

文章编号: 0253-2697(2014)03-584-07 DOI:10. 7623/syxb201403023

单个油包裹体显微荧光特性与热成熟度评价

陈红汉

(中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室 湖北武汉 430074)

摘要:油包裹体是捕获于成岩矿物晶体缺陷或愈合裂纹中的“微观油藏”,携带着丰富的油气成藏过程信息。单个油包裹体显微荧光特性分析成为叠合盆地多源多期复杂成藏过程研究强有力的工具之一。运用单个油包裹体显微荧光分析和结构光纳米显微成像技术,讨论了同一期次油包裹体显微荧光特性的影响因素,认为原油在运聚过程中的化学分馏和捕获过程中的捕获分馏会造成同一期次油包裹体荧光特性在一定范围内波动,但热成熟度仍然是影响单个油包裹体显微荧光特性的主要因素。因此,需要考虑选择性极性吸附、包裹体油裂解和泄漏对单个油包裹体显微荧光热成熟度的影响。最佳的办法是运用结构光成像技术识别出受影响的油包裹体并加以剔除,这样单个油包裹体显微荧光特性参数还是可以应用于热成熟度评价的。

关键词:单个油包裹体;显微荧光光谱;成熟度参数;叠合盆地;油气成藏期次

中图分类号:TE112.3

文献标识码:A

Microspectrofluorimetric characterization and thermal maturity assessment of individual oil inclusion

Chen Honghan

(Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The oil inclusions are micro-reservoirs trapped in crystal defects or healed cracks of diagenetic minerals, carrying considerable information of hydrocarbon migration and accumulation. Microspectrofluorimetric analysis of individual oil inclusions thus becomes one of the powerful tools for researching complex processes of hydrocarbon migration and accumulation with multi-sources and multi-stages in superimposed basins. In this study, microspectrofluorimetry and structured illumination microscopy of individual oil inclusions are applied to investigate factors influencing microspectrofluorimetric characteristics of oil inclusion assemblages (OIAs) formed in the same period. Both chemical fractionation during oil migration-accumulation and trapping fractionation during inclusion trapping cause certain fluctuations in the fluorescence emission of OIAs. However, thermal maturity remains the main controlling factor of the microspectrofluorimetric characteristics of OIAs. Therefore, it is essential for thermal maturity assessments of individual oil inclusions to consider the influences of selective polar adsorption, oil cracking within inclusion, and leakage of oil inclusion on the microspectrofluorimetric characteristics of OIAs. The best approach is using structured illumination microscopy analysis to identify the altered oil inclusions and then exclude them from the following analysis. In this way, the microspectrofluorimetric characteristics of the remaining individual oil inclusions are still suitable for thermal maturity assessment.

Key words: individual oil inclusions; microspectrofluorimetry; thermal maturity; superimposed basin; event of hydrocarbon reservoiring

叠合盆地油气成藏的复杂性主要体现在多构造旋回导致的多源生烃、多期混合和调整、改造等过程。成岩矿物和裂纹中捕获不同时期的油包裹体因其自被捕获后几乎没有或很少发生变化而携带有丰富的油气成藏过程信息^[1],曾被广泛地用来研究这种复杂的油气成藏过程。譬如,运移路径追踪^[2-4]、油源对比^[5-7]、古油藏识别^[8]、油气充注史“压力-体积-温度-组分(PVTx)”重构^[9-11]以及油气成藏期次划分和成藏时期确定^[12,13]等。其中,原油荧光颜色及其与 API° 的关系^[14,15]作为热成熟度的定性指标,被延伸应用于单个

油包裹体热成熟度和油气运移方向的判识^[16,17],进而运用显微荧光光谱特征参数来划分油气充注期次^[18,19]。然而,George 等认为包裹体油荧光“蓝色不等于高成熟度,黄色不等于低成熟度”,并谨慎反对简单地运用单个石油包裹体荧光特性参数作为石油充注成熟度指标^[20,21]。尽管 Oxtoby 对此提出了反驳意见,坚持认为包裹体油荧光颜色和 API° 能够指示其热成熟度,但也提出了烃源的不同会造成油包裹体荧光颜色发生变化^[22]。另外,许多样品中油包裹体荧光颜色、热成熟度和同期盐水包裹体均一温度之间存在

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2012CB214804)和国家重大科技专项(2008ZX05008-003-30)资助。

作者简介:陈红汉,男,1962 年 9 月生,1985 年毕业于武汉地质学院,1995 年获中国地质大学博士学位,现为中国地质大学(武汉)资源学院石油系系主任、教授、博士生导师,主要从事油气成藏过程研究和流体包裹体系统分析。Email:hhchen@cug.edu.cn

不是很好的对应关系,表明可能还存在影响油包裹体荧光颜色的其他因素^[23]。特别是有些油包裹体在经历较高温度(>120℃)时可能会发生等容油裂解作用,不仅改变了油包裹体的内压,而且改变了其成分和荧光颜色^[24,25]。由此可见,简单地运用单个油包裹体荧光颜色和显微荧光光谱特征参数作为其热成熟度指标,进而作为划分油气充注期次的依据,其可靠性是一个亟待探讨的问题。

