

文章编号: 1006-6616 (2017) 04-0594-08

# 激光拉曼光谱在有机包裹体研究中的应用

## ——以苏里格气田西部盒8段油气包裹体为例

董会<sup>1,2</sup>, 王志海<sup>1,2</sup>, 董敏<sup>3</sup>, 李宏<sup>4</sup>, 魏小燕<sup>1,2</sup>, 梁积伟<sup>2,5</sup>

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;

2. 岩浆成矿作用与找矿国土资源部重点实验室, 陕西 西安 710054;

3. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081;

4. 陕西地矿物化探队, 陕西 西安 710043;

5. 长安大学资源学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 以苏里格气田西部盒8段储层砂岩油气包裹体为例, 应用激光拉曼探针微区原位分析技术, 对其赋存于石英颗粒表面愈合裂隙、次生加大边的2期含烃有机包裹体的成分及其相对摩尔百分含量进行测定: 早期包裹体主要为含气态烃和含盐水气态烃的气液两相有机包裹体, 晚期包裹体为含气态烃气液两相有机包裹体; 其气相成分以  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  等气体为主, 溶解有  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6$  等气体; 液相成分以  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  为主, 此外还含有极少量的阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子 (小于  $0.03 \text{ mol/L}$ )。研究表明: 早期有机包裹体含有大量  $\text{CO}_2$  无机气体、 $\text{H}_2\text{O}$  和少量低碳烷烃, 说明早期有机质成熟度处于未成熟—低成熟阶段, 虽有天然气生成, 但运移规模有限, 形成的有机包裹体极少, 反映了天然气进入储层后置换地层水的过程; 晚期有机包裹体与之相反, 烃类和  $\text{N}_2$  含量均较高, 而  $\text{CO}_2$  无机气体和  $\text{H}_2\text{O}$  含量均较低, 可见晚期有机包裹体代表了油气形成高峰和大规模进入储层成藏期间的流体特征, 为有机质的热演化程度, 油气生成、运移, 划分油气成藏期次提供了科学依据。

**关键词:** 苏里格气田; 显微激光拉曼; 有机包裹体; 气相成分; 液相成分

**中图分类号:** TE135

**文献标识码:** A

## 0 引言

激光拉曼光谱是一种激光光子与物质分子发生非弹性碰撞后, 改变了原入射频率的一种分子联合散射光谱, 人们把这种非弹性碰撞的散射光谱简称为拉曼光谱<sup>[1]</sup>。它是印度物理学家 Raman 于 1928 年发现的, 由于拉曼散射光的强度非常微弱, 仅为原入射光强度的  $10^{-9} \sim 10^{-12}$  倍, 在没有高强度、单色性好的光源出现之前, 对其观测和研究都很有难度<sup>[2]</sup>。自上世纪 60 年代红宝石激光器成功制造以来<sup>[3]</sup>, 拉曼光谱的发展进入了一个崭新的时期, 先后经历了单通道探测器光电讯号

转换器、CCD (charge-coupled device) 电荷耦合器件实现多通道检测技术<sup>[4]</sup>、表面增强拉曼效应分析技术实现分子水平的检测技术<sup>[5]</sup>、共振拉曼光谱分析技术<sup>[6]</sup>、以及非线性拉曼光谱技术<sup>[7]</sup>等一系列技术革新。70 年代中期, 激光拉曼探针给微区分析注入活力。80 年代拉曼探针共焦激光拉曼光谱仪, 采用了凹陷滤波器过滤激发光, 使杂散光得到抑制, 成功地降低了激光源的功率。90 年代发展的傅里叶变换拉曼光谱仪<sup>[8]</sup>, 使用 1064 nm 近红外激光光源避免了处于可见光区的荧光干扰, 使仪器的灵敏度得到很大程度的提升。拉曼光谱探测技术经过近一个世纪的发展改进和对被测样品要求的降低, 被广泛应用于石油地质、化工、

收稿日期: 2017-02-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) 项目 (2003CB214602); 国家科技重大专项 (2008ZX05005-004-09HZ); 西北大学大陆动力学国家重点实验开放基金项目 (07LCB11)

