中国科学: 地球科学 2016 年 第 46 卷 第 12 期: 1626 ~ 1632
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

应用原油和石油包裹体荧光寿命研究石油包裹体的成因演化和对应地面原油的密度

刘德汉[①*], 肖贤明[①], 程鹏[①], 孙永革[②], 田辉[①], 彭平安[①]

① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
② 浙江大学地球科学学院, 杭州 130058
* E-mail: liudh@gig.ac.cn

收稿日期: 2016-03-25; 接受日期: 2016-09-07; 网络版发表日期: 2016-10-24
国家自然科学基金项目(批准号: 41321002, 41402116)资助

摘要 应用与时间相关的单光子计数法的(TCSPC)荧光寿命图像显微镜(FLIM), 测定了塔中隆起地区密度在0.9521~0.7606g/cm^{3}的原油和多种类型的石油包裹体的荧光寿命. 实验结果表明: 原油密度与的平均荧光寿命的相关性较好, 其线性回归方程为Y=−0.0319X+0.9411, 可用来计算各类石油包裹体荧光寿命对应于本区地面原油的密度. 塔里木盆地塔中1井储层中存在三种类型的石油包裹体, 其中A类棕黄色荧光的石油包裹体的平均荧光寿命为2.144~2.764ns, 约相当于本区地面原油密度为0.852~0.873g/cm^3, 属于早期捕获的成熟油包裹体; B类浅黄白色荧光的石油包裹体的平均荧光寿命为4.209~4.919ns, 约相当于本区地面原油密度为0.784~0.812g/cm^3, 属于第2期捕获成熟度较高的轻质油包裹体; C类浅蓝绿色荧光的石油包裹体的平均荧光寿命为5.063~6.168 ns, 约相当于本区地面原油密度为0.743~0.779g/cm^3, 属于第3期捕获成熟度很高的轻质油包裹体.

关键词 石油包裹体, 荧光寿命, 塔里木盆地, 原油密度, 原油充注期次

1 引言

流体包裹体是封存于矿物岩石中的原始流体, 记录了地质演化历史中流体组成性质和捕获温度、捕获压力等很多地质信息(卢焕章等, 2004; 刘斌, 1988; 刘德汉, 1995; 刘德汉等2006, 2007). 地层中烃类包裹体的产出不仅提供了油气活动的重要证据, 而且石油包裹体荧光光谱等是研究是油气形成期次和和热演化程度的重要依据(刘德汉等, 2009, 2010). Liu等(2003)研究了塔里木盆地奥陶系地层中石油包裹体的荧光颜色, 均一温度, 捕获温度, 捕获压力, 以及原油的充注期次与热演化程度. 但以往根据石油包裹体荧光颜色和荧光光谱判别原油和石油包裹体的热演化的精度不很高, 而原油和石油包裹体的荧光寿命是进一步反映样品中发光集团吸收能量后, 基态电子被激发到第一单线激发态, 再由激发态返回基态的纳秒级时间. 样品的荧光寿命不仅与发光物质的分子结构有关, 而且与所处的微环境有关, 能提供一系列定量数据, 是石

中文引用格式: 刘德汉, 肖贤明, 程鹏, 孙永革, 田辉, 彭平安. 2016. 应用原油和石油包裹体荧光寿命研究石油包裹体的成因演化和对应地面原油的密度. 中国科学: 地球科学, 46: 1626–1632, doi: 10.1360/N072016-00094
英文引用格式: Liu D H, Xiao X M, Cheng P, Sun Y G, Tian H, Peng P A. 2016. Study of genetic evolution of oil inclusion and density of surface oil by measurement of fluorescence lifetime of crude oil and oil inclusion. Science China Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-016-5094-8