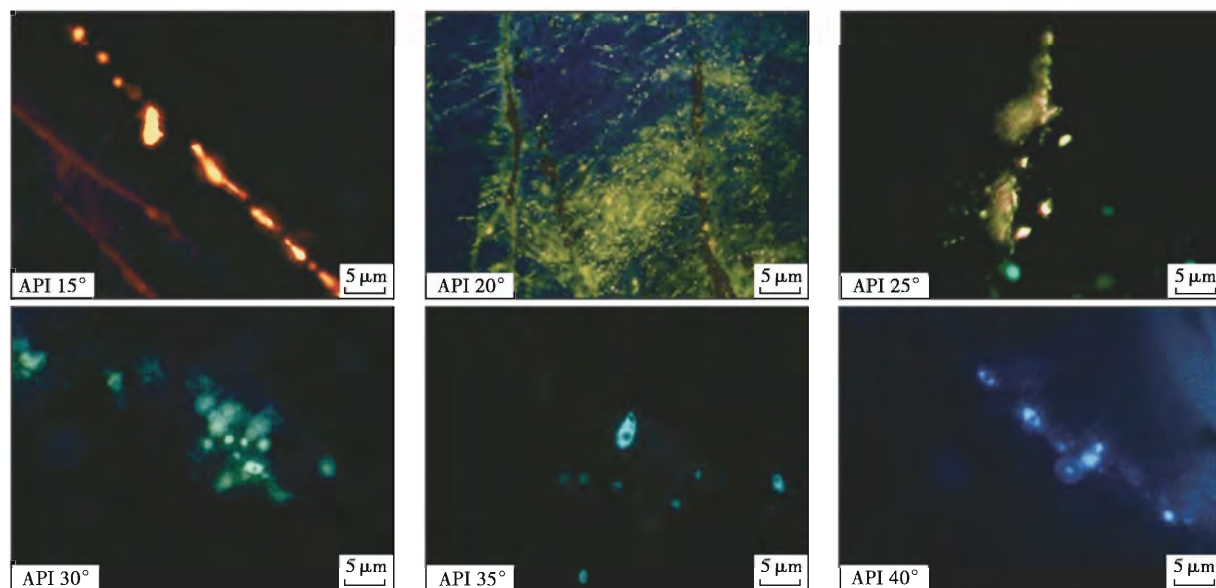
1 原油/包裹体油荧光特性影响因素

原油在紫外光激发下发射出不同强度和颜色的荧光是电子从最初的基态(一个低能量轨道 S_0)跃迁到激发态(一个高能量轨道 S_1),再以单线态方式回到基

态而产生荧光的光物理和辐射过程。尽管原油荧光主要来自于多环芳烃和杂环化合物等发光团,但至今仍不能将荧光光谱范围与复杂的原油化学结构相关联,而所能认识的是层析法分离出来的原油组分荧光特性,即:原油的荧光光谱特征不仅取决于饱和烃/芳烃比值,而且还与芳烃热成熟度有关^[16]。

1.1 原油/包裹体油荧光特性参数

为了便于阐述,在讨论荧光特性影响因素之前给出常用的荧光特性参数的定义。首先是原油/油包裹体荧光颜色。通常情况下,随着成熟度的增加,无论何种烃源岩生成的原油,其饱和烃/芳烃比值和 API°在不断地增加^[18],从而使得其荧光颜色发生变化:红色→橙色→黄色→绿色→蓝色→亮蓝色,即发生蓝移^[1,17-19,22](图 1)。



注:获准引自英国 Aberdeen 大学地质流体研究团队,作者是该团队成员。

图 1 油包裹体荧光颜色(365 nm 激发)与 API°关系

Fig. 1 Relationship between fluorescence colors of oil inclusions (365 nm excitation) and API°

其次是根据原油/油包裹体(显微)荧光光谱定义的、与热成熟度呈负相关的 3 个参数^[19](图 2):①主峰波长(λ_{max} , nm),荧光光谱最大相对强度对应的波长;

②红/绿商或 Q 值;③ QF535。其中:

$$Q = I_{600} / I_{500} \quad (1)$$

式中: I_{600} 为波长为 600 nm 对应的谱峰强度, I_{500} 为波长为 500 nm 对应的谱峰强度。

$$QF535 = S_A / S_B \quad (2)$$

式中: S_A 为波长 720 nm 和 535 nm 所围限的面积; S_B 为波长 535 nm 和 420 nm 所围限的面积。

1.2 荧光特性影响因素

1.2.1 原油运聚过程中荧光特性变化趋势

过去之所以运用原油荧光特性来指示油气运移方向,是基于这样的假设:①同一烃源岩不同成熟阶段生

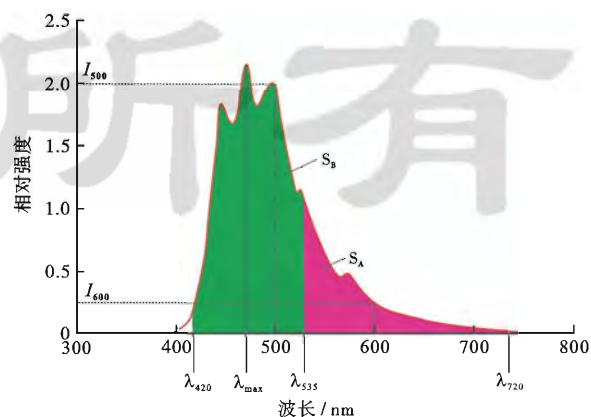


图 2 在 UV(365 nm)激发下油包裹体显微荧光光谱成熟度参数定义

Fig. 2 Definitions of microspectrofluorimetric thermal maturity parameters of oil inclusion under UV excitation (365 nm)

