

石油包裹体 SRXRF 微量元素分析与 油气运移相关性研究*

陈传仁^{1,4,1)} 黄宇营² 李敬功³ 何伟² 魏爱红¹
邬群辉¹ 邬春学¹ 李葵发¹

1 (长江大学 荆州 434023)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

3 (中原油田分公司 濮阳 457001)

4 (西南石油学院博士后流动站 成都 610500)

摘要 储层岩中油气包裹体的存在是油气运移的证据, 其中微量元素分布是包裹体形成时捕获的油气的特征, 油井中不同层位包裹体微量元素的分布特征反映了油气运移演化的过程, 油气包裹体微量元素分析, 可作为追踪油气运移路径的方法和手段之一. 对取自中原油田、长庆油田和塔里木盆地等油区近 50 多个油气包裹体作了微量元素分析, 得到了微量元素和油气运移的一些相关性结果.

关键词 同步辐射 X 射线荧光分析 单个流体包裹体 微量元素 油气运移

1 引言

广泛分布于油气盆地和某些金属矿床中的流体包裹体, 保存了古地质流体的原始组成. 对流体包裹体的成分分析, 可为成矿流体的来源性质、成矿机理和矿床成因提供有价值的物理化学信息^[1]. 与油气有直接关系的含有烃类的流体包裹体, 是烃类生成、演化、运移、聚集的直接标志^[2, 3]. 对这类包裹体的研究, 在油气勘探领域有很大的发展潜力和应用前景, 并已成为研究油气运移的重要方法和手段之一^[4].

为了研究流体包裹体, 人们发展和形成了各种分析方法. 随着微区微量分析技术的发展, 人们对流体包裹体的研究, 也由测温进入到流体包裹体的微量化学成分, 特别是微量元素的定量分析, 由破坏性的群体分析方法进入到对单个流体包裹体的无损分析. 近年来, 对单个流体包裹体的测试分析技术及其应用于追踪油气运移、指导找油等方面的研究, 受到了多方面研究者的关注^[5-9], 并进行了有益的探索.

在国际上, 随着高强度同步辐射的出现, 用同步辐射 X 射线荧光 (SRXRF) 微探针对单个流体包裹体

作无损成分分析, 近几年取得较快进展. 同步辐射光源具有亮度高、通量大、频谱宽且连续可调、发散角小、偏振性好等优异特性, 既适宜作 $\mu\text{g/g}$ 量级的微量元素分析, 又适于进行 μm 量级的微区分析, 是对单个流体包裹体作微区微量无损分析的有力工具. 20 世纪 80 年代末以来, 陆续有用同步辐射 X 射线荧光微探针对矿物中单个流体包裹体的成分进行分析测试实验方法研究的报道^[10-16], 其探针聚焦光斑一般为 10—25 μm , 最小达到 2.5—5 μm , 分析的元素从 Na 到 REE.

1999 年, 我们首次在 RSRF 上使用 20 μm (V) \times 10 μm (H) 微束, 用 SRXRF 分析技术对石英矿物中的单个流体包裹体进行了扫描观测, 并有选择地对有机包裹体的成分作了定性分析^[17]. 随后又实现了半定量分析^[18], 并对分析结果在石油地质中的应用进行了初步研究^[19].

本文介绍基于实验设备的改进和完善, 对取自中原油田、长庆油田和塔里木盆地等油区 50 多个流体包裹体的微量元素进行了测试分析, 并研究了其微量元素分布与油气运移的相关性.

* 国家自然科学基金(40472080)和油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学)资助

1) E-mail: ccren@yangtzeu.edu.cn

2 实验方法

2.1 样品

将岩芯样品切片, 经研磨做成 $100\mu\text{m}$ 的薄片(用胶粘附于载玻片上), 用配有长焦距的物镜的偏光显微镜探索尺寸合适的流体包裹体, 再用荧光显微镜从中鉴别出含烃的油气包裹体(一般发黄色荧光)并做标记. 用显微镜可测出待测包裹体的尺寸和深度. 对选出的流体包裹体的形状及所处的背景描绘下来, 以便在测试时容易定位. 将薄片粘附在幻灯框架上, 制成供实验测试的样片, 样片上标定的流体包裹体为测试分析对象. 另外可用数码相机在显微镜目镜处将聚焦好的流体包裹体拍摄下来, 与已作描绘的图示相对照, 便于上机实验时搜索. 图1、图2为制样时所拍摄的包裹体的照片.