© 2016 《中国科学》杂志社

油地质地球化学研究中的新领域. Blamey等(2009)主要用频域法(Frequency-Domain Method)比较系统地测定了North Atantic Basin, Porcupin Basin, Kangerlussuaq Basin多种石油包裹体的荧光寿命的分布特征, 并用以探讨油气的形成期次和变化历史; Owens等(2008) 分别用频域法(FD)和与单光子计数相关(TCSPC)的两种荧光寿命测定技术与3种数据处理方法, 对比研究了原油的平均荧光寿命与原油"API"值和原油极性组成的关系. 主要实验结果表明: 原油API值越小的重质油中极性组成含量越高其原油平均荧光寿命越短, 反之API值越大的轻质油的平均荧光寿命越长, 原油API值与荧光寿命有一定线性关系(Owens等, 2008; Ryder等, 2002). 此外, 一些大的石油公司为原油工业的评价与储运工作需要, 分别建立了不同地区原油平均荧光寿命的数据库 (未发表资料). 但文献中不同盆地和不同时代的石油包裹体的平均荧光寿命的差别较大, 也难以看出石油包裹体与捕获原油密度的关系. 我国塔里木盆地油气资源比较丰富, 油藏类型多, 油气成因演化的历史比较复杂. 特别是塔中隆起地区是古生界以来存在油气多期运移聚集的现象, 地层中油气产出信息十分丰富, 碳酸盐储层中往往存在多种荧光类型的石油包裹体 (Liu 等, 2003). 但是, 由于石油包裹体的密度不能直接测定, 本文试用新技术方法, 在相同的实验条件下精确测定塔中地区各种地面原油和各类石油包裹体的荧光寿命, 将数据进行对比研究, 为有效预测各类石油包裹体捕获原油成熟度和石油包裹体荧光寿命对应地面原油的密度范围提供依据, 这对于探讨石油包体的成因演化和深部油气勘探评价都有重要意义.

2 研究样品与地质背景

塔里木盆地是一个油气资源丰富的多旋回复合盆地, 论文中的研究样品主要分布于塔里木盆地中央古隆起带, 它形成于海西运动早期, 并受海西晚期和喜马拉雅山的构造运动改造. 古隆起背斜轴部为奥陶系, 两翼为志留系, 泥盆系, 在不整合面以上为构造比较平缓的石炭系-白垩系地层覆盖. 古隆起面积约11×10^4 km^2, 北界西段与阿瓦提凹陷相邻, 东段与满加尔凹陷相邻, 南界西段与麦盖提斜坡相接, 东段与唐古孜巴斯凹陷相连. 呈东西向展布的塔中古隆起带是地质历史中油气运移聚集的主要指向区, 地层中已发现多种类型的原油和石油包裹体(贾承造等, 1992; 张宗命, 1992; Liu 等, 2003). 本文荧光寿命研究的原油样品主要选取了表1中8个钻孔中产出的原油密度在0.9521~0.7606g/cm^{3}的重质油, 中质油, 轻质油-凝析油样, 进行系统测定.

石油包裹体研究样品主要产于塔中隆起地区, 奥陶系不整合面附近含缝合线构造的奥陶系碳酸岩储层. 由于地层不整合面和碳酸盐岩压溶缝合线构造是油、气、水运移的重要通道, 在成岩演化中各种流体包裹体都十分发育, 地质历史中油气运移聚集的很多信息都可能保存在不同时期形成的矿物流体包裹体中, 是石油地质中研究油气生成, 运移-聚集的重要层段. 特别是在位于古背斜轴部的塔中1井, 在奥陶系不整合面附近含缝合线构造的碳酸盐储层中发现3种荧光性质不同的石油包裹体共生现象, 为本文在相同实验条件下测定样品中各种石油包裹体的荧光寿命特征, 为研究油气成因演化和推测各类石油包裹体对应对面原油的密度范围提供了有利条件.

