储层沥青属于异地迁移型有机质, 相似激光拉曼光谱特征表明储层沥青具有相同成因, 均为先存古油藏沿该区控矿构造发生逃逸的油气物质转化的产物。最后拟定了拉曼光谱与沥青热演化关系, 为古油藏演化成储层沥青研究提供了理论依据。

**关键词** 黔西南; 储层沥青; 流体包裹体; 激光拉曼; 均一温度

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0783-05

## 引 言

储层沥青的成熟度是反演原油裂解过程的关键参数, 但是利用反射率研究沥青成熟度受样品制备、颗粒大小、光学各向异性强等因素的影响, 测试结果存在数据离散、多解性强的问题。拉曼光谱是一种散射光谱, 直接反映物质内部分子结构和晶体的振动模式信息, 基本不受上述因素的影响, 且对镜质组、煤岩、干酪根、沥青等不同类型样品的研究表明, 固体有机质拉曼谱图与热演化程度之间均表现出不同程度的相关关系<sup>[1-2]</sup>。因此, 本文尝试利用激光拉曼光谱技术对黔西南白层地区储层沥青的成熟度进行了研究, 从拉曼光谱角度探索沥青热演化程度, 促进了该地区古油藏成因机理的研究。

## 1 实验部分

研究选取黔西南白层地区灰岩晶洞内与沥青共生的方解石样品, 并磨片制作包裹体薄片 6 件, 对方解石脉中流体包裹体进行显微观察及测温, 对方解石脉中沥青进行拉曼光谱测试。样品采自贞丰县白层地区坡段组 (N25°25′10.150″, E105°42′31.268″, H909.03m) 和青岩组 (N25°23′50.837″, E105°44′2.7950″, H 578.12 m)。黔西南白层地区古油藏储集层为吴家坪组边缘相生物礁灰岩、中三叠统坡段组和青岩组边缘相生物碎屑灰岩<sup>[3-8]</sup>。

流体包裹体和拉曼光谱测试均在陕西省油气成藏地质学重点实验室完成, 主要测试仪器为激光拉曼光谱仪英国雷尼绍 Renishaw inVia, 实验条件 He-Ne 激光器波长 632.8 nm, 曝光时间 10 s, 光谱仪狭缝 10  $\mu\text{m}$ , 实验温度 20℃, 湿

收稿日期: 2021-02-17, 修订日期: 2021-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702132), 陕西省自然科学基金项目(2019JM-055)资助

作者简介: 斯尚华, 1981 年生, 西安石油大学地学院副教授 e-mail: sishanghua0724@qq.com

度 43%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流体包裹体均一温度

野外露头观察到沥青与方解石共生或后者围绕前者，显微镜下观察到方解石脉与沥青共生关系和前者切割后者，至少存在两期方解石脉，方解石双晶纹发育，荧光下沥青质不发光[图 1(a)–(d)]。流体包裹体均一温度测定选择气液比介于 4%~7%，包裹体大小 4~12  $\mu\text{m}$ 。检测到四期方解石晶体盐水包裹体，其均一温度分布于 74.2~78.6, 92.7~105.8, 120.4~131.9 及 142.8~153.4  $^{\circ}\text{C}$  (图 2)。检测到炭质沥青伴生的两期盐水包裹体，其均一温度为 93.5~96.7, 101.2~103.7  $^{\circ}\text{C}$  [图 1(e)–(f)]。