作者简介: 董会 (1981-), 女, 硕士, 工程师, 从事流体包裹体测试分析研究工作。E-mail: donghuidy@163.com

材料、环保生物以及医学等各个研究领域<sup>[9]</sup>。

近三十年来,显微激光拉曼光谱仪成为地球科学基础研究中的重要分析手段,随着石油地球化学的蓬勃发展,油气生成、演化、运移、聚集规律的探索,离不开油、气活动有关的成岩、成藏环境的研究。有机包裹体作为油气源岩演化过程的直接产物、原始样品和历史记载<sup>[10]</sup>,从最初的定性分析到现在的定量研究,显微激光拉曼光谱在石油地质和流体地质研究方面发挥了重要的作用<sup>[11-12]</sup>。激光拉曼光谱在微区分析上具有高灵敏度、高分辨率、原位、无损和快速等特点,通过对单个含烃有机包裹体中官能团振动光谱峰的采集,可直接对包裹体成分定性,由于物质拉曼光谱特征峰的强度与物质浓度之间存在比例关系,通过高斯-洛仑兹去卷积积分峰对特征峰强度参数校正,可获得流体包裹体定量分析信息(摩尔数的相对百分含量)<sup>[13-17]</sup>。特别是与传统冷冻法结合的低温原位拉曼光谱法对流体包裹体中的无机组分和烃类组分进行定性和定量分析,可获得常温条件下难以检测到的阴阳离子拉曼信号,以便准确获取油气类包裹体的成分及含量<sup>[18]</sup>。张甯<sup>[19]</sup>应用显微激光拉曼光谱仪测定了石油组分中包含的主要有机化合物的标准样品与原油族组成中饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的激光拉曼特征峰,并以此为依据对烃包裹体进行分类。何谋春<sup>[20]</sup>通过激光拉曼技术对有机包裹体进行研究,对油气的勘探提供了进一步的可用数据。本文以苏里格气田西部盒8段储层砂岩油气包裹体为例,通过对其赋存于石英颗粒表面愈合裂隙、次生加大边中有机包裹体进行显微激光拉曼测试研究。

## 1 地质背景简介

鄂尔多斯盆地位于华北地块的西部,是一个在古生代稳定地台基础上发育形成的中-新生代大型拗陷沉积盆地<sup>[21]</sup>。中生代河湖三角洲沉积体系是主要的油气产层,在奥陶系碳酸岩风化壳和上古生界河流碎屑岩系中发现了多个大中型天然气田<sup>[22]</sup>。

研究区苏里格气田地处内蒙古自治区鄂托克旗、鄂托克前旗、乌审旗境内,构造上位于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡北部西带<sup>[23]</sup>,其储层以上古生界下二叠系下石盒子组盒8段河流相砂岩为主,发

育石英砂岩和岩屑石英砂岩,填隙物类型复杂,见石英次生加大边,粘土杂基充填,方解石胶结物。勘探实践表明,上古生界碎屑岩天然气藏属于低渗透天然气藏,天然气储层主要为河流-三角洲沉积体系,特别是在盆地中北部平缓构造背景上,发源于北部物源区的近南北向展布的河流砂体叠合连片分布,储层砂体物性差,天然气运移和聚集机理复杂<sup>[24-27]</sup>。

## 2 样品采集与分析

本文采集了苏里格西部6口钻井10块岩心样品,主要岩性为上古生界下二叠系下石盒子组盒8段石英砂岩。样品地质特征见表1。

表1 苏里格西部探区盒8段油气包裹体样品地质特征  
Table 1 Geological characteristics of oil and gas inclusion samples in the 8<sup>th</sup> member of the Shihezi formation of Western

Sulige exploration area					
井号	样号	层位	深度/m	气/水层	岩性
苏53	S53-2-1	盒8	3340.75	—	石英砂岩
苏53	S53-1	盒8	3339.67	—	石英砂岩
苏53	S53-2-2	盒8	3340.75	—	石英砂岩
苏65	S65-1(1)	盒8	3558.55	—	石英砂岩
苏65	S65-1-1(2)	盒8	3558.55	—	石英砂岩
苏65	S65-1-2	盒8	3558.55	含气层	石英砂岩
苏75	S75-2	盒8	3342.1	—	石英砂岩
苏60	S60-4	盒8	3672.62	含气层	岩屑石英砂岩
苏89	S89-2-2	盒8	3581.2	含气层	岩屑石英砂岩
苏100	S100-3	盒8	3334.93	—	石英砂岩

首先通过显微镜岩石薄片观察,发现石英颗粒表面愈合裂隙和石英次生加大边中有大量流体包裹体,包括共生的无机盐水包裹体和有机包裹体两大类型。盐水包裹体为无色透明的气液两相包裹体,形态多样,大小多为2~10 μm。有机包裹体根据包裹体物理相态及分布特征,识别出代表了不同期次有机流体成岩、成藏地质事件的两期包裹体。早期包裹体为天然气包裹体,大小约10~25 μm,主要为含气态烃和含盐水气态烃的气液两相有机包裹体,前者呈圆球状灰黑色、褐色的气态烃类,不含或含微量液相盐水,具有中心厚、边缘薄的特征;后者气液相共存,气相呈灰黑色居包裹体中央,液相呈无色透明或淡黄色居包裹体边缘。晚期包裹体为含气态烃的气液两相有机包裹体,大小约8~15 μm,气相呈深灰黑色、深褐色居中占据包裹体绝大部分空间,液相为无