在图1a1中见大量棕色荧光的石油包裹体主要分布在碳酸盐自生矿物中, 为早期生成的原生包裹体; 图1a2为高放大倍数下见含有小气泡的棕色荧光的石油包裹体的产出现象; 在图1b1中见发浅黄色荧光的石油包裹体成环带状分布, 表明属于碳酸盐矿物中的次生包裹体; 图1b2为高放大倍数下的石油包裹体照片, 石油包裹体中也见有小气泡分布. 图1c1和1c2分别为发浅蓝绿色荧光的石油包裹体在不同放大倍数下的显微照片, 也是主要分布在碳酸盐矿物中的次生包裹体. 由于显微照片的亮度大, 包裹体中包含气泡不明显. 在图1d和1e中为含大量石油包裹体的显微荧光照片, 大致反映了塔中1井碳酸盐岩缝合线附近的

表 1 塔中地区荧光寿命测定的原油样品

钻孔号	原油样品号	原油密度 (g/cm^3)	原油类型
TZ-122	CB-037	0.9521	重质油
TZ-69	CB-053	0.9349	重质油
TZ-161	CB-104	0.8774	中质油
TZ-168	CB-096	0.8575	中质油
TZ-122	CB-033	0.8522	中质油
TZ-242	CB-260	0.8065	轻质油
TZ-261	CB-204	0.7899	轻质油
TZ-244	CB-102	0.7606	凝析油

