

油包裹体荧光颜色及其成熟度关系

赵艳军¹, 陈红汉^{1,2}

1. 中国地质大学资源学院石油系, 湖北武汉 430074

2. 湖北省油气勘探开发理论与技术重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 近年来有机包裹体在石油地质领域中的广泛应用, 为油气勘探与评价注入了新的活力. 有机包裹体特别是油包裹体的荧光颜色是鉴定有机包裹体和指示油气成熟度的有效手段. 本文在论述有机包裹体荧光机理的基础上, 依据不同盆地样品的实验观测结果, 从油包裹体荧光的强度、波长、颜色以及有机包裹体同期的盐水包裹体的均一温度等关系进行分析, 证明可以运用油包裹体荧光颜色和平均均一温度等综合指示油气的成熟度.

关键词: 油包裹体; 荧光颜色; 同期盐水包裹体; 成熟度.

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2008)01-0091-06

收稿日期: 2007-04-10

The Relationship between Fluorescence Colors of Oil Inclusions and Their Maturities

ZHAO Yan-jun¹, CHEN Hong-han^{1,2}

1. Department of Petroleum Geology, Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Key Laboratory of Theory and Technology of Petroleum Exploration and Development in Hubei Province, Wuhan 430074, China

Abstract: In recent years, organic inclusion technique has been extensively applied to petroleum exploration. The fluorescence is also a good measurement in identifying oil inclusions and an effective indicator of its maturity, except for some oil inclusions of lower homogenization temperature with white-blue fluorescence color which have been possibly caused by heating decomposition after trapping. In this study, many samples from two basins have been measured to obtain the fluorescence colors and the differences between homogenization temperatures of the coeval aqueous inclusion and oil inclusion, which proves that there is a positive relationship between the fluorescence colors and the averaged homogenization temperature of oil inclusions, and can be reliably used to indicate the hydrocarbon maturity in spite of the fact that some researchers think that it is dangerous to apply visual description of fluorescence colors to determine maturity of hydrocarbon.

Key words: oil inclusions; fluorescence colors; the coeval aqueous inclusions; maturity.

0 前言

有机包裹体是指捕获于成岩矿物和裂纹中, 主要由液态烃(如油)、气态烃(如甲烷)或固体(如沥青)等有机质组成的包裹体. 有机包裹体在透射光下的颜色可以是无色、黄色、褐色或灰色和黑色, 紫外光下发荧光或不发荧光, 大小从几个微米到几百微

米不等, 多为几个微米到十几微米.

有机包裹体的荧光特征反映了有机质的成分特征及其热演化程度(柳少波和顾家裕, 1997; 李荣西等, 1998; 张义杰, 2003; 卢焕章等, 2004). 液态烃主要由饱和烃和芳香烃组成, 荧光的产生主要取决于液态烃中的芳烃共轭 π 键体系和 $C=O$ 官能团, 所以液态烃荧光特性与芳烃组成和结构相关, 而与饱和烃无关. 传统的实验观察结果认为, 液态烃的荧光

基金项目: 国家重点自然科学基金项目(No. 40238060); 国家面上自然科学基金项目(No. 40372068); 中国地质大学研究生学术探索与创新基金(No. CUGYJS0702).

作者简介: 赵艳军(1982—), 男, 硕士, 主要从事沉积盆地含烃流体地质方向研究. E-mail: zhaoyan jun266@163.com

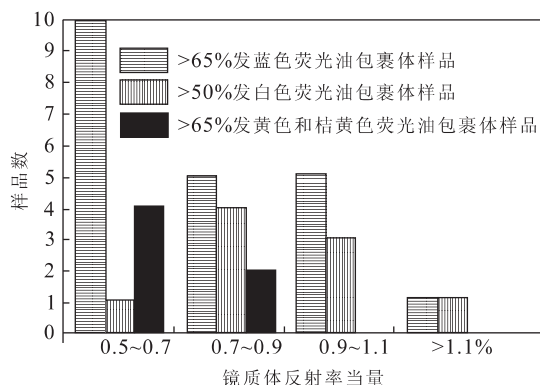


图1 澳大利亚某地区含不同荧光油包裹体样品数与热成熟度(镜质体反射率)关系图(据 George *et al.*, 2001 有修改)