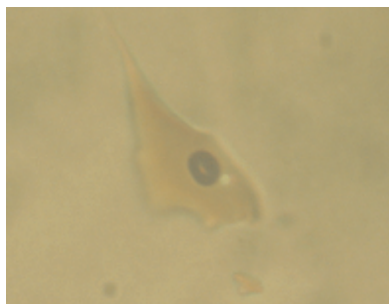


图1 石英中的含油气包裹体(发棕黄色荧光)



图2 胶结物中的含油气包裹体(发黄色荧光)

2.2 实验装置

为满足单个流体包裹体和其他微体、微区、微量分析研究的需要, 我们对BSRF荧光站上原有SRXRF微探针的实验装置全部作了更新改造, 进一步解决了微区X射线光斑观测、对准及样品精确定位等关

键技术和实验方法问题. 更新的主要设备包括精度为 $0.25\mu\text{m}/\text{step}$ (购自日本)的三维样品扫描台, 450倍 49.5mm 的长焦距CCD显微放大系统(购自美国)以及新改造的光学实验平台. 用这套装置可使样品及观测区清晰地显示在电视屏幕上, 操作样品扫描台, 使入射光斑准确射入待测样品的观测区上. 探头为美国PGT公司产的Si(Li)探测器及谱仪系统, 铍窗厚 $7.5\mu\text{m}$, 窗孔直径 0.4mm .

实验所用的X射线光源来自BSRF经过改造的4W1B束线, 储存环中电子能量为 2.2GeV , 束线可提供多色X射线(白光), 其能量范围为 $3\text{--}30\text{keV}$, 专用光期间, 电子束的流强为 $60\text{--}120\text{mA}$.

束线进入荧光站的狭缝系统也作了更新, 采用电子线路系统进行控制和调节, 新增设了Kirkpatrick-Baez型的聚焦系统, 经聚焦的微束进入电离室入射到待测样品上, 新建成的实验装置与国外同类装置水平相当, 其示意图如图3所示.

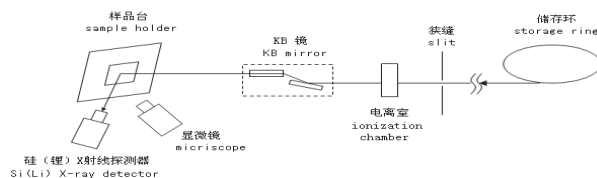


图3 SRXRF微探针实验装置示意图

3 测试结果与讨论

3.1 单个流体包裹体SRXRF微量元素分布

3.1.1 元素最小检测限的测定

测定元素的最小检测限(MDL)有利于对定量和半定量分析的结果作出评估. BSRF经改造, 其空间分辨率达到 $10\mu\text{m}$ 量级, 我们曾用NIST612标样测定其中元素的最上检测限, 这次荧光站采用KB镜作为聚焦系统, 在此实验条件下, 元素的最小检测限比以前有明显降低, 改造前后的结果对比见表1. 表中MDL($\mu\text{g}/\text{g}$)1为2000年10月测定结果, MDL($\mu\text{g}/\text{g}$)2为2005年4月加入聚焦系统后测定结果, 从以上结果可以看出, 加入聚焦系统后使实验条件得到了进一步改善.

表1 NIST612标样的MDL

元素element	K	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Y	Ag	Pb
含量content($\mu\text{g}/\text{g}$)	64	50.1	39.6	51	35.5	38.8	37.7	31.4	78.4	42	22.0	38.57
MDL($\mu\text{g}/\text{g}$)1	11.6	12.7	5.0	4.1	3.6	3.0	3.1	2.9	3.8	5.2	9.2	-
MDL($\mu\text{g}/\text{g}$)2	4.5	4.3	3.6	2.0	1.95	1.46	1.45	2.18	2.63	3.86	-	3.58

3.1.2 多元素分析

对每个流体包裹体的SRXRF采谱数据经拟合、归一化、扣除本底和吸收校正等程序,最后得出各元素的受激荧光计数,然后用标样NIST612作比较,可算出各元素的含量。这些元素包括K, Ca, Ti, V, Cr,