成的原油具有不同的荧光特性;②运移阶段原油荧光特性是成熟度变化的函数。在运移过程中同一期原油中的沥青质和芳烃组分因岩石颗粒表面吸附作用、运移地层水中的差异溶解作用或其他过程而亏损时,荧光向更短波长方向偏移(蓝移),反映出运移阶段的化学分馏。随着运移距离越远,这种化学分馏效应就越显著,意味着原油荧光光谱更加蓝移^[25-28]。

运移和聚集过程中生物降解作用、水洗和相分离均会改变油的成分,从而导致其荧光特性发生变化。具体来说,N/S/O 组分和芳烃组分是抗微生物降解的;水洗作用对原油的荧光影响比较复杂,大的有机化合物难溶于水,因而不会被水洗出运移相;部分芳烃比轻烃更易溶于地层水中,使得原油的饱和烃/芳烃比值增加,会导致荧光蓝移;水洗可降低油的 API°、硫和金属丰度^[29]。因此,生物降解和水洗作用总体上均会导致原油荧光红移。极性吸附主要是减少原油中带极性的胶质和沥青质,仅会在一定程度上影响荧光强度。油气聚集于圈闭中发生相分离分为两种情况:①位于圈闭的上部富集轻烃组分,因更加富集小的多环芳烃和短链饱和烃,会发生荧光蓝移;②位于圈闭下部富集重烃组分,因更加富集大的多环组分和长链饱和烃,将发生荧光红移。轨道计算结果已证实小的多环芳烃比大的多环芳烃发射出更短波长的荧光^[30]。总之,正常的油气运移过程中原油的荧光特性主要受控于饱和烃/芳烃比值。

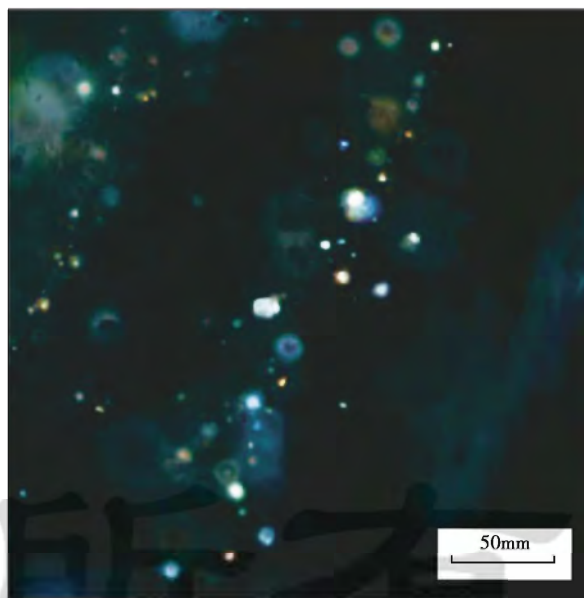
1.2.2 油包裹体捕获过程中荧光特性变化趋势

油包裹体是捕获于成岩矿物晶体缺陷或愈合裂纹中的“微观油藏”。之所以成为油气成藏过程研究强有力的工具,除了利用其 PVTx 热动力学模拟来恢复古流体压力之外,还可以利用不同成岩序次宿主矿物捕获不同成熟度的油包裹体来划分油气成藏期次和确定油气成藏时期^[3,12,13]。

包裹体油荧光产生机理与原油是一样的^[18],所不同的是:①直径 $\geq 2\mu\text{m}$ 的单个油包裹体需要运用显微荧光光谱仪(譬如 Maya-2000 pro,UV 激发光波长 365 nm,光束直径 $2\mu\text{m}$)来测定;②油包裹体荧光强度受到油包裹体大小、宿主矿物和深度的影响而发生很大的变化;③包裹体油自捕获后若受到后生各种过程的影响,就可以用来指示运移或聚集过程中不同期次的古油荧光特性。

然而,有些薄片微域中常常观察到不同荧光颜色或不同荧光光谱特征的油包裹体。特别是 George 等对加拿大 Elliot 湖 Huronian Matinenda 组砂岩穿石英颗粒裂纹中多数发亮蓝色、少数发黄色荧光油包裹体进行“研磨-过滤+离线 GC-MS”分析,获得其群包裹体分子地化热成熟度 $R_o = 0.65\%$ (图 3)。进而提出