Fig. 1 Histogram showing the thermal maturity derived from molecular thermal maturity parameters for samples containing fluid inclusion oils with different fluorescence colour populations in Australian

颜色可反映有机质演化程度,即随着有机质从低成熟向高成熟演化,其荧光颜色由火红色→黄色→橙色→蓝色→蓝白色(蓝移)(余孝颖和施继锡,1996; Stasiuk and Snowdon, 1997; Munz, 2001; 邹海峰等, 2002; 刘文斌等, 2003; 李纯泉等, 2004; Przyjal-gowski *et al.*, 2005; 郝雪峰等, 2006); Goldstein *et al.* (1994) 也认为随着油质由重变轻,油包裹体的荧光颜色由褐色→桔黄色→浅黄色→蓝色→蓝白色。

近年来不少学者对油包裹体的荧光颜色与其所代表的烃类成熟度关系提出了质疑。George *et al.* (2001) 根据澳大利亚油田采集的 36 个砂岩样品包裹体生标参数分析结果,认为应用油包裹体颜色判断烃流体成熟度是不可靠的,理由是: >65% 蓝白色和 >50% 白色荧光油包裹体样品对应的生标参数指示其成熟度分布区间从低到高都有(图 1)。这与“发蓝白色荧光有机包裹体应对应于高成熟度烃类”的传统的认识是相矛盾的。

然而, Oxtoby (2002) 从显微荧光观察仪器、观察方法和统计方法等多方面对 George *et al.* (2001) 的认识给予了反驳。他指出 George *et al.* (2001) 未能对“>65% 蓝白色和 >50% 白色荧光油包裹体样品成熟度分布区间”做出很好的解释,并坚持认为“蓝色荧光的油包裹体反映高成熟烃,黄色荧光反映低成熟度烃”的传统认识是正确的。而 George *et al.* (2002) 对 Oxtoby (2002) 质疑的回复中只是强调了他们的实验是客观的 (George *et al.*, 2002)。

孙玉梅 (2004) 也对 George *et al.* (2001) 的结论

也提出了质疑^①,认为成熟度低的油比成熟度高的油含有更高浓度的高分子生标化合物,即使样品中蓝色荧光的油包裹体所占比例很高,但在提取物中生标化合物的浓度往往不高;再者,一些重油或沥青因轻组分散失不发荧光,但它们含有高分子生标化合物,这类包裹体根据荧光颜色在仪器自动统计比例时并未计入。因此,用群体包裹体生标化合物方法来说明单个包裹体的成熟度差别是不恰当的。

尽管生标化合物指标可用于研究烃源岩和石油的成熟度,但对于中—高成熟度的石油 ($R_o \geq 0.9\% \sim 1.0\%$ 或 1.3%),生物标志化合物成熟度指标,因趋于热平衡而已失效 (Peters and Moldowan, 1993)。

本文将根据采集的准噶尔盆地 50 块和济阳坳陷东营凹陷沙河街组 186 块砂岩流体包裹体样品制成的双面抛光薄片,在紫外激发光波长 330 ~ 380 nm 和配备 Lucia 微束 ($\leq 2 \mu\text{m}$) 荧光光谱分析仪、Linkam THMS G600 冷/热台 + 100 倍 8 mm 长焦工作物镜的 E400Nikon 双通道荧光显微镜下,观察油包裹体荧光颜色,测量其微束荧光光谱,并测定油包裹体均一温度 (Th_{oil}) 和与油包裹体同期的盐水包裹体均一温度 (Th_{aq})。旨在以 Th_{aq} 作为衡量油包裹体成熟度高低的参考标准,以 $\Delta Th = (Th_{aq} - Th_{oil})$ 与 Th_{aq} 的关系来探讨油包裹体荧光颜色变化的控制因素,从而论证在什么样的条件下能够运用油包裹体荧光颜色来指示其成熟度。

1 油包裹体荧光特征与同期盐水包裹体的对应关系

准噶尔盆地准东地区不同荧光颜色的油包裹体均一温度统计分布表明,发浅黄色荧光油包裹体的均一温度低于 100°C ,而发蓝白色荧光油包裹体均一温度介于 $30 \sim 165^\circ\text{C}$ (图 2a)。显然,这些油包裹体的蓝白色荧光与均一温度之间没有很好的相关性。同时,与油包裹体同期的盐水包裹体均一温度统计分布显示同样的结果:蓝白色荧光油包裹体的同期盐水包裹体均一温度分布于 $80 \sim 170^\circ\text{C}$ 之间,而黄色荧光油包裹体同期盐水包裹体均一温度分布于 $75 \sim 125^\circ\text{C}$ 之间 (图 2b); 这与图 1 中所观察到的结

① 孙玉梅, 2004. 对石油包裹体荧光颜色与烃流体热演化程度关系的认识. 第十四届全国流体包裹体及地质流体学术研讨会论文集. 河北廊坊.