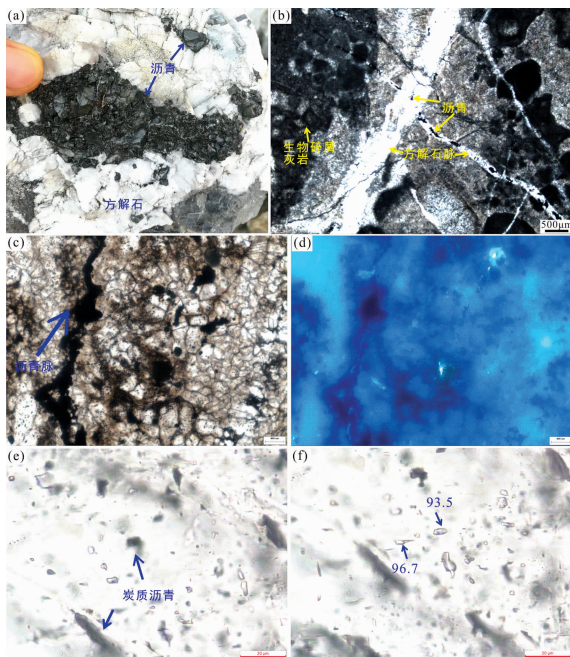


图 1 黔西南白层地区储层沥青显微照片

(a): 野外露头晶洞内方解石与沥青; (b): 显微照片沥青与方解石存在共生与切割关系; (c): 方解石与沥青共生, 见沥青脉; (d): 为(c)的荧光照片, 沥青质荧光下不发光; (e): 炭质沥青; (f): 炭质沥青及其伴生盐水包裹体均一温度

Fig. 1 Micrograph of reservoir bitumen in the Baiceng area of Southwest Guizhou

(a): Calcite and bitumen in outcrop geodes; (b): Micrograph of symbiosis and cutting relationship between bitumen and calcite; (c): Symbiosis of calcite and bitumen, containing bitumen vein; (d): It is the fluorescence photo of figure C, and bitumen does not emit light under fluorescence; (e): Carbonaceous bitumen; (f): Carbonaceous bitumen and homogenization temperature of its associated aqueous inclusion

### 2.2 沥青拉曼光谱特征

储层沥青是石油受热变质作用天然裂解的产物, 沥青随着埋藏深度增加, 不断发生聚合或增碳缩合作用<sup>[9]</sup>。储层沥

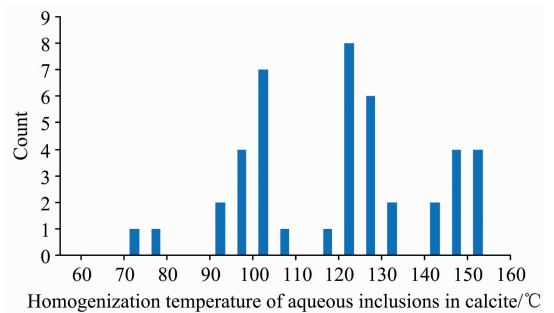


图 2 黔西南白层地区盐水包裹体均一温度直方图

Fig. 2 Homogenization temperature histogram of aqueous inclusions in the Baiceng area of Southwest Guizhou

青在拉曼光谱上常表现两个特征峰: ① 1 580~1 600  $\text{cm}^{-1}$  的“G”峰, 是芳香构型层平面上碳-碳间的振动; ② 1 350~1 380  $\text{cm}^{-1}$  的“D”峰, 与非晶质石墨无序结构和结构单元间的缺陷有关<sup>[10]</sup>。有学者对不同镜质体反射率( $R_0$ )的石墨、煤、沥青进行拉曼分析, 将所测数据作  $R_0$  和 G 峰拉曼波数与 D 峰拉曼波数差值关系图, 证明随着  $R_0$  值变大, G-D 差值、 $D_h/G_h$  比值数也增大, 一般将  $R_0$  为 0.8%, 1.3% 和 2% 分别作为低成熟、中成熟、高成熟、过成熟分界点, 将  $R_0$  的分界点分别找到对应的 G-D 差值、 $D_h/G_h$  比值数, 分别约为 220, 227.5, 237.5  $\text{cm}^{-1}$  和 0.55, 0.59, 0.66, 因此用 G-D 差值和  $D_h/G_h$  比值投点方法, 可以确定储层沥青相对应的热演化成熟度, 划出相应的低成熟、中成熟、高成熟、过成熟区域<sup>[11]</sup>。

