

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102253016 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110090347. 6

(22) 申请日 2011. 04. 12

(71) 申请人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
19 号

(72) 发明人 张金亮 王春艳 李文东 任伟伟

(51) Int. Cl.

G01N 21/64 (2006. 01)

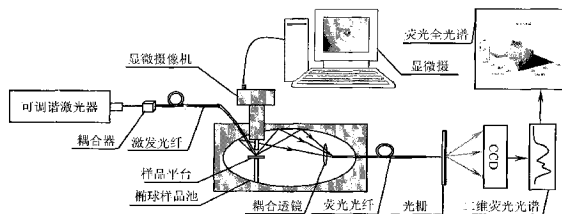
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

油气包裹体的芳烃组份显微荧光鉴别方法

(57) 摘要

本发明是应用显微环境下激光诱导荧光光谱技术对石油包裹体内的芳烃组份进行定量检测, 利用激光荧光光谱技术获取显微环境下的石油包裹体中所含流体的荧光光谱, 与原油样品及抽提油样的荧光光谱进行相关性对比分析, 确定石油包裹体中的流体的最大相关油样, 最大相关油样中的芳烃组份含量应与包裹体中所含流体的组份相近。本发明利用微区定位和显微摄像技术对样品三维微区移动、显微摄像和电脑显像, 来精确选择定位待照射的单个油气包裹体样品; 并借助于可调谐激光发生和荧光全光谱采集技术, 来实现所选单个油气包裹体中对应于芳烃组份的全荧光激发和全光谱采集; 然后通过光谱指纹技术和光谱多尺度数据分析技术对所采集到的单个油气包裹体芳烃组份的荧光光谱进行相关性对比分析, 实现油源对比和确定目标包裹体中芳烃组份相对含量。



1. 本发明涉及一种油气包裹体内的芳烃组份定量检测技术,其特征在于应用显微环境下激光诱导荧光光谱技术对油气包裹体内的芳烃组份进行定量检测,利用激光荧光光谱技术获取显微环境下的石油包裹体中所含流体的荧光光谱,与原油样品及抽提油样的荧光光谱进行相关性对比分析,确定石油包裹体中的流体的最大相关油样,最大相关油样中的芳烃组份含量应与包裹体中所含流体的组份相近:

步骤一,首先利用微区定位和显微摄像技术对样品三维微区移动、显微摄像和电脑显像,来精确选择定位待照射的单个油气包裹体样品;

步骤二,借助于可调谐激光发生和荧光全光谱采集技术,通过紫外激光发生、光束传导、光束调节、光束照射、荧光产生、荧光收集、荧光记录、光谱获取、波长调协等过程,来实现所选单个油气包裹体中对应于芳烃组份的全荧光激发和全光谱采集;

步骤三,通过光谱指纹技术和光谱多尺度数据分析技术对所采集到的单个油气包裹体芳烃组份的荧光光谱进行相关性对比分析,实现油源对比和确定目标包裹体中芳烃组份相对含量。

2. 根据权利要求1所述的油气包裹体的芳烃组份鉴别技术的方法,其特征是所述微区定位是指利用三维纳米级移动样品平台,在实时显微摄像系统的辅助下,实现对目标样品的纳米级准确定位。

3. 根据权利要求1所述的油气包裹体的芳烃组份鉴别技术的方法,其特征是所述的荧光收集是利用高反椭球样品池的设计实现高效荧光收集。

4. 根据权利要求1所述油气包裹体的芳烃组份鉴别技术的方法,其特征是所述的可调谐的微束激光发生是利用空间滤波、光束聚焦等技术手段,来实现光强、聚焦光斑的大小可调谐且聚焦光斑在纳米量级的微束激光发生。

5. 根据权利要求1所述的油气包裹体的芳烃组份鉴别技术的方法,其特征是所述的相关性对比分析是基于包裹体和各油源原油样品的荧光全光谱指纹图特征,建立相应的算法,进行小波多尺度特征提取、特征分析,来获得单个包裹体中各芳烃组份所占比例,进而获得各芳烃组份的相对含量。

油气包裹体的芳烃组份显微荧光鉴别方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种油气包裹体的芳烃组份鉴别技术，即利用油气包裹体的显微荧光光谱作为指纹特征进行油种鉴别的方法。

背景技术：

[0002] 流体包裹体作为圈闭了以往地质年代的各种地球化学信息的古流体，其物质成分是相关地质过程的密码。研究流体包裹体的主要目的之一，就是通过对包裹体种古流体的定性和定量分析，获得各种数据、信息来解释所研究的地壳及地幔中的各种地质作用过程，伴随着激光技术和计算技术的发展，包裹体的分析逐步成为目前地球科学研究种最为活跃的领域。