了造成不同荧光颜色石油包裹体群和低成熟度包裹体油的原因可能是捕获阶段发生了极性吸附、生物降解或水洗等分馏过程^[20,21]。另外,同一种原油人工合成出现不同荧光颜色油包裹体现象^[31]和定量颗粒荧光分析结果^[32]似乎支持这种认识。然而,需要指出的是,图 3 所示的样品在进行油包裹体分子地球化学分析之前,并未得到很好的岩石学特征约束,也就是不能肯定这些发不同荧光颜色的油包裹体是不是同一期捕获的。假若这些发不同荧光颜色的包裹体是同一期捕获的,那么 George 等的认识不仅是成立的,而且指出了简单运用单个油包裹体荧光特性来刻画其成熟度是存在很大风险的。尚若这些发不同荧光颜色油包裹体是不同期次捕获的,那么,运用群包裹体真空研磨法获取的油包裹体热成熟度应该是这两期油包裹体混合油的一个“平均值”。既代表不了发黄色荧光油包裹体热成熟度,也不能真实地反映发亮蓝色荧光油包裹体的热成熟度。其实,解决这个问题的手段除了常规的成岩序次岩石学特征观察之外,结构光照明显微镜成像就能够清楚地显示出不同期次微裂缝相互切割关系与各自捕获的不同期次和不同荧光颜色油包裹体的序次关系^[33]。



注:样品采自加拿大安大略省 Elliot 湖 Huronian Matinenda 组,UV 激发。

图 3 穿过石英颗粒微裂缝中黄色和蓝色荧光含油包裹体
Fig. 3 Yellow and blue-fluorescing oil-bearing inclusions within the micro-fractures cutting quartz grains

事实上,在捕获油包裹体宿主矿物成岩世代和裂纹序次的约束下,同一油包裹体组合的分子地球化学热成熟度与显微荧光光谱热成熟度一致才具有真正的意义^[34,35]。同一胶结物世代、同一流体包裹体组合出现不同荧光颜色和不同显微荧光光谱特征的油包裹

体,意味着可能存在若干油包裹体捕获分馏机制:①矿物颗粒表面选择性吸附^[20,31,36-38];②捕获后原油裂解作用^[24,25];③捕获后发生了部分泄漏^[18,34]。而生物降解作用和水洗作用均不是造成同一微域出现不同荧光颜色油包裹体的因素。

尽管对油包裹体捕获后经历 120℃ 以上的高温会发生等容裂解的压力、化学组分控制因素还不清楚,也缺乏裂解产生的烯烃和沥青环观测证据,但若发生了这种等容裂解,会造成包裹体油相荧光蓝移是确认无疑的。油包裹体捕获后发生泄漏,一般是轻组分比重组分散失得更多一些,使得饱和烃/芳烃比值下降,从而造成荧光红移。极性吸附取决于矿物表面润湿性的差异和油的化学性质两个方面:①石英具有明显的亲水性,而方解石亲水性和亲油性差别不大,表明方解石比石英更易捕获油包裹体^[38];②轻质油的润湿性比重质油来得大,但重质油中 N/S/O 极性组分含量比较

质油高,因而重质油比轻质油更易被捕获成包裹体。大量样品观察结果表明,无论石英次生加大边、(穿)石英颗粒裂纹,还是方解石胶结物中均发育大量不同荧光颜色的油包裹体,现在的问题是同一油包裹体组合中因选择性极性吸附而使得其中某些油包裹体荧光发生了红移,会对油包裹体显微荧光光谱成熟度参数造成多大程度的影响?正如前文所述,原油中 N/S/O 组分极性最强,也最易被吸附,其本身直接对荧光主峰波长位置影响不大,但因降低了油包裹体中的饱和烃/芳烃比值,从而会造成荧光红移。

通过采集塔里木盆地塔河油田 S75 井奥陶系鹰山组溶洞充填巨晶方解石样品,从岩心、薄片选定微区,在透射光、阴极发光和荧光下开展捕获油包裹体宿主矿物——方解石的岩石学特征观察,并确认是同一世代方解石宿主矿物中捕获了第 1 期原生油包裹体和裂纹中捕获了第 2 期次生油包裹体(图 4)。透射光、