色透明分布在边部。

### 3 实验分析与对比

#### 3.1 包裹体的拉曼光谱测定

激光拉曼光谱仪均配置有单色可见激光引入改装后的高分辨率光学显微镜和摄像装置,以便通过高倍玻璃物镜聚焦于样品,进行微区镜下观察和拉曼信号采集,再由光谱仪分析<sup>[8]</sup>,可快速确定分子种类以及物质结构,其最小空间分辨率一般为  $1 \mu\text{m}^2$ ,焦平面处的激光束直径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}^2$ 。拉曼光谱仪配有 514.5 nm, 785 nm 等不同波长的激光器,以满足不同条件的测定需求,尽可能避开荧光对拉曼信号的干扰。大多数有机包裹体中存有饱和烃,在激光的照射下会产生强的荧光,通常激光拉曼光谱主要用于测定储层样品中各种不发荧光的含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等无机气体的包裹体,以及含  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8$ 、 $\text{C}_5\text{H}_6$  等烃类气体的包裹体和含沥青、自然硫等包裹体中的固体物质<sup>[28]</sup>。运用激光拉曼光谱法对有机包裹体进行分析时需注意:(1)选取的有机包裹体尽量靠近上表面,气泡直径需在  $2 \mu\text{m}$  以上;(2)选取的有机包裹体必须与盐水包裹体共生,才可保证测定的是油气运移充注过程中形成的有机包裹体,不可将原生矿物包裹体当作有机包裹体;(3)激光拉曼光谱对液烃包裹体的分析相对较为困难,但是随着温度的增高,有机质成熟度加大,包裹体成分将由以液态烃为主逐渐向以气态烃为主转变,最终以含  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  气为特征;(4)由于气烃类包裹体通常无荧光特征,因此显微镜下很难将其与气体水包裹体区别,但可通过气体包裹体壁上的荧光物质残留帮助识别<sup>[29,30]</sup>。

本实验仪器型号为英国 Renishaw 公司 inVia 型

显微激光拉曼探针, CCD 信号检测系统,  $\text{Ar}^+$  激光器, 波长 514.5 nm, 输出激光功率 30mw, 为了获得比较理想的有机包裹体的拉曼光谱, 拉曼信号的收集采用共焦模式下的分段扫描方式, 狭缝一般选  $20 \mu\text{m}$ , 过宽则信号分辨率差, 过窄则信号太弱。轰击样品时的激光功率、曝光时间和叠加次数三者需有效结合, 若荧光太强、信噪比小的情况下, 采用减弱轰击样品的激光功率、缩短曝光时间、增加叠加次数以提高信噪比; 相反, 若荧光不太强、信噪比大的情况下, 一般采用大功率、短时间、减少叠加次数<sup>[20]</sup>。

激光拉曼光谱测定的有机包裹体成分及相对摩尔百分含量, 由图 1 可以看出, 有机包裹体气相成分以  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  等气体为主, 溶解有  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6$  等气体; 液相成分以  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  为主, 除溶解有  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6$  等成分外还含有极少量的阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子 (小于  $0.03 \text{ mol/L}$ )。表 2、表 3 可以看出, 有机包裹体气相组成的相对摩尔百分含量为: 早期有机包裹体样品 S53-1、S75-2、S65-1-2、S60-4、S89-2-2 的气相成分以  $\text{CO}_2$  含量均高达 60% 以上, 分别为 91.8%、84.7%、60.9%、96.8%、92.6%, 而  $\text{CH}_4$  等的烃类气体和  $\text{N}_2$  含量却很低, 分别为 2.8%、13.8%、5.5% 和 1.5%、3.2%、1.9%; 晚期有机包裹体样品 S53-2-1、S65-1 (1)、S100-3 的  $\text{CH}_4$  含量和  $\text{N}_2$  含量高均达 50% 以上, 分别为 51.7% 和 84.6%, 不含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 。有机包裹体液相组成的相对摩尔百分含量为: 早期有机包裹体样品 S53-1、S75-2、S53-2-2、S65-1-1 (2) 的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  占 99% 以上, 其它成分含量极少或几乎没有。晚期有机包裹体样 S53-2-1、S65-1 (1)、S65-1-2、S100-3 的  $\text{H}_2\text{O}$  占 74.4%, 含少量  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6$ 。

表 2 苏里格气田西部探区盒 8 段流体包裹体气相激光拉曼分析结果

Table 2 Analysis results of laser raman spectroscopy of fluid inclusions in the 8<sup>th</sup> member of the Shihezi formation of Western Sulige exploration area