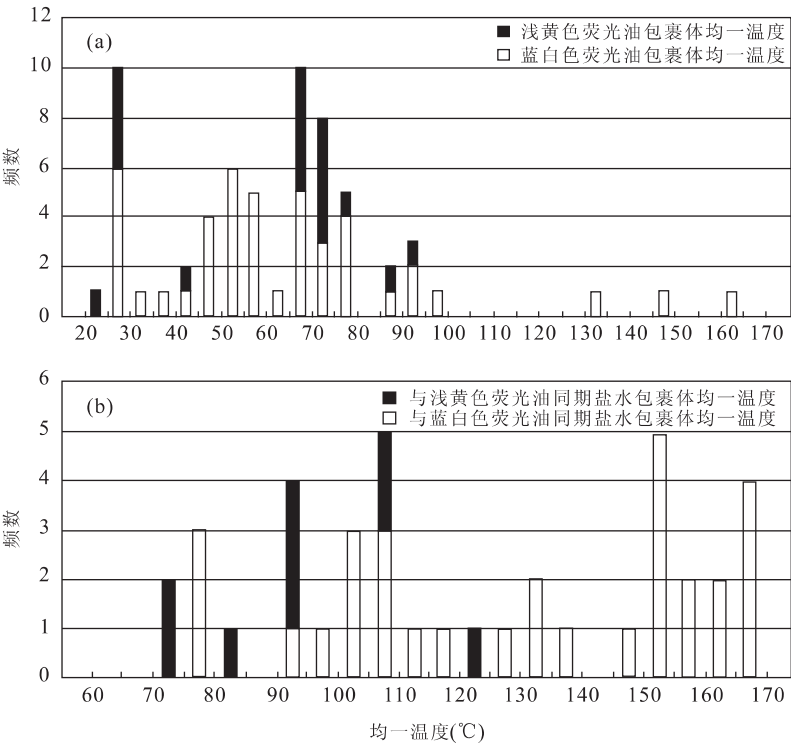


图 2 准噶尔盆地准东地区不同荧光颜色油包裹体(a)和与其同期的盐水包裹体(b)均一温度对比图

Fig. 2 Histogram showing the homogenization temperature of oil fluid inclusions with different fluorescence colors (a) and the coeval aqueous fluid inclusions with oil fluid inclusions (b) in the east of Junggar basin

台 49 井 J₁bb、T₂k 层位;B82 井 J₁s、J₂t;B101 井 J₁s 层位;台 58 井 P₃w₁ 层位;北 88 井 P₃w₂ 层位

果(>40%黄色或桔黄色荧光油包裹体样品在高成熟度区没有分布)是相似的。

从理论上讲,与油包裹体同期的盐水包裹体均一温度更能代表油包裹体捕获温度。上述样品观测结果表明,尽管发黄色荧光油包裹体的同期盐水包裹体均一温度一般低于 125℃,发蓝白色荧光油包裹体的同期盐水包裹体均一温度多数出现在 125~170℃之间,但在同期盐水包裹体均一温度 80~125℃区间内同时出现发黄色和蓝白色两种荧光的油包裹体。这说明“蓝白色荧光油包裹体指示高成熟度”的认识的确存在问题:简单运用油包裹体均一温度和荧光颜色来确定成熟度是不可靠的。

再以东营凹陷为例。186 块砂岩样品的油包裹体荧光颜色与均一温度统计分布表明,发黄色荧光油包裹体的均一温度介于 60~135℃,而发蓝白色荧光油包裹体均一温度介于 70~145℃(图 3a)。蓝白色荧光与油包裹体均一温度之间同样没有很好的相关性。同时,与油包裹体同期的盐水包裹体均一温度统计分布显示出,蓝白色荧光油包裹体的同期盐水包裹体均一温度分布于 90~175℃之间,而黄色