黔西南白层地区 6 块样品中检测出储层沥青拉曼光谱 D 峰能量强度较低, 拉曼位移变化范围为 1 334~1 346  $\text{cm}^{-1}$ , G 峰能量强度较高, 拉曼位移变化范围为 1 607~1 610  $\text{cm}^{-1}$ , 表现为含炭质沥青拉曼光谱特征(图 3), G-D 差值为 264~275  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_h/G_h$  值为 0.552~0.573, 根据沥青成熟度分布图版判断: 黔西南白层地区储层沥青均已达过成熟阶段(图 4)。浸染状沥青的激光拉曼光谱具体特征参数见表 1, 测试样品的 D 峰与 G 峰能量强度的比值  $R_1$  变化 0.552~0.573, 沥青样品 D 峰与 G 峰的半峰全宽的比值  $R_2$  变化为 1.688~1.945, 而 D 峰与(D+G)峰积分面积之比  $R_3$  的变化为 0.68~0.72; 大量研究证实有机质激光拉曼光谱特征参数  $R_3$  和记录的最高温度( $T$ )之间存在很好的线性关系<sup>[12]</sup>, 因此含碳有机质的拉曼光谱特征可以作为地质温度计。本文根据 Rahl 提出的地质温度计计算公式:  $T(^{\circ}\text{C}) = 737.3 + 320.9R_1 - 1067R_3 - 80.638R_3^2$  计算黔西南白层地区储层沥青记录的最高温度, 结果为 122.78~164.31  $^{\circ}\text{C}$ 。

已有研究表明沥青等含碳有机质对区域热状态具有很强的敏感性和不可逆性<sup>[13]</sup>, 因此可以有效记录含烃流体的温度。Rahl 提出的地质温度计计算出黔西南白层地区储层沥青记录的成矿流体早阶段的温度为 122.78~164.31  $^{\circ}\text{C}$ 。本文黔西南白层地区流体包裹体测温表明, 流体包裹体均一温度可高达 142.8~153.4  $^{\circ}\text{C}$  (图 3), 这一结果与根据 Rahl 地质温度计计算的结果基本一致。上述温度区间与庄新国根据右江盆地镜质体反射率和牙形石色变指数恢复的盆地古地温