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Au, Pb等,可用标样定出其含量。另外有些元素如S, Cl, As, Br等在部分流体包裹体中也检测到,而因标样中没有这些元素的标定值,故暂不进行计算。表2列出了部分有代表性样品的测试结果。

表2 部分样品中包裹体的元素含量

样品 sample	元素含量element content														
	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Au	Pb
1	9.8	660.0	18.0	2.8	411.8	0.0	19.7	7.6	175.7	27.0	47.3	25.2	39.2	8.5	7.9
2	53.5	221.9	32.2	1.2	1.2	1.2	925.7	34.4	76.1	4.3	3.1	0.5	116.1	12.4	17.0
3	20.3	35.6	171.0	3.5	15.3	7.5	1354.8	68.3	6.3	0.0	2.9	0.0	0.0	36.7	7.6

3.2 油气包裹体微量元素分布与油气运移的相关性

石油和天然气在生油岩中处于分散状态,当受到某种动力驱动而发生流动时,称为油气运移。油气经历运移过程而进入储集岩圈闭中处于聚集状态,形成油气藏。

一般地说,油气在生成、运移、聚集、演化过程中都可能被捕获而在岩石中形成流体包裹体,这些包裹体最大特点是能够保存流体经历各阶段的原始信息,为我们提供很有价值的研究样本。

本次用SRXRF微探针分析的单个流体包裹体是

从多个油区储集层的砂岩中挑选出来的含烃类包裹体。它们的主要成分为碳氢化合物,而微量成分为各种微量元素。研究油气运移,过去的主要手段是分析其主成分,其微量元素很难检测。微区微量分析正成为研究油气运移过程的有效手段。

下面就我们的分析结果讨论石油包裹体中微量元素分布特征与油气运移的相关性问题。

3.2.1 油气包裹体与原油的对比研究

以中原油田两口油井的包裹体和原油对比分析为例,其分析数据见表3。

表3 油气包裹体与原油的成分对比

井 well	分析对象 target	元素含量element content													
		S	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Au	Pb
Pj3	包裹体inclusion	100.8	53.5	211.9	1.2	1.2	1.2	925.7	34.4	76.1	4.3	3.1	116.1	12.4	17.0
	原油oil	61.7	67.8	855.9	<1	<1	3.9	3.0	<1	1.5	<1	<1	149.1	35.5	2.1
Q66	包裹体inclusion	24.9	25.6	690.9	1.4	7.8	25.1	2587	20.2	28.1	6.5	3.4	5.8	17.5	14.7
	原油oil	-	185.5	485.5	<1	1.6	3.5	13.3	1.0	<1	<1	<1	215.4	5.9	<1

油井中发现含烃的石油包裹体,则表明其所处地层发生过油气运移,或为油气聚集,或曾是油气运移的通道,与同井所取的原油样品对比,可知原油中含有的微量元素,包裹体内都会出现,只是包裹体为一封闭系统,而原油处于一开放系统,相比而言,后者会或多或少发生变化。

Pj3井是部署在濮城南区沙二下的一口密闭取芯检查井,Q66是已完钻而尚未试油生产的一口井,所分析的数据为了解油气层物性参数的变化提供了有用的资料。

3.2.2 同一油井不同层位的流体包裹体

表4列出了塔里木盆地某井不同层位的油气包裹体的微量元素分布情况。从表中看出,同一口井纵向

地层的流体包裹体,其微量元素的含量不是简单的增减,而是呈起伏性变化,有的层含量低至检测限以下,有的层又呈现高含量,这反映了油气运移过程中古流体与岩石发生复杂的相互作用。结合对这组油气包裹体的荧光观测,其中1, 2, 11, 12, 13, 14号样品很明显发黄色荧光、橙黄色荧光或浅黄色荧光,而其它样品无荧光显示,这说明它们的成熟度不同,或处于不同的演化阶段。

3.2.3 同一样品中不同类型的油气包裹体

用同一岩样切成的薄片,在其上可能发现有不同类型的油气包裹体。表5为塔里木盆地某井中一个薄片上发现的两个包裹体的分析结果。

表 4 同一油井不同层位流体包裹体的元素含量($\mu\text{g/g}$)