[0003] 以往的研究多集中在包裹体群体分析和无机成分的研究和技术，对单个有机包裹体的研究，特别是单个石油包裹体的研究，起步较晚，在分析方法和应用上还不够成熟，因而成为包裹体研究的新的亮点。

[0004] 群体分析存在着次生流体包裹体和其它世代流体包裹体的干扰，打开流体包裹体后与外界物质可能的交换和化学反应，浸取过程中的污染等不确定因素的困扰，因此，人们不断尝试用各种新的分析技术测定单个流体包裹体成分，目前单个流体包裹体成分研究的新方法包括：

[0005] (1) 破坏性分析单个流体包裹体成分的方法。扫描电镜、二次离子质谱等。这些方法虽然避免了分析中的流体包裹体世代等问题，但是不能避免打开流体包裹体时气相成分的挥发、溶液与空气中的物质可能发生反应等问题。

[0006] (2) 原位无损分析，即非破坏性分析流体包裹体成分的方法。红外显微镜、显微拉曼光谱法、显微傅里叶变换红外光谱法、同步辐射 X 射线荧光光谱法、扫描质子探针法和荧光光谱法等。原位无损分析法由于不需要打开包裹体，减小了测试过程中的不确定性。

[0007] 这些方法能够应用到石油（有机）包裹体主要有显微荧光扫描技术和拉曼光谱技术，其中拉曼光谱存在高功率激光可能诱导有机物的分解，低功率激光所获得的拉曼信号比较弱，分析误差很大的瓶颈。

[0008] 荧光显微技术是将荧光颜色作为区分油气不同时代和含油的成熟度的辅助手段，得到了较广泛的应用，石油流体被紫外光激发，会在可见光范围内（400nm-700nm）发荧光，而主要发荧光的成分是芳香烃，油气包裹体荧光演化方向与预计之成熟度演化方向相反，油气包裹体散发出的荧光反映了重要的成分指纹信息，但目前单就荧光颜色作为成熟度判别的方法在世界上还有较大争议。主要由于荧光的颜色和强度取决于包裹体中油气流体的种类、含量和包裹体的大小，同时，在紫外光灯的照射下，树脂、环氧树脂、棉绒碎屑以及某些污染物，它们也能发荧光，单就颜色的视觉效果判定成熟度有较大误差，光谱分析可以较好的区分油气种类以及杂质荧光，可以作为准确判定的有效方法，国外对荧光显微光谱技术有一些报道，主要限于单波长激发的发射光谱或用连续光源（例如氙光灯）的同步光谱，虽具有辨别相似荧光特征包裹体之间差异的能力，但存在数据信息单一，及荧光信号微弱

等问题,使得它在相关性研究中的重要性不能很好的体现,这些文章只涉及此方法的有效性和重要意义,未见相关实验装置和数据分析结果。

[0009] 制约荧光技术在单个包裹体的研究的瓶颈主要是由于包裹体研究微区化,信号微弱,采集困难,有机分析容易发生化学反应的影响,对无损技术的要求较高,随着新型激光器的不断发展,为解决这类问题提供了可能,小型化激光器功率不高,不会造成有机物的分解反应,同时,大大增加了荧光信号的强度,连续可调谐激光器的应用可实现在不同波长下对三维荧光扫描,信息量大大增加,利用三维光谱模式识别和定向展开技术,有望实现单个包裹体芳烃含量的准确定量。

发明内容:

[0010] 本发明的目的在于应用显微环境下激光诱导荧光光谱技术对包裹体芳烃组份进行组份定量探测,利用的是激光荧光光谱技术,包括三维荧光光谱技术及同步荧光光谱技术,获取显微环境下的石油包裹体的荧光光谱,与原油样品及抽提油样的荧光光谱进行相关性对比分析,确定石油包裹体中的原油的最大相关油样,最大相关油样中的芳烃组份含量应与包裹体中所含流体的组份相近。

[0011] 其中包括显微摄像、微区定位、可调谐激光发生、荧光全光谱采集、全光谱度量五个模块。首先利用微区定位和显微摄像技术对样品三维微区移动、显微摄像和电脑显像,来精确选择定位待照射的单个油气包裹体样品;然后借助于可调谐激光发生和荧光全光谱采集技术,通过紫外激光发生、光束传导、光束调节、光束照射、荧光产生、荧光收集、荧光记录、光谱获取、波长调协等过程,来实现所选单个油气包裹体中对应于芳烃组份的全荧光激发和全光谱采集;最后通过光谱指纹技术和多尺度数据分析技术对所采集到的单个油气包裹体芳烃组份的全荧光光谱进行分析处理,来分别实现油源对比和确定目标包裹体中芳烃组份相对含量。

[0012] 关键技术要点包括:

[0013] (1) 目标样品纳米级的微区定位:

[0014] 利用三维纳米级移动样品平台,在实时显微摄像系统的辅助下,实现对目标样品的纳米级准确定位。

[0015] (2) 光强、聚焦光斑大小可调谐的微束激光发生;

[0016] 利用空间滤波、光束聚焦等技术手段,通过设计专门的光学系统来实现光强、聚焦光斑的大小可调谐且聚焦光斑在纳米量级的微束激光发生技术。

[0017] (3) 基于高反椭球样品池设计的高效荧光收集;

[0018] 通过设计制作专门的高反射率椭球样品池来实现高效的荧光收集。

[0019] (4) 适用于油源对比的全光谱指纹信息获取;

[0020] 基于包裹体和各油源原油样品的荧光全光谱指纹图特征,建立相应的算法,实现油源对比,并得出包裹体的油源信息。

[0021] (5) 适用于芳烃组份分析的荧光光谱多尺度度量。

[0022] 基于包裹体和各组份原油样品的荧光全光谱,进行小波多尺度特征提取、特征分析,来获得单个包裹体中各芳烃组份所占比例,进而获得各芳烃组份的相对含量。

附图说明：

[0023] 图 1 单个油气包裹体芳烃组份鉴别系统示意图

[0024] 图 2 单个油气包裹体芳烃组份鉴别技术实施步骤框图

具体实施方式：

[0025] 系统组成：

[0026] 本发明融合显微摄像、微区定位、可调谐激光发生、荧光全光谱采集四项子技术，实现针对单个油气包裹体的精确微束激光的定位照射和荧光全光谱的发生和采集。

[0027] 显微摄像模块利用显微镜、适配镜、摄像器 (CCD)、A/D (图像采集) 和计算机组成显微摄像系统，来实时观察所照射的包裹体薄片样品。首先通过显微镜放大样品，然后借助于单色 CCD 摄像，最后利用电脑软件实现伪彩色显示。

[0028] 微区定位模块利用电动微步马达螺杆驱动样品平台，精确实现包裹体样品薄片的三维纳米级移动。水平面方向二维移动用于定位目标单个包裹体，竖直方向一维移动用于样品定焦。

[0029] 波长可调谐激光发生模块利用 Nd:YAG 波长可调谐激光器产生不同波长紫外荧光并结合光纤对单个目标油气包裹体进行微区聚焦照射。可调谐可满足不同的激发波长获得不同的发射光谱，以获取全光谱因为有机物样品在高功率激光的照射下很快会发生分解，选用峰值功率较高而平均功率较低的窄脉冲激光激发，能获得一定得荧光强度而不破坏样品。

[0030] 荧光全光谱采集模块通过有效采集二维荧光发射光谱，来实现最终单个目标油气包裹体荧光全光谱的采集，由椭球样品池、样品平台、光纤、光栅、CCD、软件系统组成。椭球样品池内表面镀高反射光介质膜，样品平台设在椭球一焦点上，这样当激发光纤照射到样品上时，荧光经椭球内表面反射聚焦到另一个焦点上，再经透镜耦合进荧光光纤，经光栅和 CCD 采集到二维荧光发射光谱，最后经软件系统合成为单个目标油气包裹体的荧光全光谱。采用该种措施就将荧光接收角度扩大到 4π 立体角，相应地提高荧光通量。

[0031] 研究方法：

[0032] 单个油气包裹体芳烃组份鉴别技术是一套集成了显微摄像、纳米定位、波长可调谐激光发生、微束光束调节、高效荧光收集、全光谱度量等子技术于一体的光度技术。其详细的技术路线分类介绍如下：

[0033] 如图 2 所示，单个油气包裹体芳烃组份鉴别技术的实施步骤详细介绍如下：

[0034] (1) 样品制备，包括不同芳烃组份的油气包裹体及油砂样品的制备，体现在选取不同油源，不同有机成熟度油气、不同沉积环境和母质类型的包裹体样品及油砂样品进行制备。

[0035] (2) 放置样品，将待分析的油气包裹体或油砂样品放置在高反椭球样品池内的纳米定位样品平台上。

[0036] (3) 显微摄像，通过设计组装的显微摄像系统进行样品的实时观察，以选择出待分析的目标样品。

[0037] (4) 微区定位，通过三维纳米级定位系统进行样品的纳米定位，以将目标样品定位到光斑照射位置（椭球样品池的一焦点位置）。

[0038] (5) 微束激光发生,对激光器产生的脉冲激光分别进行空间滤波、光束聚焦等操作,使光斑聚焦到目标样品大小,以对目标样品进行照射,激发其荧光。

[0039] (6) 荧光收集,通过设计的高反椭球样品池对样品发射的荧光进行全方位收集,使荧光汇聚到椭球腔的另一焦点,并耦合进荧光光纤。

[0040] (7) 荧光光谱采集,通过光栅色散、CCD 成像等过程,对收集到的荧光进行光谱采集,并获得对应的二维荧光光谱。

[0041] (8) 荧光全光谱采集,通过调节激光器的激发波长,重复 (5)、(6)、(7) 三步,获取不同激发波长下的样品的二维荧光光谱,然后通过软件合成,获得最终的目标样品荧光全光谱。