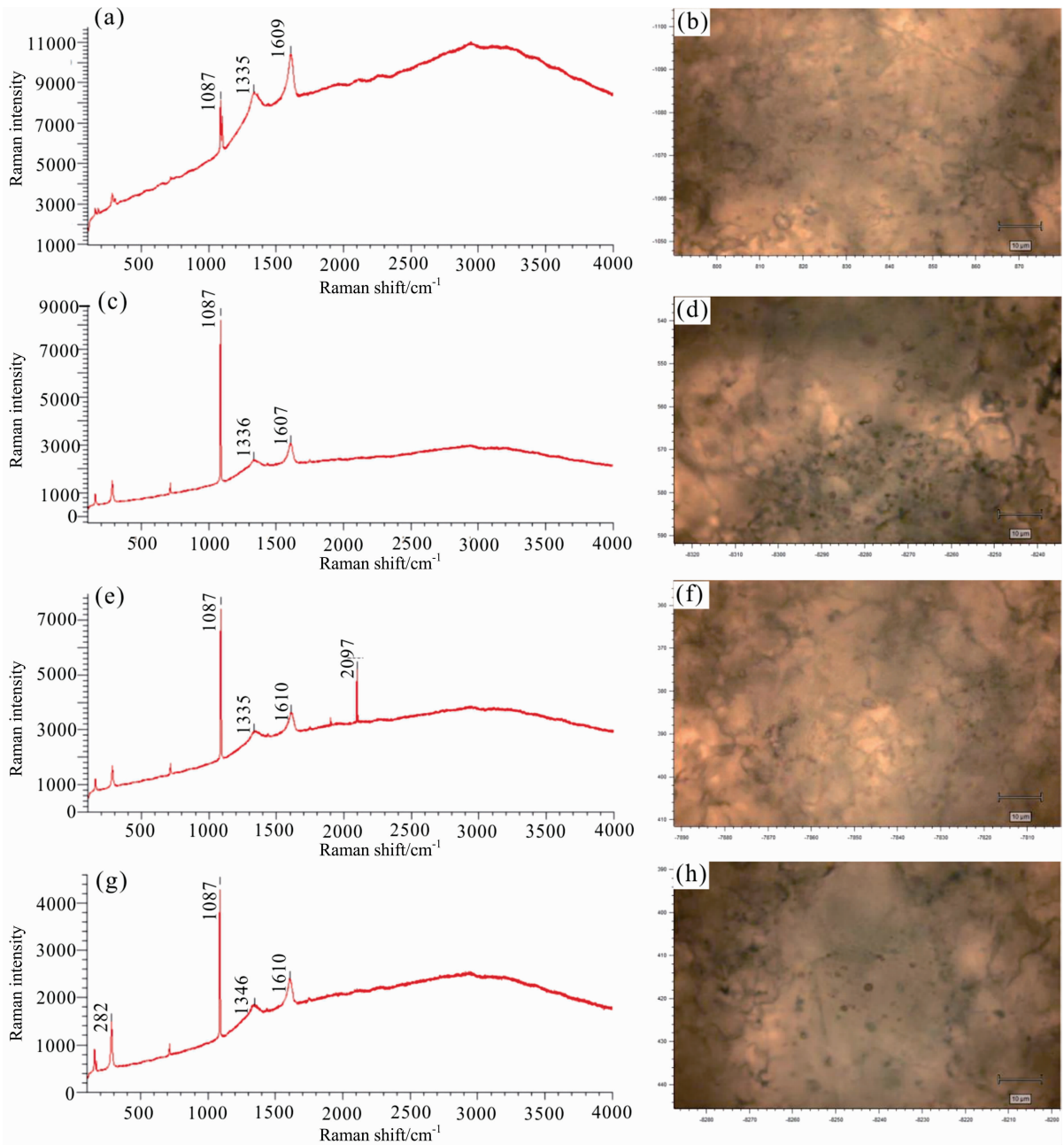


图 3 黔西南白层地区储层沥青拉曼图谱及相应的显微镜下照片

Fig. 3 Raman spectra and corresponding microscopic photos of reservoir bitumen in the Baiceng area of Southwest Guizhou

表 1 黔西南白层地区储层沥青演化程度判别表

Table 1 Discrimination table for evolution degree of reservoir bitumen in Baiceng area of Southwest Guizhou

样品编号	D 峰	G 峰	D-G 差值	$D_h/G_h$ ( $R_1$ )	半峰全宽 比值 $R_2$	D 峰与 (D+G) 峰 面积比 $R_3$	古温度 /°C	演化阶段
ZA1-1	1 334	1 609	275	0.573	1.795	0.69	158.47	过成熟
ZA1-2	1 335	1 610	275	0.564	1.945	0.71	135.07	过成熟
ZA2-1	1 346	1 610	264	0.552	1.801	0.68	164.31	过成熟
ZA2-2	1 336	1 607	271	0.557	1.814	0.72	122.78	过成熟
ZA3-1	1 335	1 609	274	0.569	1.782	0.71	136.33	过成熟
ZA3-2	1 335	1 609	274	0.571	1.688	0.69	157.99	过成熟

(160~250 °C)相比略低<sup>[14]</sup>。三种方法获得的古流体温度基本一致,这说明根据沥青激光拉曼光谱特征获得的成矿流体温度是可靠的。

采样点位于三叠纪台地边缘,与邻区晴隆有相似的地层埋藏史<sup>[15]</sup>。黔西南白层地区与储层沥青共生的盐水包裹体平均一温度为 76.4 和 98.7 °C,投点于埋藏史图(图 5),确定油气成藏时间在 230 Ma 左右(晚三叠世)和 30 Ma 左右(渐新世)。黔西南白层地区储层沥青激光拉曼光谱特征表明,储层沥青整体均已达过成熟阶段,具有相同成因,可能均为先存古油藏烃类物质沿控矿构造发生逃逸和裂解的产物,属于异地迁移型有机质,条带状含沥青方解石脉显示:方解石→沥青→方解石的充填顺序和热液脉的多次裂开与闭合[图 1(b)],同时表明成矿流体中的有机质处于油水不混溶体系的前缘,在水-岩反应过程中最先卸载沉淀。

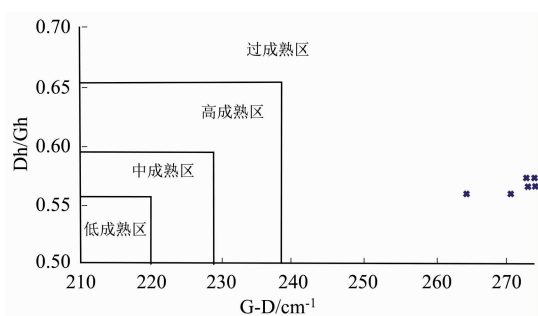


图 4 黔西南白层地区储层沥青成熟度分布图

Fig. 4 Maturity distribution map of reservoir bitumen in the Baiceng area of Southwest Guizhou