荧光油包裹体同期盐水包裹体均一温度分布于 90~155℃之间(图 3b);在盐水包裹体均一温度 90~155℃区间内即有发黄色荧光油包裹体、又有发蓝白色荧光油包裹体。这与准噶尔盆地样品所观察到的结果是相似的。

当然,不可否认的是,准噶尔盆地准东地区发黄色荧光油包裹体平均均一温度(57.6℃)小于发蓝白色荧光油包裹体平均均一温度(89.2℃);而发黄色荧光油包裹体同期盐水包裹体平均均一温度(98.1℃)也小于发蓝白色荧光油包裹体同期盐水包裹体平均均一温度(128.7℃)。东营凹陷发黄色荧光油包裹体平均均一温度(100.5℃)也小于发蓝白色荧光油包裹体平均均一温度(106.8℃);发黄色荧光油包裹体同期盐水包裹体平均均一温度(117.1℃)小于发蓝白色荧光油包裹体同期盐水包裹体平均均一温度(120.9℃)。

上述两个地区的油包裹体荧光颜色观察与显微测温结果表明,总体上发蓝白色荧光油包裹体均一温度和同期盐水均一温度都要高于发黄色荧光油包裹体及其同期盐水包裹体的均一温度,但为什么会

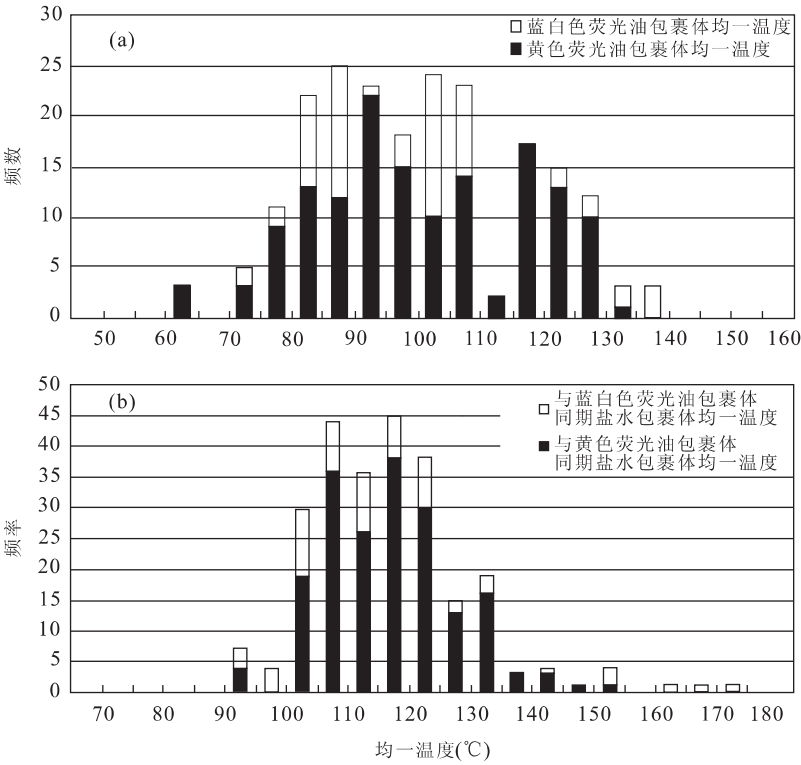


图 3 东营凹陷不同荧光颜色油包裹体(a)和与其同期的盐水包裹体(b)均一温度对比图

Fig. 3 Histogram showing the homogenization temperature of oil fluid inclusions with different fluorescence colors (a) and the coeval aqueous fluid inclusions with the oil fluid inclusions (b) in Dongying depression

牛 103 井;牛 105 井;牛 106 井;史 11 井;史 130 井;坨 741 井;营 67 井;营 11-48 井

在同期盐水包裹体均一温度相对较低的区间(准噶尔盆地:80~125℃;东营凹陷:90~155℃)会出现蓝白色荧光油包裹体呢?其实,这是一个涉及到能否运用发蓝白色荧光油包裹体指示其高成熟度的关键问题.为此,笔者引入一个新的参数 ΔTh (同期盐水包裹体的均一温度与油包裹体均一温度的差值).