样品 sample	元素含量element content														
	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Au	Pb
1	110.8	16000	547.8	0.0	440.5	31.8	168.8	6.2	27.6	5.0	13.5	47.4	58.6	0.0	30.7
2	32.8	2360	70.4	4.9	97.2	1.3	79.7	0.0	2.4	2.6	2.6	0.0	7.3	0.0	1.6
3	11.5	420	24.2	2.4	311.1	22.3	18.7	2.5	1.8	0.0	16.1	501.9	0.0	1.3	0.0
4	33.9	110	101.5	15.0	588.5	41.6	432.4	0.0	21.4	59.1	80.1	0.0	13.5	1.7	404.4
5	3824.5	90	230.0	2.2	51.3	0.0	204.1	42.8	4.8	6.6	4.9	0.0	0.0	0.6	11.0
6	17.4	160	103.8	2.5	50.3	0.0	428.5	11.0	1.7	6.9	29.9	0.0	30.1	0.0	28.2
7	0.0	390	0.0	0.0	564.5	0.0	430.8	5.5	7.2	0.0	0.0	9.6	43.4	0.0	36.4
8	9.8	660	18.0	2.8	411.8	0.0	19.6	7.6	175.7	27.0	47.3	25.2	39.2	8.5	7.9
9	132.5	1570	1266.1	50.4	62.8	0.0	30.3	0.8	13.8	4.5	3.5	0.0	33.1	1.6	0.0
10	289.3	510	506.0	11.6	196.4	10.7	232.1	398.5	16.0	20.6	628.5	0.0	0.0	0.0	11.4
11	20.3	350	209.1	2.0	12.1	1.7	9.9	0.9	0.0	6.0	1.4	9.0	0.0	2.0	10.9
12	14.2	630	103.8	10.8	29.4	86.0	67.6	53.5	24.2	18.5	21.7	0.0	0.0	0.0	13.7
13	150.7	730	108.0	4.1	161.1	5.1	149.5	1.6	3.8	5.0	10.7	80.3	11.7	0.0	84.5
14	56.2	452710	23.0	0.0	21.6	5.3	111.1	0.5	5.0	0.6	2.6	9.1	51.4	0.0	3.5

表 5 同一样品中的不同类型的油气包裹体

包裹体 inclusion	元素含量element content														
	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Au	Pb
1	167.0	172420	81.7	<1	186.1	350.8	257.0	3.4	12.1	2.7	1.3	-	3.7	-	84.5
2	11.2	630	103.8	10.8	29.4	86.0	67.6	53.5	24.2	18.5	21.7	-	-	-	13.7

从表中可以看出, 两包裹体内的微量元素分布从含量上有明显差别, 从荧光显微镜观察, 包体 2 发出很亮的棕黄色荧光, 其形态见图 1. 这两个包体处于同一薄片上有如此差别, 说明它们不是同期的油气运移中形成的, 它们代表了两个不同的油气运移期次.

4 结论

(1) 经过几期工程建设的 BSRF 提供的光源条件, 在专用模式下, 用 SRXRF 微探针作微体、微区、微量分析, 元素检测限达 $\mu\text{g/g}$ 量级, 空间分辨率为 $10\mu\text{m}$

量级, 实验时选微体以尺寸大于 $15\mu\text{m}$ 为宜.

(2) SRXRF 微探针既可对固相也可对液相微体样品作微量分析, 是对单个流体包裹体作无损微量元素分析的理想手段.

(3) 利用单个流体包裹体 SRXRF 无损分析结果可以寻找油气运移的证据, 追踪运移的路径, 判断运移的期次.

感谢北京正负电子对撞机国家实验室和同步辐射实验室对本项目的支持, 感谢宜昌地质矿产研究所黄惠兰同志在包裹体样品制备中给予的帮助.

参考文献(References)