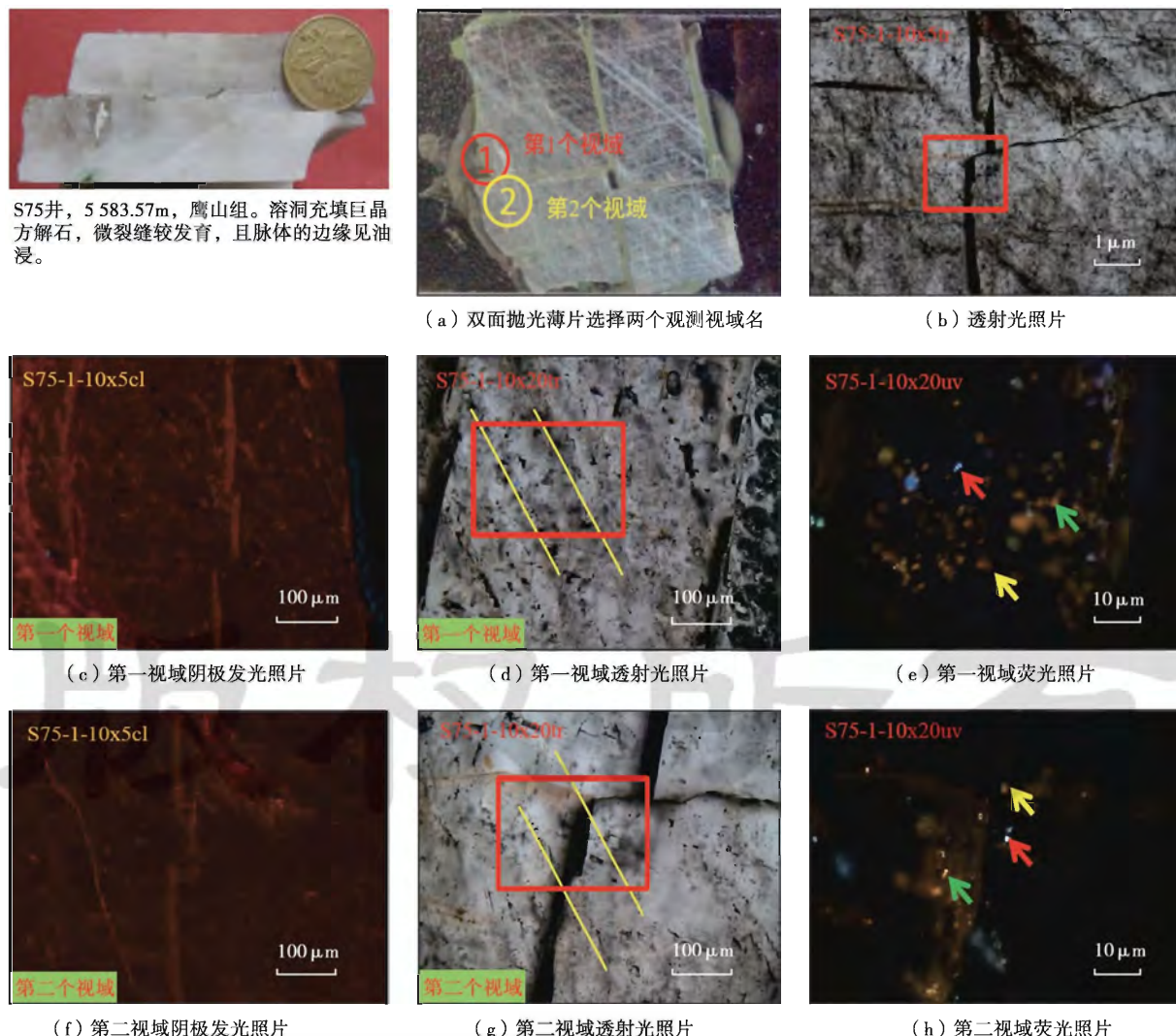


图 4 塔里木盆地塔河油田 S75 井奥陶系鹰山组溶洞充填巨晶方解石胶结物中捕获油包裹体观察照片

Fig. 4 Photographs of oil inclusions trapped in the giant calcite crystals filled in the cave of Yingshan Formation, Well S75, Tahe oilfield, Tarim Basin

荧光和阴极发光观察发现,方解石胶结物在阴极发光下发暗褐色($\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 约为 2.0),为埋藏条件下沉淀而成。荧光下观察到发深黄—浅黄色荧光油包裹体为第 1 期原生捕获, $\lambda_{\max} = 545 \sim 550 \text{ nm}$, $Q = 0.81 \sim 0.93$, $QF535 = 2.13 \sim 2.22$;发亮蓝色—蓝绿色荧光油包裹体为第 2 期两组共轭裂纹次生捕获, $\lambda_{\max} = 494 \sim 514 \text{ nm}$, $Q = 0.31 \sim 0.33$, $QF535 = 0.94 \sim 1.00$ (图 5)。由此可见,这 2 种不同热成熟度、代表 2 期原油充注的不同荧光颜色的油包裹体主峰波长波动范围分别为 5 nm 和 20 nm。

对第 2 期主峰波长为 514 nm 且发蓝绿色荧光的单个油包裹体进行结构光照明纳米显微镜观察发现,在该油包裹体的两端均存在一个暗色区域,推测可能是具有选择性极性吸附的有机质微粒(下一步将借助 X 荧光同步辐射微区成像加以证实),从而造成了该期次包裹体油的荧光光谱主峰波长发生了 20 nm 的小量红移(图 6)。然而,第 1 期和第 2 期油包裹体荧光主峰波长红移范围分别为 5 nm 和 20 nm,在通常情况下不会影响成岩序次和流体包裹体组合约束下的油气充注期次划分。换句话说,可能的选择性极性吸附虽然会造成同一油包裹体组合显微荧光波长在一定范围内波动,但尚未对热成熟度评价产生显著影响。