井号	样号	包裹体 期次	层位	宿主 矿物	包裹体 类型	气相/% (摩尔数的相对百分含量)									总和	
						$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$		$\text{C}_4\text{H}_6$
苏 53	S53-2-1	晚期	盒 8	石英裂隙	气液两相包裹体			51.4	44.2			1.1	3.3		100.0	
苏 53	S53-1	早期	盒 8	石英裂隙	气液两相包裹体	91.8	2.9	2.8		2.5					100.0	
苏 75	S75-2	早期	盒 8	石英碎屑	气液两相包裹体	84.7		13.8	1.5						100.0	
苏 65	S65-1 (1)	晚期	盒 8	石英碎屑	气液两相包裹体			84.6				15.4			100.0	
苏 65	S65-1-2	早期	盒 8	石英裂隙	气液两相包裹体	60.9								32.1	7.0	100.0
苏 60	S60-4	早期	盒 8	石英裂隙	纯气相包裹体	96.8			3.2						100.0	
苏 89	S89-2-2	早期	盒 8	石英裂隙	纯气相包裹体	92.6		5.5	1.9						100.0	
苏 100	S100-3	晚期	盒 8	石英裂隙	气液两相包裹体		9.1		51.7		39.2				100.0	

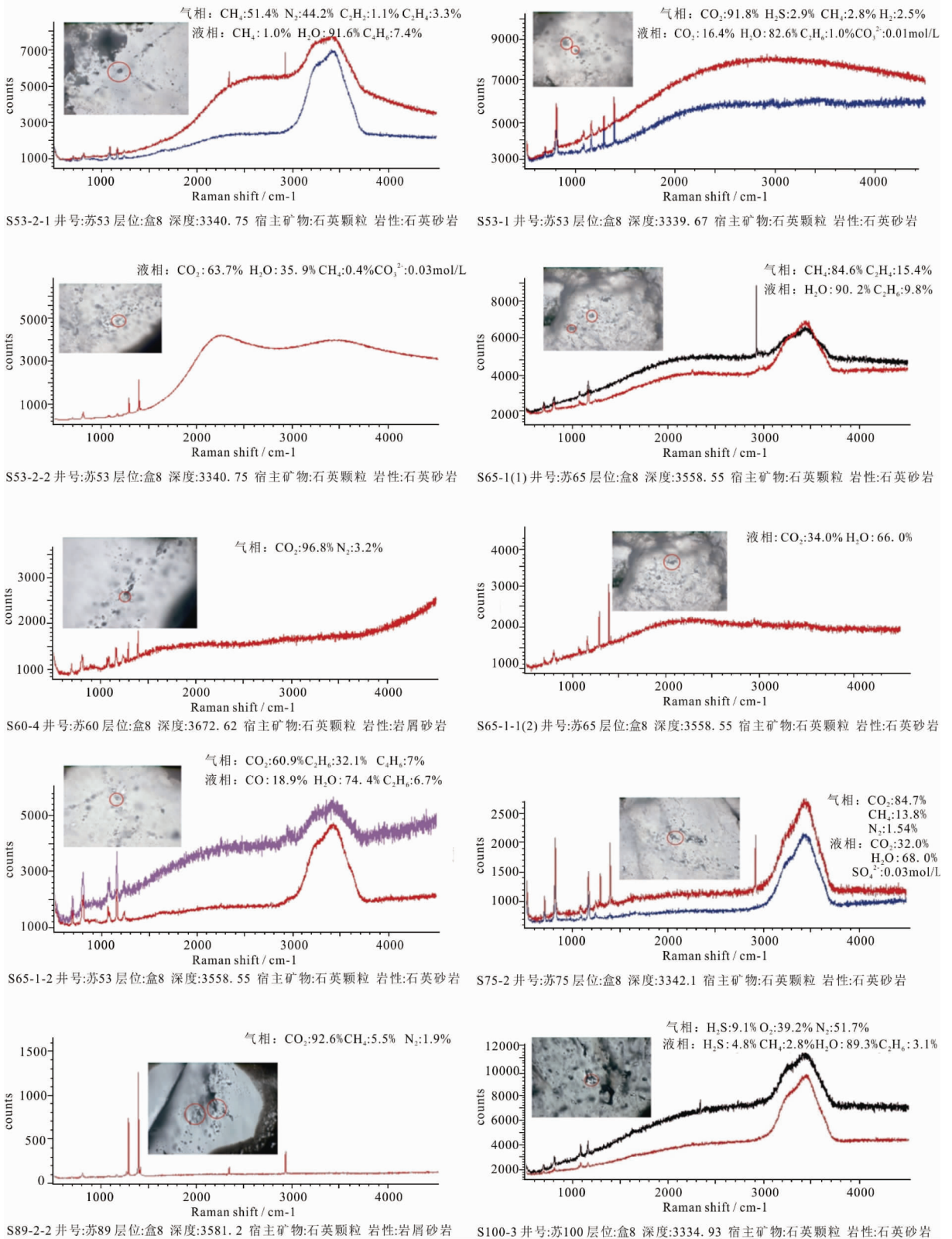


图1 不同相态流体包裹体激光拉曼光谱图

Fig.1 Laser raman spectroscopy of fluid inclusions in different phases

3.2 早、晚期油气包裹体成分对比分析

综上所述显微激光拉曼测定结果表明:早、晚期

有机包裹体不论气相还是液相,早期有机包裹体烃类含量很低,且碳数高的烃类气体含量更低,

表3 苏里格气田西部探区盒8段流体包裹体液相激光拉曼分析结果

Table 3 Analysis results of laser raman spectroscopy of fluid inclusions in liquid phase