均一捕获条件下由于油包裹体与同期盐水包裹体等容线的不同,气液两相油包裹体和含溶解轻烃气液两相盐水包裹体的均一温度一般均低于同期的盐水包裹体均一温度. Goldstein(2001)认为烃类包裹体在捕获后会发​​生化学变化,从而导致其均一温度的改变;盐水包裹体在捕获后的变化相对小一些. Munz *et al.* (1999)和 Munz(2001)认为, ΔTh 是油包裹体中天然气欠饱和程度的重要指标. 油包裹体含气饱和度越高,均一温度将越接近共存盐水包裹体的均一温度,即 ΔTh 越接近于零. Okubo(2005)研究认为, ΔTh 的出现并不仅仅是因为烃类包裹体与同期盐水包裹体等容线的不同,早期捕获的油包裹体随着温度的增高(或埋深的增加),在其封闭体系内部也会发生热裂解作用,从而导致烃类包裹体的均一温度降低,而 ΔTh

也就随之增大,并认为油包裹体发生这种热裂解的临界温度可能为 120℃左右.

准噶尔盆地准东地区 $\Delta Th \sim Th_{aq}$ (同期盐水包裹体均一温度)关系呈一“V”字型(图 4a). Th_{aq} 在 80℃左右时, ΔTh 可达 40~45℃;在 80~132℃, ΔTh 随着 Th_{aq} 增大而减小;而在 132~175℃, ΔTh 随着 Th_{aq} 增大而增大; Th_{aq} 在 132℃左右时 ΔTh 达到最小.

东营凹陷 $\Delta Th \sim Th_{aq}$ 关系与之相似(图 4b),所不同的是 ΔTh 在 123℃左右最小而不是 132℃.

按照同样的方法获得准东地区和东营凹陷样品的油包裹体均一温度(Th_{oil})~ ΔTh 的“V”字型关系,显示 ΔTh 在 Th_{oil} 为 120℃左右处出现拐点(图 5).

由此,笔者发现了 ΔTh 在 $Th_{oil} = 120℃$ 或 $Th_{aq} = 123 \sim 132℃$ 存在拐点. 但导致这种变化的原因可能是多方面的. 如果仅考虑含气饱和度因素,那么,在“拐点”之上的油包裹体可能解释为:因油向上运移过程中轻组分不断丢失而造成含气饱和度下降,但解释不了“拐点”之下 ΔTh 增大的现象. 若考虑油包裹体捕获因继续深埋而受热裂解情况,会导

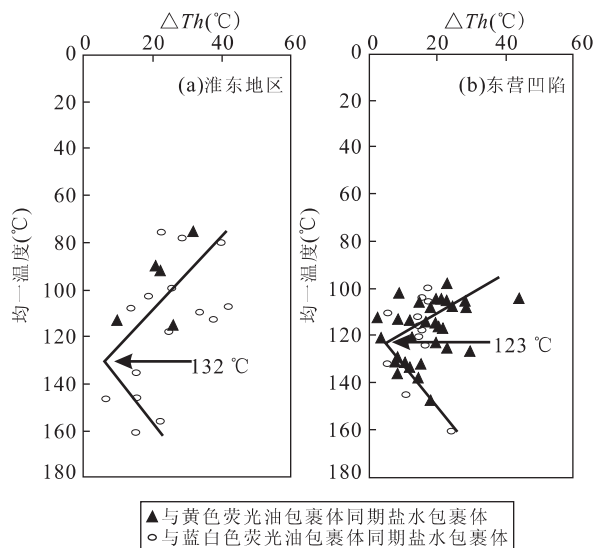


图 4 与油包裹体同期盐水包裹体的均一温度 (Th_{aq}) 与 ΔTh 关系对比图

Fig. 4 The plot of homogenization temperature of the coeval aqueous inclusion vs. ΔTh

ΔTh 表示同期盐水包裹体均一温度与油包裹体均一温度之差值

致油包裹体内部轻烃组分增加、内压增大和荧光“蓝移”等 3 种结果,轻烃组分相包络线“负偏”和等容线的变化,会造成 ΔTh 增大;“拐点”之上发蓝白色荧光油包裹体和“拐点”之下一直到发黄色荧光油包裹体最高均一温度范围内的、发蓝白色荧光油包裹体肯定是捕获后遭受裂解作用的结果。