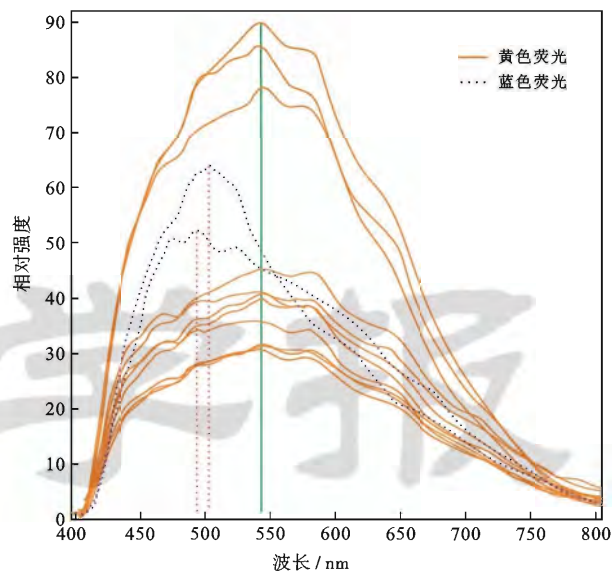


图 5 塔河油田奥陶系鹰山组溶洞充填巨晶方解石胶结物中捕获的 2 期油包裹体显微荧光光谱(UV 激发光波长 365 nm)

Fig. 5 Microspectrofluorimetric graph of yellow and blue colors of oil inclusions trapped in the giant calcite crystals filled in the cave of Yingshan Formation, Well S75, $O_{1-2}y$, 5583.57 m, Tahe oilfield, Tarim Basin (UV excitation wavelength 365 nm)

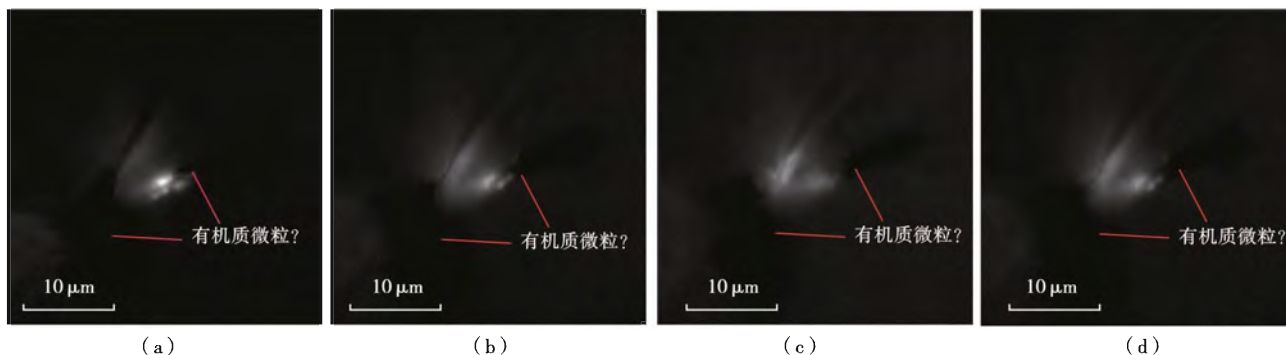


图 6 塔河油田 S75 井 $O_{1-2}y$ (5583.57 m)溶洞充填巨晶方解石中第 2 期主峰波长为 514 nm 且发蓝绿色荧光的单个油包裹体结构光照明纳米显微镜不同深度成像照片

Fig. 6 Photographs in different depths of the single oil inclusion trapped in the second charging event with peak wavelength of 514 nm and bluish green fluorescent color in the giant calcite crystals, $O_{1-2}y$ (5583.57 m), Well S75, Tahe oilfield, Tarim Basin

当然,方解石是一种易于变形和易碎性宿主矿物,会造成油包裹体体积或组分(泄漏)变化,进而会导致油包裹体荧光光谱主峰波长发生红移或蓝移。这些都是解释同一微域油包裹体荧光特性发生变化可能的理由,但需要给出确切证据来。

2 单个油包裹体热成熟度评价

油包裹体的荧光特性除了与烃源岩母质类型和热成熟度有关之外,还会受到运移和聚集过程中化学分

馏以及捕获过程中捕获分馏等多种因素的影响。然而,沉积盆地油藏充注模式:即在一个油藏范围内,先期充注的石油成熟度较低,而后期充注的石油成熟度相对偏高,成熟度相对最高的石油分布在最接近油藏充注点的地带^[39]。因此,原油成熟度显著降低的轨迹可以示踪石油充注的途径。油包裹体荧光响应:向盆地中心发生总体蓝移,意味着成熟度增加^[2]。这意味着同一烃源岩生成的原油在运聚过程中化学分馏和油包裹体捕获分馏的影响并未改变热成熟度的总体趋

势。因此,在详细的成岩序次岩石学特征约束下,借助冷阴极发光和结构光叠合成像技术,排除一些受到诸如选择性极性吸附、包裹体油裂解和发生泄漏等因素影响的油包裹体,单个油包裹体显微荧光热成熟度参数还是可以用于同一油源的热成熟度度量和运移方向示踪。其原理与运用原油甲基菲指数、二苯并噻吩、甲基萘指数和三芳甾烷等成熟度参数^[40-42]是相似的,所不同的是油包裹体能够提供不同期次原油的热成熟度信息,避免了混合原油芳烃热成熟度参数的不确定性。但迄今尚未建立不同干酪根类型烃源岩生成的原油/油包裹体显微荧光热成熟度参数与镜质体反射率的相关关系^[43]。这是今后需要研究的课题。