井号	样号	包裹体 期次	层位	宿主 矿物	包裹体 类型	液相/% (摩尔数的相对百分含量)									
						CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	总和	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
苏53	S53-2-1	晚期	盒8	石英裂隙	气液两相包裹体			1.0		91.6		7.4	100.0		
苏53	S53-1	早期	盒8	石英裂隙	气液两相包裹体	16.4				82.6	1.0		100.0		0.01
苏75	S75-2	早期	盒8	石英碎屑	气液两相包裹体	32.0				68.0			100.0	0.03	
苏65	S65-1(1)	晚期	盒8	石英碎屑	气液两相包裹体					90.2	9.8		100.0		
苏65	S65-1-2	晚期	盒8	石英碎屑	气液两相包裹体				18.9	74.4	6.7		100.0		
苏53	S53-2-2	早期	盒8	石英裂隙	纯液相包裹体	63.7		0.4		35.9			100.0		0.03
苏65	S65-1-1(2)	早期	盒8	石英裂隙	纯液相包裹体	34.0				66.0			100.0		
苏100	S100-3	晚期	盒8	石英裂隙	气液两相包裹体		4.8	2.8		89.3	3.1		100.0		

而 CO<sub>2</sub> 无机气体和 H<sub>2</sub>O 含量均较高；晚期有机包裹体与之相反，烃类和 N<sub>2</sub> 含量均较高，而 CO<sub>2</sub> 无机气体和 H<sub>2</sub>O 含量均较低。

通过图2选择研究区苏53井盒8段典型样品早、晚期有机包裹体气相主要成分作进一步对比，发现早期有机包裹体 CH<sub>4</sub> 和总烃含量很低，几乎全为无机气体 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O；而晚期有机包裹体则含有大量的有机烃类气体且都超过 50%，CO<sub>2</sub> 及其它无机气体几乎没有。

图3为研究区苏53井盒8段典型样品早、晚

期包裹体气、液两相主要成分对比图，该图反映出的早晚期包裹体成分差异特征与图2相同，无论气相还是液相，早期有机包裹体富 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，少 CH<sub>4</sub> 和总烃类气体；而晚期有机包裹体富 CH<sub>4</sub> 和总烃类气体，贫 CO<sub>2</sub>。

另外，从表2和表3天然气成分可以看出，早期有机包裹体中总烃含量相对较低；而晚期有机包裹体总烃含量普遍相对较高，且有些包裹体还含有较高的 CO、O<sub>2</sub>，以及重烃气 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>。

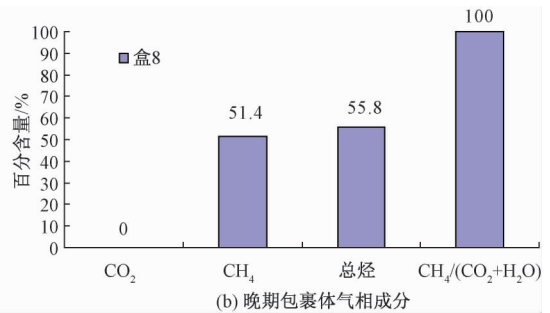
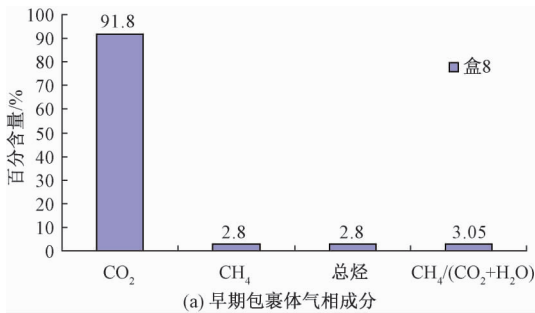