由此可见,部分早期捕获较低成熟度的、发黄色(或红色)荧光油包裹体,在后期深埋过程中会因经历更高温度而可能发生热裂解作用,从而使得其荧光颜色变为蓝白色;发生这种变化的条件可由“拐点”来标定。如此,会造成简单地运用油包裹体荧光颜色来分期,尤其是利用发蓝白色荧光油包裹体指示高成熟度的方法,存在严重问题。这种问题的本质并不是在于荧光颜色与成熟度的对应关系,而在于捕获后发生热裂解的油包裹体成熟度并不能代表其捕获时期的油成熟度。保持发黄色荧光油包裹体似乎还不存在这个问题。

一个可以排除这种变化的方法是:(1)不能用群油包裹体荧光颜色的统计方法 (George *et al.*, 2001) 指示其成熟度;(2)运用上述方法确定出发生热裂解作用的 ΔTh “拐点”;(3)确定发黄色荧光油包裹体和同期盐水包裹体最高均一温度 (Th_{max});(4)剔除小于 Th_{max} 所有发蓝白色荧光油包裹体,剩下发蓝白色荧光才是真正代表高成熟度的油包裹

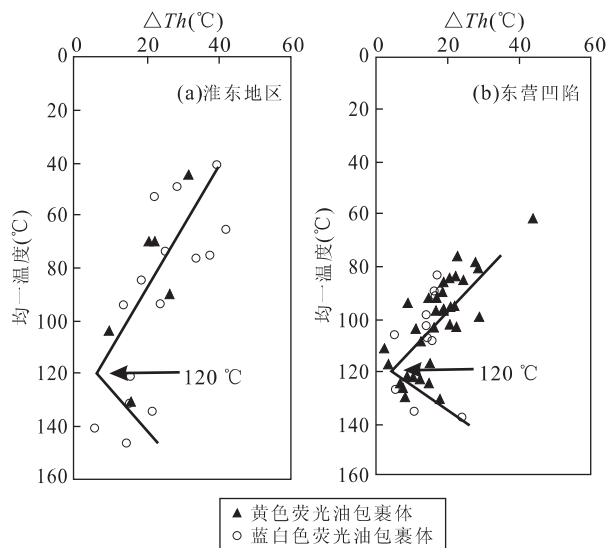


图 5 油包裹体均一温度 (Th_{oil}) 与 ΔTh 关系对比图

Fig. 5 The plot of homogenization temperature of oil coeval aqueous inclusion vs. ΔTh

ΔTh 表示同期盐水包裹体均一温度与油包裹体均一温度之差值

体。需要说明的是,对于发生捕获后热裂解的油包裹体,需要利用红外光谱、激光拉曼等方法对其成分进行进一步研究;同时要研究为什么有些油包裹体捕获后并没有发生热裂解作用。

2 结论

(1)通过对准噶尔盆地和东营凹陷油包裹体均一温度、与油包裹体同期盐水包裹体的均一温度以及同期盐水包裹体均一温度与油包裹体均一温度差值的分析,证实了部分油包裹体捕获后的确发生了热裂解作用,且发生在 Th_{oil} 为 120 °C 的拐点处。

(2)传统的荧光颜色与成熟度的对应关系仍然成立,但在运用油包裹体荧光颜色分期和确定油成熟度时,需要通过剔除的方法,消除捕获后发生热裂解的油包裹体。有机包裹体微束荧光光谱主峰值 (λ_{max}) 与荧光颜色具有较好的对应关系,这表明有机包裹体荧光颜色能够反映烃类成熟度性质。

(3)利用油包裹体荧光颜色定性判断烃成熟度是一种较为快速和可靠的手段。但油包裹体捕获后的变化对其荧光特性和油包裹体均一温度的影响是不容忽视的,需要利用红外光谱、激光拉曼等手段对其成分变化做进一步的研究,使得该手段为油气充注机理研究提供更为可靠的证据。