3 结 论

(1) 尽管原油的荧光主要来源于多环芳烃和杂原子化合物等发光团,但正常原油的荧光特性主要受控于饱和烃/芳烃比值;含 N/S/O 杂原子化合物虽然对荧光强度有所影响,但对主峰波长影响不大;在缺乏饱和烃或低饱和烃/芳烃比值的原油中,其荧光特性主要取决于芳烃热成熟度。

(2) 原油/油包裹体荧光特性参数包括荧光颜色、荧光光谱主峰波长(λ_{\max})、红/绿商(Q)和 QF535,均是原油密度呈正比、与原油成熟度和 API° 成反比的参数;但与等价镜质体反射率的关系尚未建立。

(3) 尽管原油在运聚过程中的各种化学分馏和捕获过程中的捕获分馏会造成同一期次油包裹体荧光特性在一定范围内波动,但烃源岩母质类型和热成熟度仍然是影响单个油包裹体显微荧光特性的主要因素。在实际应用中,需要考虑选择性极性吸附、油包裹体变形、包裹体油裂解和泄漏对单个油包裹体显微荧光热成熟度评估的影响,最好的办法是运用结构光成像技术识别出这些受影响的油包裹体并加以剔除,这样单个油包裹体显微荧光特性参数还是可以应用于热成熟度评价、油气成藏期次划分和油气运移方向示踪的。

参 考 文 献

- [1] Goldstein R H, Reynolds T J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals[M]. SEPM Short Course, 1994; 1-198.
- [2] McLimans R K. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs[J]. Applied Geochemistry, 1987, 2(5/6): 585-603.
- [3] Parnell J, Chen Honghan. Application of fluid inclusion studies to understanding oil charge, Pre-Salt succession, offshore Angola[J]. Geological Society of London Special Publications, 2003, 207(1): 275-283.
- [4] Conliffe J, Blamey N F, Feely M, et al. Hydrocarbon migration in the Porcupine Basin, offshore Ireland; evidence from fluid inclusion studies[J]. Petroleum Geoscience, 2010, 16(1): 67-76.
- [5] Rogers K M, Savard M M. Geochemistry of oil inclusions in sulfide-related calcites-fingerprinting the source of the sulfate-reducing hydrocarbons of the Pb-Zn carbonate-hosted Jubilee deposit of Nova Scotia, Canada[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(2): 69-77.
- [6] George S C, Volk H, Dutkiewicz A, et al. Preservation of hydrocarbons and biomarkers in oil trapped inside fluid inclusions for > 2 billion years[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(3): 844-870.
- [7] Such? V, Dobes P, S? korová I, et al. Oil-bearing inclusions in vein quartz and calcite and bitumens in veins; testament to multiple phases of hydrocarbon migration in the Barrandian basin (lower Palaeozoic), Czech Republic[J]. Marine and Petroleum Geology, 2010, 27(1): 285-297.
- [8] Eadington P J, Lisk M, Krieger F W. Identify oil well sites[J]. United States Patent Application, 1996, 5: 543-616.
- [9] Alderton D H M, Bevins R E. P-T conditions in the South Wales Coalfield; evidence from coexisting hydrocarbon and aqueous fluid inclusions[J]. Journal of the Geological Society, 1996, 153(2): 265-275.
- [10] Aplin A C, Macleod G, Larter S R, et al. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PV-T simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions[J]. Marine and Petroleum Geology, 1999, 16(2): 97-110.
- [11] Ping H, Chiéry R, Chen H. Thermodynamic modeling of petroleum inclusions; the prediction of the saturation pressure of crude oils[J]. Geofluids, 2011, 11(3): 328-340.
- [12] Mark D F, Parnell J, Kelley S P, et al. Dating of multistage fluid flow in sandstones[J]. Science, 2005, 309(5743): 2048-2051.
- [13] 刘可禹, Bourdet J, 张宝收, 等. 应用流体包裹体研究油气成藏—以塔中奥陶系储集层为例[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(2): 171-180.
- [14] Liu Keyu, Bourdet J, Zhang Baoshou, et al. Hydrocarbon charge history of the Tazhong Ordovician reservoirs, Tarim Basin as revealed from an integrated fluid inclusion study[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(2): 171-180.
- [15] Riecker R E. Hydrocarbon fluorescence and migration of petroleum[J]. AAPG Bulletin, 1962, 46(1): 60-75.
- [16] Hagemann H W, Hollerbach A. The fluorescence behaviour of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/3): 473-480.
- [17] Khorasani G K. Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures; application in petroleum geochemistry[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(3): 157-168.
- [18] Burruss R C. Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions[J]. SEPM Short Course, 1991, 25(1): 1-7.
- [19] Stasiuk L D, Snowdon L R. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions; crude oil chemistry, density and application to petroleum migration[J]. Applied Geochemistry, 1997, 12(3): 229-241.
- [20] Munz I A. Petroleum inclusions in sedimentary basins; systematics, analytical methods and applications[J]. Lithos, 2001, 55(1/4): 195-212.