图2 苏53井盒8段早、晚期包裹体气相成分特征对比图

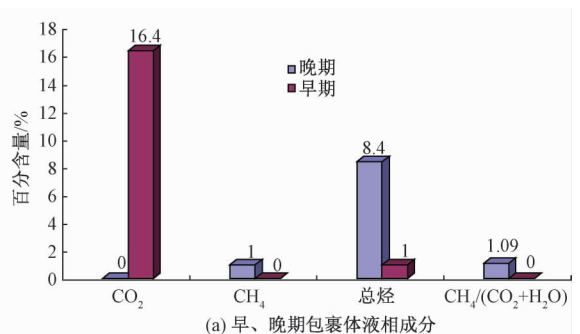
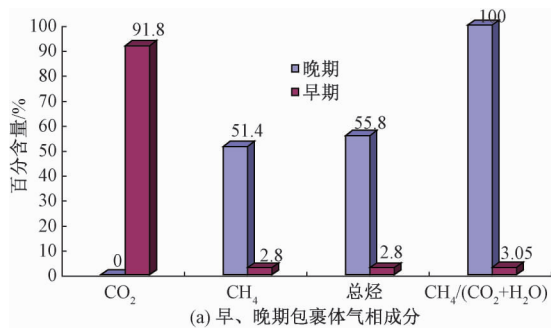
Fig. 2 Comparison diagrams of composition characteristics of the fluid inclusions in gas phase in early and late stages in the 8<sup>th</sup> He of Su 53 gas & liquid field

图3 苏53井盒8段早、晚期包裹体气、液相成分对比图

Fig. 3 Comparison diagrams of composition of inclusions in gas-liquid phases in early and late stages in the 8<sup>th</sup> He of Su 53 gas & liquid field

## 4 结论

研究区苏里格气田西部盒8段储层砂岩含烃有机包裹体显微激光拉曼光谱测定对比分析表明:早期有机包裹体以溶解大量CO<sub>2</sub>的水为主的天然气包裹体,含有大量CO<sub>2</sub>无机气体和H<sub>2</sub>O及少量低碳烷烃,说明早期有机质成熟度处于未成熟—低成熟阶段,因此,早期虽有天然气生成,但运移规模有限,形成的有机包裹体极少,反映了天然气进入储层后置换地层水的过程。晚期有机包裹体为气态烃包裹体,CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>含量高均达50%以上,总烃含量普遍较高,且有些包裹体还含有较高的CO、O<sub>2</sub>,以及重烃气C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>,代表了天然气形成高峰和大规模进入储层成藏期,此时储层中天然气饱和度达到一定程度,天然气将地层水驱替的结果使储层中有机烃类气体含量较高而H<sub>2</sub>O相对较低,因此,晚期有机包裹体中CO<sub>2</sub>无机气体和H<sub>2</sub>O含量很低,烃类含量很高。对于N<sub>2</sub>含量,N<sub>2</sub>是有机质热解产物,天然气大规模形成期间有机质热解程度最高,因此早期包裹体中N<sub>2</sub>含量低,而晚期包裹体N<sub>2</sub>含量高。

由此可见,显微激光拉曼探针单个流体包裹体微区、原位、无损的测试技术,特别适用于快速测定含烃有机包裹体成分、相态、密度及其相对摩尔百分含量,其流体包裹体的类型和特征可为有机质性质、丰度、热演化程度,油气生成、运移,划分油气成藏期次,油源对比等提供了科学依据。

### 参考文献/References

[1] 徐培苍,李如碧,王永强,等.地学中的拉曼光谱[M].西安:陕西科学技术出版社,1996,102~103.  
XU Peicang, LI Rubi, WANG Yongqiang, et al. Raman spectroscopy in geosciences [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1996, 102~103.

[2] 朱华东,罗勤,周理,等.激光拉曼光谱及其在天然气分析中的应用展望[J].天然气工业,2013,33(11):110~114.  
ZHU Huadong, LUO Qin, ZHOU Li, et al. Application prospect of natural gas component analysis using Laser Raman spectroscopy [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(11): 110~114.

[3] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. Nature, 1960, 187(4736): 493~494.

[4] Abraham W Z. Charge coupled device: US, 3656011 [P].

1972-04-11.

[5] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163~166.

[6] Strommen D P, Nakamoto K. Resonance Raman spectroscopy [J]. Journal of Chemical Education, 1977, 54(8): 474.

[7] Borman S A. Nonlinear Raman spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 1982, 54(9): 1024A~1026A.

[8] 张美珍,施伟军,张志荣.显微激光拉曼光谱仪的地质应用[J].石油实验地质,2003,30(3):307~310.  
ZHANG Meizhen, SHI Weijun, ZHANG Zhirong. Laser Raman microscope and its application in geology [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2003, 30(3): 307~310.

[9] 田国辉,陈亚杰,冯清茂.拉曼光谱的发展及应用[J].化学工程师,2008,22(1):34~36.  
TIAN Guohui, CHEN Yajie, FENG Qingmao. Development and application of Raman technology [J]. Chemical Engineer, 2008, 22(1): 34~36.