References

- George, S. C., Ruble, T. E., Dutkiewicz, A., et al., 2001. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 16: 451—473.
- George, S. C., Ruble, T. E., Dutkiewicz, A., et al., 2002. Reply to comment by Oxtoby on “Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours”. *Applied Geochemistry*, 17: 1375—1378.
- Goldstein, R. H., Reynolds, T. J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course*, 31: 69—85.
- Hao, X. F., Chen, H. H., Gao, Q. L., et al., 2006. Micro-charging processes of hydrocarbon in the Niuzhuang lentoid sandy reservoirs, Dongying depression. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(2): 182—190 (in Chinese with English abstract).
- Li, C. Q., Chen, H. H., Chen, H. L., 2004. Organic inclusions in the Ordovician reservoir in Tahe oil field. *Natural Gas Industry*, 24(10): 24—26 (in Chinese with English abstract).
- Li, R. X., Jin, K. L., Liao, Y. S., 1998. Analysis of organic inclusions using micro-FTIR and fluorescence microscopy and its significance. *Geochemica*, 27(3): 244—245 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S. B., Gu, J. Y., 1997. Analytical methods of fluid inclusions and applications to the study of oil and gas. *Petroleum Exploration and Development*, 24(3): 29—33 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. B., Yao, S. P., Hu, W. X., et al., 2003. Application and research approaches of fluid inclusions. *Xinjiang Petroleum Geology*, 24(3): 264—267 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H. Z., Fan, H. R., Ni, P., et al., 2004. Fluid inclusions. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Munz, I. A., 2001. Petroleum inclusions in sedimentary basins; Systematics, analytical methods and applications. *Lithos*, 55: 195—212.
- Munz, I. A., Johansen, H., Holm, K., et al., 1999. The petroleum characteristics and filling history of the Frøya field and the rind discovery, Norwegian north sea. *Marine and Petroleum Geology*, 16: 633—651.
- Okubo, S., 2005. Effects of thermal cracking of hydrocarbons on the homogenization temperature of fluid inclusions from the Niigata oil and gas fields, Japan. *Applied Geochemistry*, 20: 255—260.
- Oxtoby, N. H., 2002. Comments on: Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 17: 1371—1374.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1993. The biomarker guide, interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, Prentice Hall, New Jersey.
- Przyjalowski, M. A., Ryder, A. G., Feely, M., 2005. Analysis of hydrocarbon-bearing fluid inclusions (HCFI) using time-resolved fluorescence spectroscopy. *Optical Sensing and Spectroscopy*, 5826: 173—184.
- Stasiuk, L. D., Snowdon, L. R., 1997. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusion; Crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Applied Geochemistry*, 12: 229—241.
- Yu, X. Y., Shi, J. X., 1996. Ultraviolet and fluorescence analyses and their application in the study of organic inclusions. *Infrared*, 16(2): 212—217 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. J., 2003. The proof of fluid geochemistry for the controlling of fault on oil in Junggar basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 24(2): 100—106 (in Chinese with English abstract).
- Zou, H. F., Xu, X. C., Gao, F. H., 2002. Micro-fluorescence analysis and oil-gas migration, accumulation of Dagang exploration area. *World Geology*, 21(3): 247—248 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郝雪峰, 陈红汉, 高秋丽, 等, 2006. 东营凹陷牛庄砂岩透镜体油气藏微观充注机理. 地球科学——中国地质大学学报, 31(2): 182—190.
- 李纯泉, 陈红汉, 陈汉林, 2004. 塔河油田奥陶系有机包裹体的油气指示意义. 天然气工业, 24(10): 24—26.
- 李荣西, 金奎励, 廖永胜, 1998. 有机包裹体显微傅立叶红外光谱和荧光光谱测定及其意义. 地球化学, 27(3): 244—245.
- 柳少波, 顾家裕, 1997. 流体包裹体成分研究方法及其在油气研究中的应用. 石油勘探与开发, 24(3): 29—33.
- 刘文斌, 姚素平, 胡文鑫, 等, 2003. 流体包裹体的研究方法及应用. 新疆石油地质, 24(3): 264—267.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等, 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社.
- 余孝颖, 施继锡, 1996. 红外、紫外及荧光分析在有机包裹体研究中的应用. 矿物学报, 16(2): 212—217.
- 张义杰, 2003. 准噶尔盆地断裂控油的流体地球化学证据. 新疆石油地质, 24(2): 100—106.
- 邹海峰, 徐学纯, 高福红, 2002. 大港探区前第三系显微荧光分析及油气运聚特征研究. 世界地质, 21(3): 247—248.