- [20] George S C, Ruble T E, Dutkiewicz A, et al. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(4): 451-473.
- [21] George S C, Ruble T E, Dutkiewicz A, et al. Reply to comment by Oxtoby on "Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours"[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(10): 1375-1378.
- [22] Oxtoby N H. Comments on: assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(10): 1371-1374.
- [23] Rossi C, Goldstein R H, Marfil R, et al. Diagenetic and oil migration history of the Kimmeridgian Ascla Formation, Maestrat Basin, Spain[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, 18(3): 287-306.
- [24] Okubo S. Effects of thermal cracking of hydrocarbons on the homogenization temperature of fluid inclusions from the Niigata oil and gas fields, Japan[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(2): 255-260.
- [25] 赵艳军, 陈红汉. 油包裹体荧光颜色及其成熟度关系[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2008, 33(1): 91-96.
Zhao Yanjun, Chen Honghan. The relationship between fluorescence colors of oil inclusions and their maturities[J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2008, 33(1): 91-96.
- [26] Bonilla J V, Engel M H. Chemical alteration of crude oils during simulated migration through quartz and clay minerals[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(1/3): 503-512.
- [27] Brothers L, Engel M H, Kroos B M. The effects of fluid flow through porous media on the distribution of organic compounds in a synthetic crude oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(1): 11-24.
- [28] 张枝焕, 邓祖佑, 吴水平, 等. 石油成藏过程中的地球化学变化及控制因素的综合评述[J]. *高校地质学报*, 2003, 9(3): 484-493.
Zhang Zhihuan, Deng Zuyou, Wu Shuiping, et al. Geochemical alteration of hydrocarbon compositions during migration and accumulation and its controlling factors[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2003, 9(3): 484-493.
- [29] Kuo L. An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(5): 465-479.
- [30] Ruiz-Morales Y, Mullins O C. Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 256-265.
- [31] Pironon J, Bourdet J. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs; experimental simulations and consequences for overpressure estimates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(20): 4916-4928.
- [32] Liu Keyu, Xiao Xianming, Mills D, et al. Cautions in the interpretation of petroleum fluid inclusion data in petroleum system analysis: insight from spectroscopic analyses of natural and synthetic inclusions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 101(1): 62.
- [33] Blamey N J F, Ryder A G, Feely M, et al. The application of structured-light illumination microscopy to hydrocarbon-bearing fluid inclusions[J]. *Geofluids*, 2008, 8(2): 102-112.
- [34] Bourdet J, Eadington P, Volk H, et al. Chemical changes of fluid inclusion oil trapped during the evolution of an oil reservoir; Jabiru-1A case study (Timor Sea, Australia) [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 36(1): 118-139.
- [35] Volk H, Fuentes D, Fuerbach A, et al. First on-line analysis of petroleum from single inclusion using ultrafast laser ablation[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(2): 74-77.
- [36] Liu Keyu, Eadington P, Coghlan D. Fluorescence evidence of polar hydrocarbon interaction on mineral surfaces and implications to alteration of reservoir wettability[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, 39(3/4): 275-285.
- [37] Salim A, Sausse J, Pironon J, et al. 3D confocal scanning laser microscopy to quantify contact angles in natural Oil-Water mixtures[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2008, 63(5): 645-655.
- [38] 陈勇, 葛云锦, 周振柱, 等. 矿物润湿性对储层烃类包裹体形成制约的实验研究[J]. *地质学报*, 2011, 85(4): 569-575.
Chen Yong, Ge Yunjing, Zhou Zhenzhu, et al. Experimental study of the constraint of minerals wettability on hydrocarbon-bearing inclusion forming in reservoir[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(4): 569-575.
- [39] England W, Mackenzie A S, Mann D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface[J]. *Journal of the Geological Society*, 1987, 144(2): 327-347.
- [40] 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. *科学通报*, 2005, 50(2): 176-182.
Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun et al. Alkyl benzene and thiophene: molecular biomarker tracing the charging paths of hydrocarbon in reservoirs[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(2): 176-182.
- [41] 余秋华, 文志刚, 唐友军. 塔河油田奥陶系原油芳烃特征及油气运移[J]. *石油天然气学报*, 2010, 32(3): 161-165.
Yu Qiuhua, Wen Zhigang, Tang Youjun. Aromatic geochemistry characteristics of ordovician oils from northwest of Tahe Oilfield[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2010, 32(3): 161-165.
- [42] 郑朝阳, 柳益群, 段毅, 等. 塔河油田原油芳烃地球化学特征与运移研究[J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2011, 41(4): 653-657.
Zheng Chaoyang, Liu Yiqun, Duan Yi, et al. The geochemistry characteristics aromatic compounds and oil and gas migration of crude oils of the Tahe Oilfield[J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition*, 2011, 41(4): 653-657.
- [43] Chang Y, Huang W. Simulation of the fluorescence evolution of "live" oils from kerogens in a diamond anvil cell; application to inclusion oils in terms of maturity and source[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(15): 3771-3787.

(收稿日期 2013-11-02 改回日期 2014-02-12 责任编辑 熊 英)