[10] 贡云云,孙红花,曾敏敏.激光拉曼光谱在油气包裹体中的应用[J].科技视界,2014,(3):163. GONG Yunyun, SUN Honghua, ZENG Minmin. Application of laser Raman spectroscopy in oil and gas inclusions [J]. Science & Technology Vision, 2014, (3): 163.

[11] 潘立银,倪培,欧光习,等.油气包裹体在油气地质研究中的应用—概念、分类、形成机制及研究意义[J].矿物岩石地球化学通报,2006,25(1):19~28.  
PAN Liyin, NI Pei, OU Guangxi, et al. Application of organic inclusion study in petroleum geology—Concept, classification, formation mechanism and significance [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(1): 19~28.

[12] Zhou W W, Jiang W R, Li R X, et al. Organic inclusion and its application on petroleum system in Zhu Depression, Peal River Mouth Basin, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 128~134.

[13] 黄伟林,薛理辉,彭东涛.利用U-1000型激光拉曼探针测定流体包裹体气体成分的研究[J].矿物学报,1990,10(1):1~7,97.  
HUANG Weilin, XUE Lihui, PENG Dongtao. Application of laser Raman microprobe (U-1000 RAMAN) to analyzing the gas compositions of fluid inclusions [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10(1): 1~7, 97.

[14] 陈勇, Burke E A J. 流体包裹体激光拉曼光谱分析原理、方法、存在的问题及未来研究方向[J].地质论评,2009,55(6):851~861.  
CHEN Yong, Burke E A J. Laser Raman microspectroscopy of fluid inclusions: theory, method, problems and future trends [J]. Geological Review, 2009, 55(6): 851~861.

[15] Rosasco G J, Roedder E, Simmons J H. Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals [J]. Science, 1975, 190(4214): 557~560.



- [16] Pasteris J D, Kuehn C A, Bodnar R J. Applications of the laser Raman microprobe RAMANOR U-1000 to hydrothermal ore deposits; Carlin as an example [J]. *Economic Geology*, 1986, 81 (4): 915~930.
- [17] Mernagh T P, Wilde A R. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (4): 765~771.
- [18] 葛云锦, 陈勇, 周瑶琪, 等. 流体包裹体成分测定的低温相变和显微拉曼光谱分析技术研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27 (3): 207~210.  
GE Yunjin, CHEN Yong, ZHOU Yaoqi, et al. Advance in low temperature phase transition and Raman spectrum technique in composition determination of fluid inclusions [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27 (3): 207~210.
- [19] 张甯, 田作基, 冷莹莹, 等. 烃和烃类包裹体的拉曼特征 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37 (7): 900~907.  
ZHANG Nai, TIAN Zuoji, LENG Yingying, et al. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50 (8): 1171~1178.
- [20] 何谋春, 吕新彪, 王群英. 有机包裹体的拉曼光谱测定 [J]. *石油实验地质*, 2002, 24 (2): 181~183, 186.  
HE Mouchun, LV Xinbiao, WANG Qunying. Measurement of laser Raman spectra in organic fluid inclusions [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2002, 24 (2): 181~183, 186.
- [21] 李荣西, 邸领军, 席胜利. 鄂尔多斯盆地米脂气田天然气逸散: 流体包裹体证据 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37 (S1): 103~109.  
LI Rongxi, DI Lingjun, XI Shengli. Natural gas leakage of Mizhi gas reservoir in Ordos Basin, recorded by natural gas fluid inclusion [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50 (S2): 124~132.
- [22] 杨华, 付金华, 魏新善. 鄂尔多斯盆地天然气成藏特征 [J]. *天然气工业*, 2005, 25 (4): 5~8.  
YANG Hua, FU Jinhua, WEI Xinshan. Characteristics of natural gas reservoir formation in E' Erduosi Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25 (4): 5~8.
- [23] 董会, 李宏, 王志海, 等. 应用有机包裹体研究天然气成藏特征——以鄂尔多斯盆地苏里格气田西部山 1 段为例 [J]. *西北地质*, 2016, 49 (2): 248~256.  
DONG Hui, LI Hong, WANG Zhihai, et al. Application of organic fluid inclusion to study the characteristics of gas reservoir formation: example from the Sulige gas field in western Ordos Basin [J]. *Northwestern Geology*, 2016, 49 (2): 248~256.
- [24] 刘新社, 周立发, 侯云东, 等. 运用流体包裹体研究鄂尔多斯盆地上古生界天然气成藏 [J]. *石油学报*, 2007, 28 (6): 38~42.  
LIU Xinshe, ZHOU Lifa, HOU Yundong, et al. Study of gas charging in the Upper Paleozoic of Ordos Basin using fluid inclusion [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28 (6): 38~42.
- [25] 邢振辉, 程林松, 周新桂, 等. 鄂尔多斯盆地北部塔巴庙地区上古生界致密砂岩气藏天然裂缝形成机理浅析 [J]. *地质力学学报*, 2005, 11 (1): 33~42.  
XING Zhenhui, CHENG Linsong, ZHOU Xingui, et al. Mechanism of natural fracture formation in the Upper Paleozoic tight sand gas reservoirs in the Tabamiao area, North Ordos Basin [J]. *Journal of Geomechanics*, 2005, 11 (1): 33~42.
- [26] 张福礼. 鄂尔多斯盆地早古生代复合的古构造体系与天然气 [J]. *地质力学学报*, 2002, 8 (3): 193~200.  
ZHANG Fuli. Compound ancient tectonic system and natural gas of early Paleozoic in Ordos Basin [J]. *Journal of Geomechanics*, 2002, 8 (3): 193~200.
- [27] 殷秀兰, 周东升, 吕杰堂, 等. 渤中坳陷流体包裹体特征及其对成藏研究的意义 [J]. *地质力学学报*, 2006, 12 (1): 84~90.  
YIN Xiulan, ZHOU Dongsheng, LV Jietang, et al. Characteristics of fluid inclusions and their significance for research on oil accumulation in the central Bohai depression [J]. *Journal of Geomechanics*, 2006, 12 (1): 84~90.
- [28] 毛鑫, 陈勇, 周瑶琪, 等. 储层烃类包裹体类型识别与 PVT 模拟方法 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29 (6): 751~756.  
MAO Cui, CHEN Yong, ZHOU Yaoqi, et al. Identification of hydrocarbon inclusion types and PVT simulation methods [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29 (6): 751~756.
- [29] 施伟军, 蒋宏, 席斌斌, 等. 油气包裹体成分及特征分析方法研究 [J]. *石油实验地质*, 2009, 31 (6): 643~648.  
SHI Weijun, JIANG Hong, XIBinbin, et al. Studies of analysis approaches of oil-and-gas inclusion composition and characteristics [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31 (6): 643~648.
- [30] 张敏, 张建峰, 李林强, 等. 激光拉曼探针在流体包裹体研究中的应用 [J]. *世界核地质科学*, 2007, 24 (4): 238~244.  
ZHANG Min, ZHANG Jianfeng, LI Linqiang, et al. The application of laser Raman microprobe to the study of fluid inclusion [J]. *World Nuclear Geoscience*, 2007, 24 (4): 238~244.