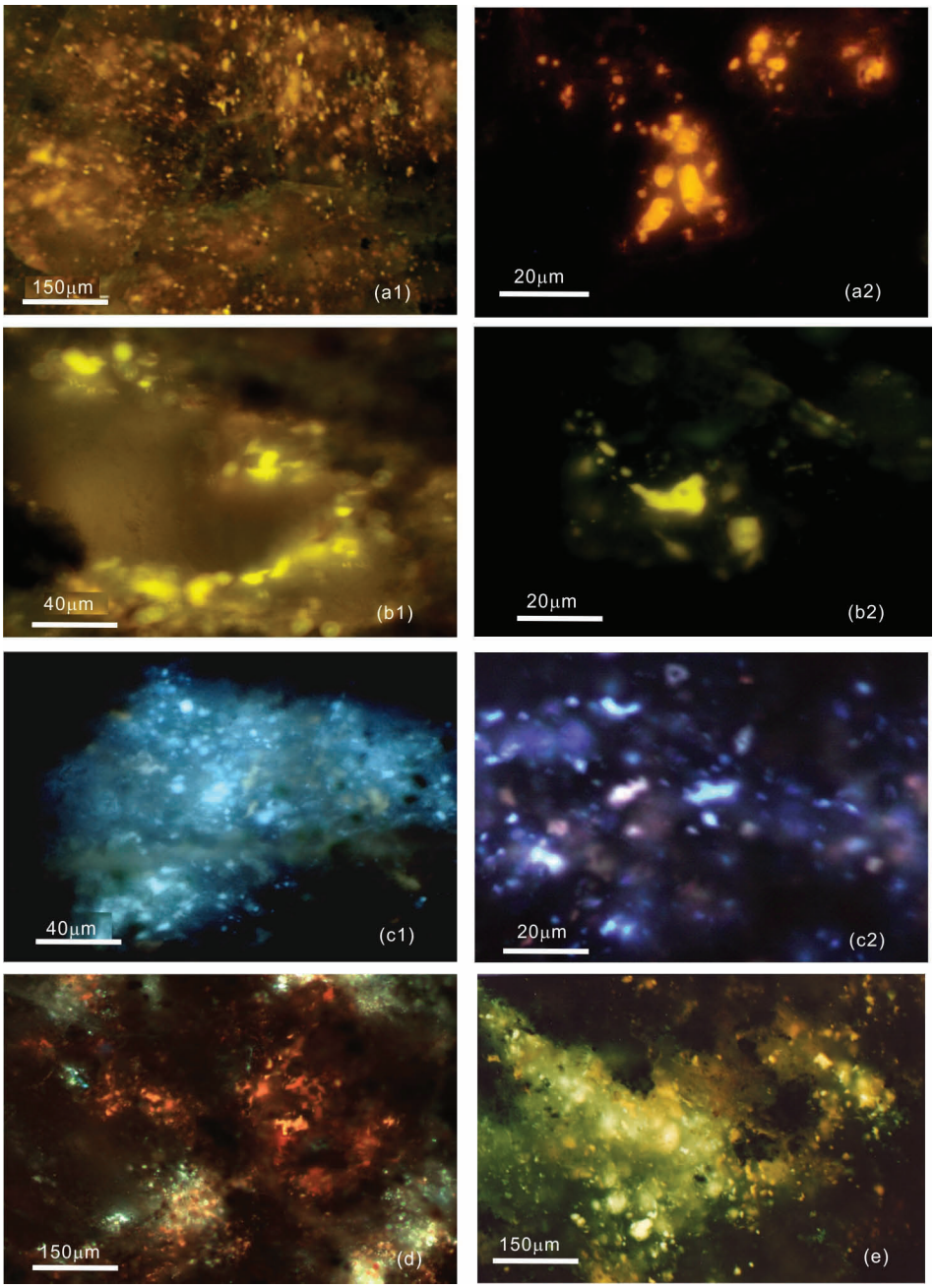

图 1　塔中1井奥陶系碳酸盐岩缝合线附近产出的多种荧光颜色的石油包裹体特征

(a1)和(a2)为A类发棕色荧光的石油包裹体; (b1)和(b2)为B类浅黄色荧光石油包裹体; (c1)和(c2)为C类浅蓝绿色荧光的石油包裹体; (d)和(e)为样品中含多种荧光颜色的石油包裹体的共生现象

储层中富含多种荧光颜色的石油包裹体密集分布的基本特征.

3　实验方法和技术条件

为了使原油样品与石油包裹体荧光寿命测定的实验条件基本相似, 直接将原油样封存于载玻片与盖玻片间进行荧光寿命测定. 石油包裹体的荧光寿命测定可以应用磨制的矿物包裹体光薄片或光片. 实验中在荧光寿命图像显微镜下选定粒径 >3~5μm的不同荧光类型的单个石油包裹体进行精细测定. 荧光寿命测

定的显微镜放大倍数, 可根据包裹体的实际大小, 选用50~100倍的显微物镜.

目前用于样品荧光寿命的测定技术方法, 主要有以下三种: 第一种是利用相调制技术的频域法 (Phase Modulation Method, FD), 第二种是与时间相关的单光子计数法(TCSPC), 第三种是PTI公司发展的脉冲频闪技术法 (Stroboscopic). 其中以TCSPC法应用较广, 灵敏度也较高 (房喻等, 2001). 本文原油和石油包裹体的荧光寿命测定均采用与时间相关的单光子计数法(TCSPC). 使用仪器为HORIBA DeltaMyc荧光寿命显微图像系统, 仪器用已知荧光寿命的标样“三氯化铕” ($EuCL_3$, Europium Chloride) 进行仪器校正. 据文献资料, 原油的荧光寿命不仅与原油的组成性质有关, 而且与荧光寿命测定中使用的激发波长有关 (Ryder 等, 2002; Owens 等, 2008; Blamey 等, 2009). 因此, 为了用荧光寿命测定数据探讨石油包裹体的密度, 原油和石油包裹体的荧光寿命测定条件都采用单一的激发波长, 在相同的实验条件进行荧光寿命测定与数据处理, 其结果有利于对比应用. 样品测定的主要实验条件如下: 激发光源波长377nm, 发射滤光片波长400nm, 测量针孔200μm, 样品的实际测量大小与显微镜的放大倍数有关, 在高倍显微镜下的测量粒径为3~5μm, 在显微荧光寿命测量中, 用5级可变衰减滤光片将激光强度调整到检测信号 <2.00, 再用仪器专业软件“Data Station”进行样品的荧光寿命衰减曲线的 “decay” 和光源的 “prompt” 测定. 测量结果用仪器“DAS6”软件对荧光寿命衰减曲线进行多参数的拟合计算, 使曲线拟合系数近于“1”, 分别得到样品荧光衰减曲线中的T_1、T_2、T_3等若干荧光寿命数据以及它们所占的百分比率B_1、B_2、B_3, 最终得到样品测点综合计算的平均荧光寿命数据如表2.