### 3 结论

(1) 流体包裹体均一温度结合埋藏史显示,黔西南白层

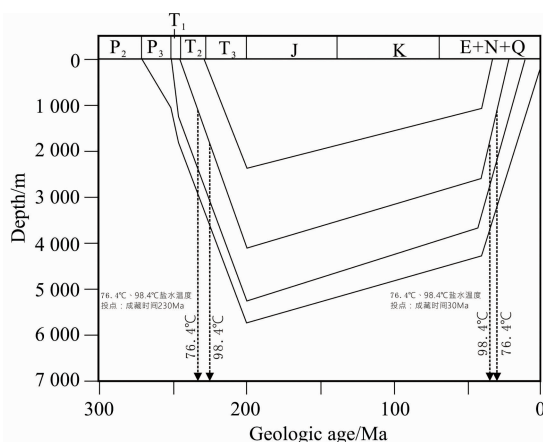


图 5 黔西南白层地区油气成藏时间确定图

Fig. 5 Determination of hydrocarbon accumulation time in the Baiceng area of Southwest Guizhou

地区存在晚三叠世(230 Ma)和渐新世(30 Ma)油气藏充注事件,成烃流体具有多期成藏的特征。

(2) 黔西南白层地区储层沥青拉曼光谱  $D$  峰拉曼位移变化范围为  $1\ 334\sim 1\ 346\ \text{cm}^{-1}$ ,  $G$  峰拉曼位移变化范围为  $1\ 607\sim 1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ ,  $G-D$  差值为  $264\sim 275\ \text{cm}^{-1}$ ,  $D_h/G_h$  值为  $0.552\sim 0.573$ ,该储层沥青均已达过成熟演化阶段;测试样品  $D$  峰与  $G$  峰能量强度的比值  $R_1$  变化范围  $0.552\sim 0.573$ ,  $D$  峰与  $(D+G)$  峰积分面积之比  $R_3$  的变化范围为  $0.68\sim 0.72$ ,基于拉曼光谱分析结果计算得到区域古油藏储层流体温度为  $122.78\sim 164.31\ ^\circ\text{C}$ 。

(3) 黔西南白层地区储层沥青属于异地迁移型有机质,相似激光拉曼光谱特征表明储层沥青具有相同成因,均为先存古油藏沿该区控矿构造发生逃逸的油气物质转化的产物。

### References

- [1] XIAO Xian-ming, ZHOU Qin, CHENG Peng, et al(肖贤明,周秦,程鹏,等). SCIENTIA SINICA Terrae(中国科学:地球科学), 2020, 50(9): 1228.
- [2] TIAN Jian-zhang, CHEN Yong, HOU Feng-xiang, et al(田建章,陈勇,侯凤香,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(1): 131.
- [3] GU Xue-xiang, ZHANG Yong-mei, WU Cheng-yun, et al(顾雪祥,章永梅,吴程赞,等). Earth Science Frontier(地球科学前沿), 2013, 20(1): 92.
- [4] QIN Qin, LONG Cheng-xiong, ZHANG Ben-jie(秦琴,龙成雄,张本杰). Natural Gas Technology and Economy(天然气技术与经济), 2016, 10(2): 13.
- [5] LUO Sha, WANG Ling-xia, SHI Fu-lun, et al(罗沙,汪凌霞,石富伦,等). Science Technology and Engineering(科学技术与工程), 2017, 17(22): 162.
- [6] ZHONG Fang-de(钟方德). Coal Geology of China(中国煤炭地质), 2018, 30(2): 39.
- [7] WANG Ke-ying, YUAN Kun, GONG Shu-hua, et al(王克营,苑坤,巩书华,等). Coal Technology(煤炭技术), 2018, 37(4): 99.
- [8] XU Qing(徐卿). Coal Geology of China(中国煤炭地质), 2017, 29(5): 20.
- [9] LI Yong, CHEN Shi-jia, YIN Xiang-dong, et al(李勇,陈世加,尹相东,等). Journal of Jilin University • Earth Science Edition(吉林大学学报•地球科学), 2020, 50(3): 732.
- [10] LIU Lu, HU Yu-zhao, ZHANG Gui-quan(刘路,胡煜昭,张桂权). Geological Review(地质论评), 2016, 62(4): 1010.
- [11] 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.
- [12] JIN Xiao-ye, LI Jian-wei, Hofstra A, et al(靳晓野,李建威, Hofstra A,等). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2016, 32(11): 3295.