# APPLICATION OF LASER RAMAN SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF ORGANIC INCLUSIONS: A CASE STUDY ON OIL AND GAS INCLUSIONS IN THE 8<sup>th</sup> MEMBER OF THE SHIHEZI FORMATION IN WESTERN SULIGE GASFIELD

DONG Hui<sup>1,2</sup>, WANG Zhihai<sup>1,2</sup>, DONG Min<sup>3</sup>, LI Hong<sup>4</sup>, WEI Xiaoyan<sup>1,2</sup>, LIANG Jiwei<sup>2,5</sup>

(1. Xi'an Center of Geological Survey, CGS, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, MLR, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

3. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 10081, China;

4. Shaanxi geology and mineral survey and development Corporation of physical and chemical exploration team, Xi'an 710043, Shaanxi, China;

5. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract:** Based on the application of laser raman microprobe analysis in situ technique, the nature of oil and gas inclusions in the 8<sup>th</sup> member of the Shihezi formation in western Sulige gas field was identified. The composition and relative molar fraction of phase II hydrocarbon-bearing organic inclusions in the healing fracture of the quartz grain surface and in the secondary enlargement margin were determined. The results show that the early-stage inclusions mainly are gas-liquid two-phase organic inclusions containing gaseous hydrocarbon and brine gaseous hydrocarbon, and the late-stage inclusions are gas-liquid two-phase organic inclusions containing gaseous hydrocarbon; The gas phase is dominated by gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>, and the CO, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> are dissolved in it; the liquid phase mainly is consist of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, and also contains a very small amount of anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (less than 0.03 mol/L). The research makes clear that the early-stage organic inclusions contain large amounts of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and a small amount of inorganic gas of low carbon alkane. It indicates that the early maturity of organic matter was in immature-low mature stage. Although natural gas is generated, the migration is limited in scale. The organic inclusions are few and far between. It reflects the replacement of formation water by natural gas entering reservoir. The late-stage organic inclusions are the opposite. The content of hydrocarbons and N<sub>2</sub> are higher, but the content of CO<sub>2</sub>, inorganic gas and H<sub>2</sub>O are lower. It represents the characteristics of the peak of oil and gas formation and large-scale oil and gas accumulation. It provides a scientific basis for the thermal evolution of organic matter, the generation and migration of oil and gas, and the division of oil and gas accumulation stages.

**Key words:** Sulige gas field; micro laser raman spectroscopy; organic inclusions; gas phase composition; liquid phase composition