4　结果与讨论

塔中地区分别选取了表1中原油密度由0.9521~0.7606g/cm ^{3}的一系列样品进行荧光寿命测定和多种

表 2　塔中1井3类石油包裹体的荧光寿命测定的主要数据[a)]

类型	T_1 (ns)	B_1 (%)	T_2 (ns)	B_2 (%)	T_3 (ns)	B_3 (%)	平均荧光寿命 (ns)	对应地面原油的密度 (g/cm^3)	荧光颜色	形成期次
A类1	1.493	84	6.013	16			2.144	0.873	棕黄色	第1期
A类2	1.447	82	6.473	18			2.743	0.854	棕黄色	第1期
A类3	1.490	85	6.418	15			2.235	0.869	棕黄色	第1期
A类4	1.536	84	6.651	16			2.339	0.865	棕黄色	第1期
A类5	1.585	84	6.499	16			2.764	0.852	棕黄色	第1期
A类6	1.487	86	6.482	14			2.210	0.871	棕黄色	第1期
B类1	3.351	82	11.874	18			4.919	0.784	浅黄色	第2期
B类2	3.347	83	12.971	17			4.910	0.784	浅黄色	第2期
B类3	2.773	84	10.406	16			4.209	0.812	浅黄色	第2期
B类4	3.033	81	11.900	19			4.739	0.790	浅黄色	第2期
B类5	3.239	84	12.158	16			4.649	0.793	浅黄色	第2期
B类6	3.181	85	12.210	15			4.517	0.797	浅黄色	第2期
B类7	2.930	83	12.058	17			4.490	0.798	浅黄色	第2期
C类1	6.886	36	2.221	58	21.993	6	5.063	0.779	蓝绿色	第3期
C类2	6.725	43	1.959	50	21.662	6	5.273	0.773	蓝绿色	第3期
C类3	7.450	45	2.392	48	22.523	8	6.168	0.744	蓝绿色	第3期
C类4	6.856	39	2.026	55	23.223	6	5.106	0.778	蓝绿色	第3期
C类5	6.056	44	1.900	49	21.117	7	5.090	0.779	蓝绿色	第3期
C类6	6.479	42	1.964	52	21.960	6	5.158	0.776	蓝绿色	第3期

a) T_1、T_2和T_3样品荧光衰减曲线上的各段时间; B_1、B_2和B_3分别为T_1、T_2和T_3在样品荧光衰减曲线上所占的比例

参数的拟合计算, 将得到的原油平均荧光寿命数据与原油已知密度数据进行回归分析的主要结果见图2. 实验结果说明, 原油密度与平均荧光寿命的相关性较好, 其线性回归方程为 "Y=−0.0319X+0.9411", 方程中Y值为原油的密度, X值为原油的平均荧光寿命. 图2反映了低成熟度的原油沥青质和极性组分高、密度大, 原油的平均荧光寿命短; 高成熟度的轻质油沥青质和极性组分低, 饱和烃含量高、密度小, 原油的平均荧光寿命长. 例如, 在图2中, 密度为0.9521g/cm^{3}的低成熟原油的平均荧光寿命为0.8339ns,密度为0.8522g/cm^{3}的原油的平均荧光寿命为1.773ns, 密度在0.789~0.761g/cm^{3}的轻质油-凝析油的平均荧光寿命为5.292~5.993ns. 因此, 以上回归方程可以用于推算本区不同荧光寿命的石油包裹体对应于地面原油的密度.

塔中1井(ZT-1)奥陶系碳酸盐岩缝合线附近的储层样品中, 产出A、B、C三类石油包裹体的荧光寿命测定的主要结果见表2; 实验测定中A、B、C三类石油包裹体的荧光寿命衰减曲线形态的代表见图3a~c.

表2中汇总了观测样品中三类石油包裹体荧光寿命测定样品的主要结果. A类棕黄色荧光的6个石油包裹体荧光寿命测定数据的分布范围, T_1=1.506ns (1.447~1.587 ns), T_2=6.423ns (6.013~6.499ns), 综合计算的A类石油包裹体的平均荧光寿命为2.315ns (2.210~2.765); B类浅黄色的7个石油包裹体的荧光寿命测定数据的分布范围T_1=3.148ns (2.773~3.351ns), T_2=11.939ns (10.406~12.971ns), 综合计算的B类石油包裹体的平均荧光寿命为4.5413ns (4.029~4.991ns); C类蓝绿色的6个石油包裹体的荧光寿命测定数据的分布范围T_1=6.742ns (6.056~7.450ns), T_2=2.026ns (1.900~2.592ns), T_3=22.079ns (21.117~23.223ns), 综合计算的C类石油包裹体的平均荧光寿命为5.199ns (4.956~6.168ns).