[0042] (9) 标准样品全光谱采集,更换各油源、各组份原油样品,并放置在纳米定位样品平台上,然后重复 (3)-(8) 步,获取各标准样品的荧光全光谱。

[0043] (10) 油源对比,运用光谱指纹技术,对获得的待测样品和标准样品的荧光全光谱进行指纹图分析、对比,获得待测样品的油源信息。

[0044] (11) 相对含量测定,运用荧光光谱多尺度度量技术,对获得的待测样品和标准样品的荧光全光谱进行多尺度特征提取、特征分析,来获得单个包裹体中各芳烃组份所占比例,进而获得各芳烃组份的相对含量。

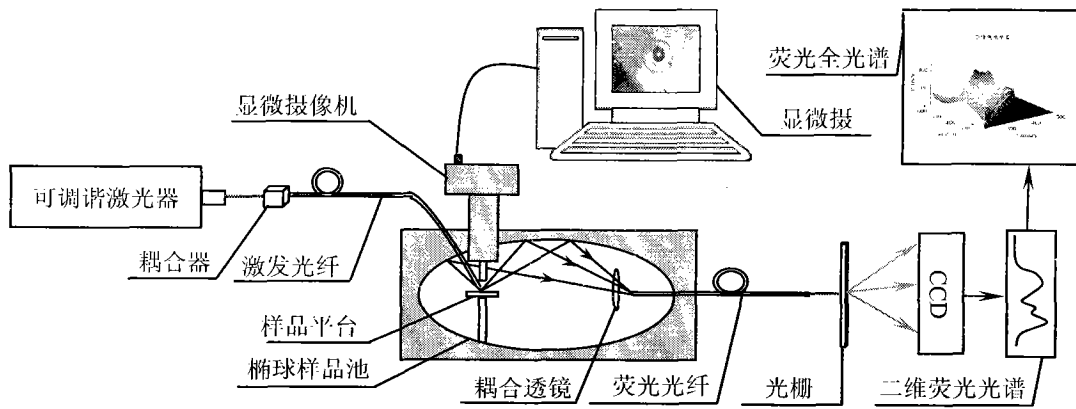


图 1

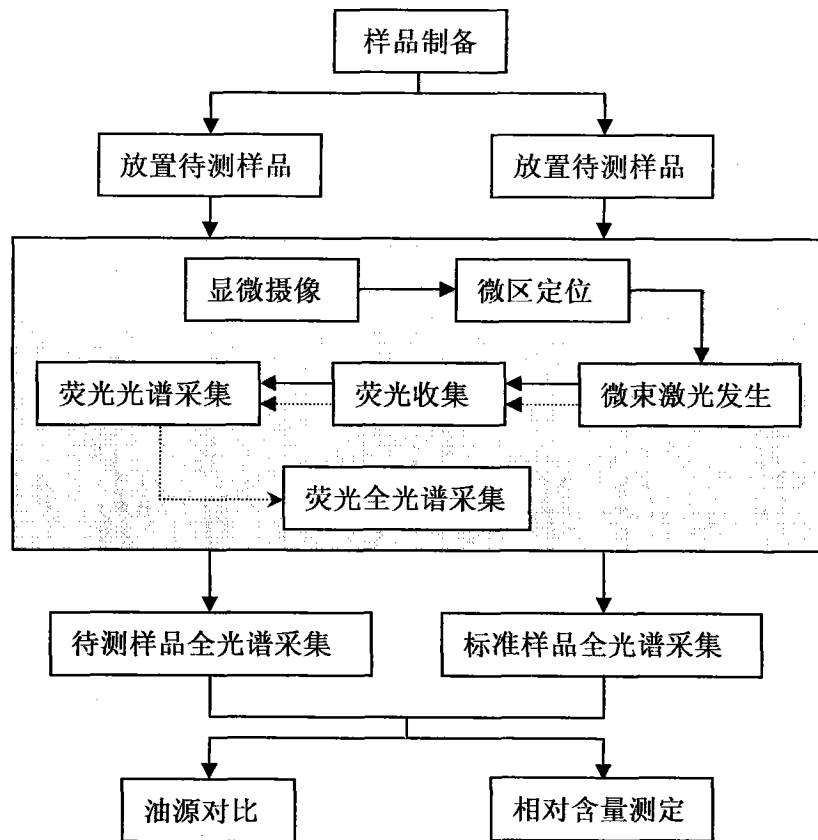


图 2