- LU Huan-Zhang, FANG Hong-Rei, NI Pei et al. Fluid Inclusion, Beijing: Science Press, 2004 (in Chinese)
(卢焕章, 范宏瑞, 倪培等. 流体包裹体, 北京: 科学出版社, 2004)
- SHI Ji-Xi, LI Ben-Chao, FU Jia-Mo et al. China Science(B), 1987, (3): 318 (in Chinese)
(施继锡, 李本超, 付家谟等. 中国科学(B辑), 1987, (3): 318)
- SHI Ji-Xi, FU Jia-Mo, LI Ben-Chao et al. ACTA Sedimentologica Sinica, 1987, 5(1): 86 (in Chinese)
(施继锡, 付家谟, 李本超等. 沉积学报, 1987, 5(1): 86)
- LI Ming-Cheng. Oil and Gas Moving. Second Edition. Beijing: Oil Industry Press, 1994 (in Chinese)
(李明诚. 石油与天然气地质. 第二版北京: 石油工业出版社, 1994年)
- LU Huan-Zhang, GUO Di-Jiang. Geology Review, 2000, 46(4): 385—392 (in Chinese)
(卢焕章, 郭迪江. 地质评论, 2000, 46(4): 385—392)
- LI Rong-Xi, ZHOU Sheng-Bin, ACTA Mineralogica Sinica, 2000, 20(2): 172 (in Chinese)
(李荣西, 周生斌. 矿物学报, 2000, 20(2): 172—176)
- YE Su-Juan, JIANG Liang. Jmineral Petrol, 2001, 21(2): 38—41 (in Chinese)
(叶素娟, 姜亮. 矿物岩石, 2001, 21(2): 38—41)
- LI Yan-Hong, JIN Kui-Li, AI Tian-Jie. Jmineral Petrol, 2001, 21(1): 28—31 (in Chinese)
(李艳红, 金奎励, 艾天杰. 矿物岩石, 2001, 21(1): 28—31)
- TAO Shi-Zhen, Qin Sheng-Fei. ACTA Petroleisica, 2001, 22(5): 16—22 (in Chinese)
(陶士振, 秦胜飞. 石油学报, 2001, 22(5): 16—22)
- Frantz J D, MAO H K, ZHANG Y G et al. Chem. Geol.,

- 1988, **69**: 235—244
- 11 Vanko D A, Sutton S R, Rivers M L et al. *Chem. Geol.*, 1993, **109**: 125—134
- 12 Mavrogenes J A, Bodnar R J, Anderon A J et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**: 3987—3995
- 13 Pihlippot P, Menez B, Chevallier P et al. *Chem. Geol.* 1998, **144**: 121—136
- 14 Buhn B, Rankin A H. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**: 3781—3797
- 15 Menez B, Simionovici A, Philippot P et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 2001, **B181**: 749—754
- 16 Gauzid J, Philippot P, Somogy A et al. *Anal. Chem.*, 2004, **76**(14): 3988
- 17 LI Kui-Fa, HUANG Yu-Ying, LIN Ke-Xiang et al. *Journal of China University of Science and Technology*, 2000, **30**: 110 (in Chinese)
(李葵发, 黄宇营, 林克湘等. 中国科学技术大学学报, 2000, **30**: 110)
- 18 HUANG Yu-Ying, LI Kui-Fa, HE Wei et al. *NuCl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 2001, **A467-468**: 1315
- 19 WU Chun-Xue, HUANG Yu-Ying, YANG Chun et al. *Nuclear Techniques*, 2002, **25**(10): 793 (in Chinese)
(邬春学, 黄宇营, 杨春等. 核技术, 2002, **25**(10): 793)

Study of the Relationship between the Trace Element of Oil-Gas Inclusion and Oil-Gas Movement^{*}

CHEN Chuan-Ren^{1,4;1)} HUANG Yu-Ying² LI Jing-Gong³ HE Wei² WEI Ai-Hong¹ WU Qun-Hui¹
WU Chun-Xue¹ LI Kui-Fa¹

1 (Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

2 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3 (Zhongyuan Oil Fields Cop. Puyang 457001, China)

4 (Western Petroleum Institute, Chengdu 610500, China)

Abstract The oil gas inclusion in the reservoir is the evident of the oil gas movement. The trace element and its distribution characteristic of oil gas inclusion indicate the feature of the oil gas when it was captured by inclusion. The trace element and its distribution of oil gas inclusion in the different layers of oil well also show the process of the movement and change of the oil gas. Therefore the analysis of trace element of oil gas inclusion can be one of the methods for the trace of the movement of oil gas. In this paper the element contents of about 50 inclusions from the oil field of Zhongyuan, Changqing and Talimu was measured, some results of the relationships between the trace elements and oil gas movement were obtained.

Key words synchrotron radiation, X-ray fluorescence analysis, individual fluid inclusion, trace element, oil-gas movement

^{*}Supported by NSFC (40472080) and Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resource (Yangtze University), Ministry Education

1) E-mail: ccren@yangtzeu.edu.cn