图3为三类石油包裹体的荧光寿命的衰减曲线形态和拟合计算的荧光寿命的代表图. 其中, A类棕黄色荧光的石油包裹体由于沥青质和极性组分高对荧光分子的吸收强, 荧光衰减曲线比较陡, 一般只需选用程序中两个参数(T_1和T_2)进行拟合计算, 其平均荧光寿命较短(2.315ns); 而C类浅蓝绿色荧光的石油包裹体由于沥青质和极性组分低, 对荧光子的吸收弱, 荧光衰减曲线形态比较缓, 往往需用程序中三个参数(T_1、T_2、T_3)进行拟合计算, 其平均荧光寿命较长(5.199 ns).

石油包裹体的荧光寿命与原油的成熟度和密度有关系, 但石油包裹体和地下原油的密度都很难直接测定, 因此本文试用图2中原油平均荧光寿命与密度的线性回归方程, 分别推算了三类石油包裹体对应于地面原油的密度数据(表2). 其中, A类棕黄色荧光的

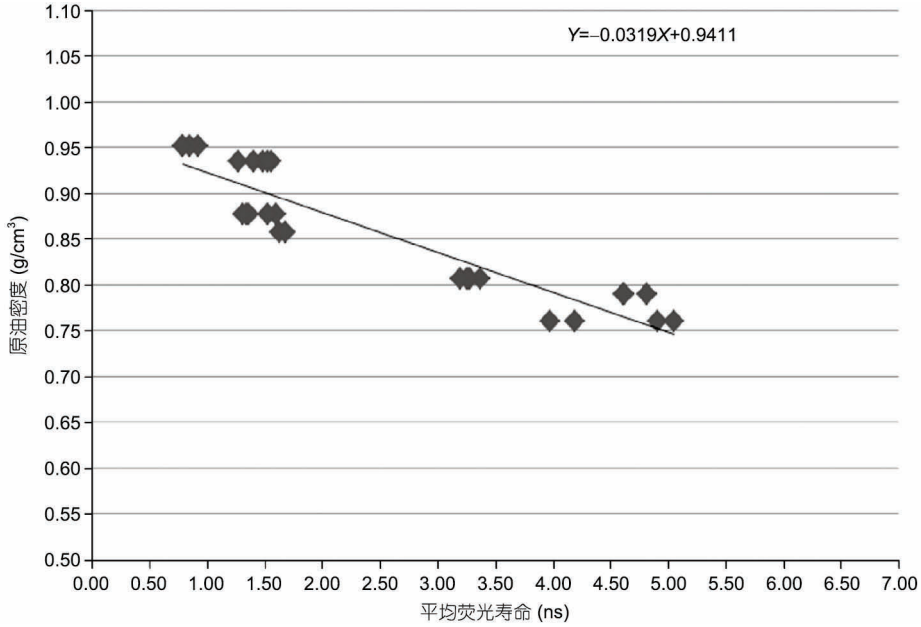

图 2　原油平均荧光寿命与原油密度的关系图

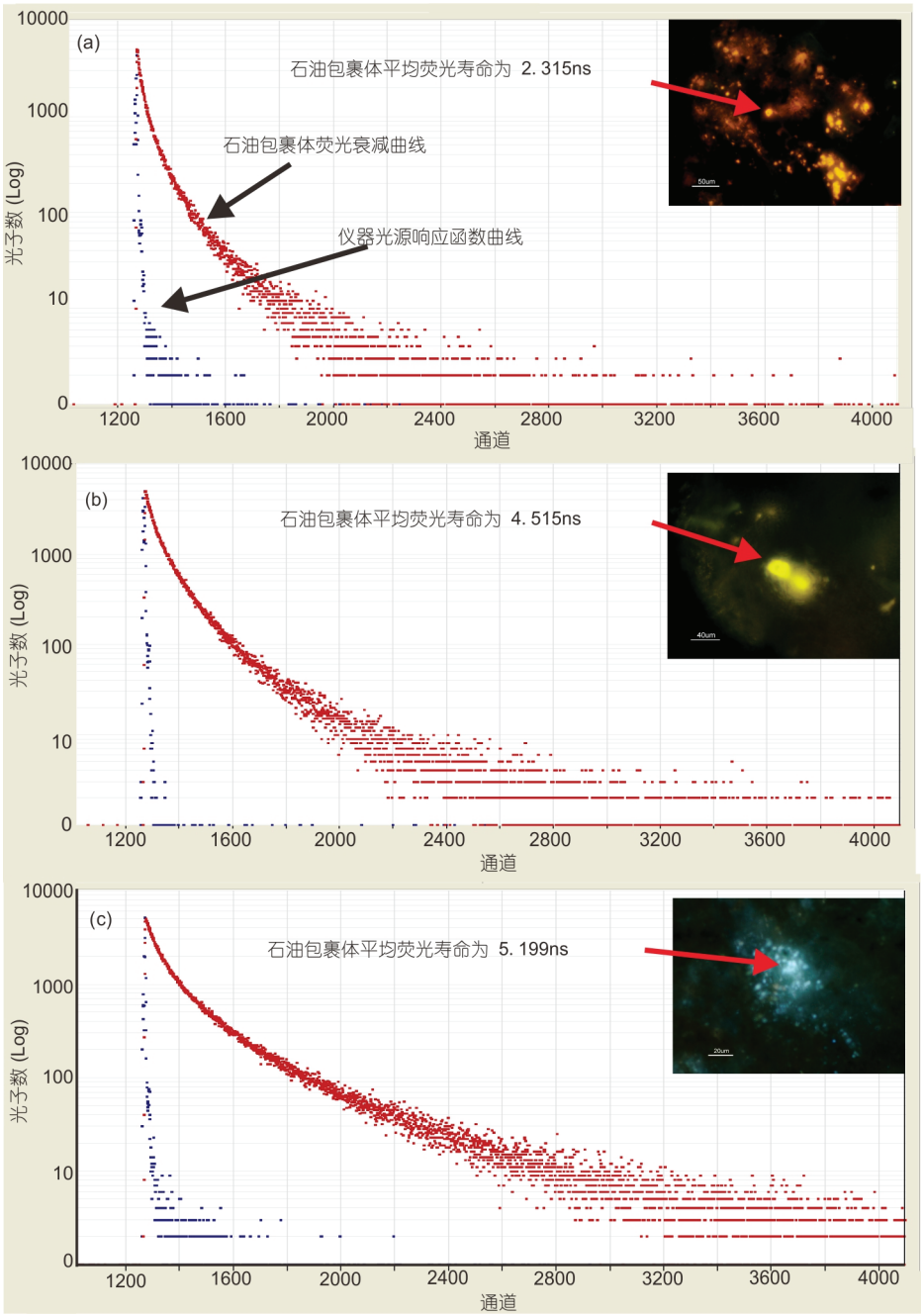

图 3　样品中A、B、C三类石油包裹体荧光寿命衰减曲线形态图

(a) 代表A类棕黄色荧光的石油包裹体的荧光衰减曲线计算的平均荧光寿命为2.315ns; (b) 代表B类浅黄色 荧光的石油包裹体的荧光衰减曲线计算的平均荧光寿命为4.515ns; (c) 代表C 类浅蓝绿色荧光的石油包裹体的荧光衰减曲线计算的平均荧光寿命为5.199ns.红色信号为石油包裹 体的荧光衰减曲线, 蓝色信号为仪器对激光光源的响应函数曲线

石油包裹体的荧光寿命数据对应地面原油的密度范围在0.852~0.873g/cm^{3}左右, 属于方解石自生矿物中捕获的早期成熟油包裹体; B类浅黄色荧光的石油包裹体的荧光寿命数据对应地面原油的密度范围在0.784~0.812g/cm^{3}左右, 主要是方解石的加大边中捕获的第2期成熟度较高的轻质油包裹体; C类浅蓝绿色荧

光的石油包裹体荧光寿命数据对应地面原油的密度范围在0.744~0.779g/cm^{3}左右, 主要为碳酸岩裂隙愈合带中捕获的第3期成熟度很高的轻质油包裹体.