- [13] Rahl J M, Anderson K M, Brandon M T, et al. Earth and Planetary Science Letters(地球与行星科学通讯), 2005, 240(2): 339.
- [14] ZHUANG Xin-guo(庄新国). Mineral Deposits(矿床地质), 1995, 14(1): 82.
- [15] 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.

## Thermal Evolution Characteristics and Discrimination of Reservoir Bitumen Based on Raman Spectroscopy

SI Shang-hua<sup>1,2</sup>, YANG Zhe-heng<sup>1,2</sup>, CHEN You-zhi<sup>3</sup>, SONG Li-jun<sup>1,2</sup>, SHANG Xiao-qing<sup>1,2</sup>, ER Chuang<sup>1,2</sup>, LIU Chao<sup>1,2</sup>

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. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China

**Abstract** To determine the relationship between the thermal evolution degrees and Raman spectra of reservoir bitumens, bitumen from the reservoir in the Baiceng area of Southwest Guizhou Province was quantitatively analyzed using non-destructive Raman spectroscopy and fluid inclusion. Firstly, the homogenization temperature of fluid inclusions associated with the reservoir bitumen was obtained. The Raman spectrum of the bitumen was then obtained and compared with the maturity distribution standard for bitumen to determine the homogenization temperature, thermal evolution degree, and characteristics of the bitumen in the study. The results indicate that hydrocarbon reservoir charging events occurred in the Baiceng area of Southwest Guizhou in the Late Triassic (230 Ma) and Oligocene (30 Ma) and that the hydrocarbon-forming fluid had the characteristics of multi-stage hydrocarbon accumulation, these two oil and gas charging events are the ultimate source of reservoir bitumen in this area. Bitumen is the natural cracking product formed by the thermal metamorphism of oil. With the increase of burial depth, bitumen is continuously polymerized or carbonized. The formation of reservoir bitumen is accompanied by two stages of aqueous thermal fluid events, and the homogenization temperatures of aqueous inclusions are 93.5~96.7 and 101.2~103.7 °C. The results show that the Raman shift range of *D* peak is 1 334~1 346 cm<sup>-1</sup>, the Raman shift range of *G* peak is 1 607~1 610 cm<sup>-1</sup>, the difference *G-D* is 264~275 cm<sup>-1</sup>, and the *D<sub>n</sub>/G<sub>n</sub>* value is 0.552~0.573. According to the bitumen maturity distribution chart, the bitumen in the reservoir has reached the over-mature stage. The energy intensity ratio of *D* peak to *G* peak (*R*<sub>1</sub>) is 0.573, the full width at a half ratio of *D* peak to *G* peak (*R*<sub>2</sub>) is 1.688~1.945, and the ratio of *D* peak to the (*D+G*) integral peak area (*R*<sub>3</sub>) is 0.68~0.72. The Raman spectrum analysis indicates that the fluid temperature of the regional paleo reservoir is 122.78~164.31 °C. The reservoir bitumen in the Baiceng area of Southwest Guizhou is derived from allochthonous migration-type organic matter. The similarities in laser Raman spectrum characteristics indicate that the reservoir bitumen samples have the same origin. They are products of the transformation of oil and gas materials that escaped from the preexisting paleo reservoir along the ore-controlling structure in the study area. Finally, the relationship between the Raman spectrum and thermal evolution of bitumen is determined, providing a theoretical basis for studying the evolution of ancient reservoir oil into reservoir bitumen.

**Keywords** Southwest Guizhou; Reservoir bitumen; Fluid inclusions; Laser Raman; Homogenization temperature

(Received Feb. 17, 2021; accepted Jun. 17, 2021)