5 结论

塔中地区各类原油平均荧光寿命测定结果与原油密度的线性关系较好, 密度大的重质油的荧光寿命短, 密度小的轻质油的荧光寿命长, 其线性回归方程为Y=−0.0319X+0.9411. 塔中1井A类棕黄色荧光的石油包裹体平均荧光寿命为2.144~2.764ns对应地面原油的密度为0.852~0.873g/cm^3, 属于第1期捕获成熟油包裹体; B类浅黄色的石油包裹体的平均荧光寿命为4.029~4.919ns对应地面原油的密度为0.784~0.812g/cm^3, 属于第2期捕获成熟度较高的轻质油包裹体; C类浅蓝绿色的石油包裹体平均荧光寿命为5.063~6.168ns对应地面原油的密度为0.743~0.779g/cm^3, 属于第3期捕获成熟度很高的轻质油包裹体.

致谢 廖泽文研究员提供塔中地区原油样品和地质背景资料, 审稿专家提出修改意见, 在此一并致谢.

参考文献

卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社. 23−46

刘斌. 1998. 利用流体包裹体及其主矿物共生平衡热力学方程计算形成温度和压力. 中国科学: 地球科学, 28: 303−310

刘德汉. 1995.包裹体研究——盆地流体追踪的有力工具. 地学前缘, 2: 149−154

刘德汉, 肖贤明, 熊永强, 耿安松, 田辉, 彭平安, 申家贵, 王云鹏. 2006. 四川东部飞仙关组鲕滩气藏储层含自然硫不混溶包裹体及硫化氢成因研究. 中国科学 D辑: 地球科学, 36: 520−532

刘德汉, 卢焕章, 肖贤明. 2007. 油气包裹体及其在石油勘探开发中的应用. 广州: 广东科技出版社. 109−211

刘德汉, 肖贤明, 田辉, 杨春, 胡安平, 宋之光. 2009. 应用储集层流体包裹体和沥青特征判别天然气的成因. 石油勘探与开发, 36: 375−382

刘德汉, 戴金星, 肖贤明, 田辉, 杨春, 胡安平, 米敬奎, 宋之光. 2010. 普光气田中高密度甲烷包裹体的发现及形成的温度和压力条件. 科学通报, 55: 359−366

房喻, 王辉. 2001.荧光寿命测定的现代方法与应用. 化学通报, 10: 631−636

贾承造, 姚慧君, 魏国齐, 李良辰. 1992.塔里木盆地板块构造演化和主要构造单元地质构造特征 (塔里木盆地油气勘探论文集). 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社. 207−225

张宗命. 1992.初论塔里木盆地中央隆起带地层系统与构造演化 (塔里木盆地油气勘探论文集). 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社. 83−102

Blamey N J F, Conliffe J, Parnell J, Ryder A G, Feely M. 2009. Application of fluorescence lifetime measurements on single petroleum-bearing fluid inclusions to demonstrate multicharge history in petroleum reservoirs. Geofluids, 9: 330–337

Liu D H, Xiao X M, Mi J K, Li X Q, Shen J K, Song Z G, Peng P A. 2003. Determination of trapping pressure and temperature of petroleum inclusions using PVT simulation software—A case study of Lower Ordovician carbonates from the Lunnan Low Uplift, Tarim Basin. Mar Pet Geol, 20: 29–43

Owens P, Ryder A G, Blamey N J F. 2008. Frequency domain fluorescence lifetime study of crude petroleum oil. J Fluorescence. 18: 997–1006

Ryder A G. 2002. Quantitative analysis of crude oils by fluorescence lifetime and steady state measurements using 380-nm excitation. Appl Spectrosc, 56: 107–116