

文章编号: 0253-2697(2022)06-0816-13 DOI:10.7623/syxb202206006

荧光光谱技术在页岩油地质评价中的应用

田 雨¹ 刘可禹¹ 蒲秀刚² 赵建华¹ 陈国辉³ 张雅琦¹ 翟 坤¹ 宋雅雅¹

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院 山东青岛 266580; 2. 中国石油大港油田公司 天津 300280;
3. 中国地质大学(武汉)资源学院 湖北武汉 430074)

摘要:页岩的纹层状构造特征导致其具有强非均质性,研究页岩的含油性需要高精度、高分辨率的技术手段。同步荧光光谱(SFS)法和全息扫描荧光光谱(TSF)法在页岩非均质性研究中有较好的应用前景,可聚焦到纹层尺度进行微区分析。对渤海湾盆地和四川盆地不同成熟度页岩样品开展的荧光光谱分析表明,随着有机质热演化程度加深,页岩中可溶有机质的荧光峰具有先红移后蓝移、荧光强度逐渐降低的变化特征。荧光参数 R_1 代表了三环芳烃与四环芳烃的总荧光强度与二环芳烃荧光强度的比值,可作为一种成熟度指标。当页岩进入生油窗后,其 $R_1 > 1.5$,并随着成熟度增大, R_1 逐渐减小;对于进入高成熟的热演化生气阶段的页岩,当其 R_1 表现出无明显变化规律时,荧光强度越小,演化程度越高。结合主成分分析和回归分析,建立了基于荧光参数表征页岩含油量的定量计算模型,达到在纹层、岩心尺度上评价不同岩相不同纹层中页岩油赋存情况的目的。

关键词:全息扫描荧光光谱;同步荧光光谱;成熟度;页岩含油性;纹层尺度分析

中图分类号:TE135.1 文献标识码:A

Application of fluorescence spectroscopy in geological evaluation of shale oil

Tian Yu¹ Liu Keyu¹ Pu Xiugang² Zhao Jianhua¹ Chen Guohui³ Zhang Yaqi¹ Zhai Kun¹ Song Yaya¹

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum, Shandong Qingdao 266580, China; 2. PetroChina Dagang Oilfield Company, Tianjin 300280, China; 3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Hubei Wuhan 430074, China)

Abstract: Shale possesses strong heterogeneity because of its lamellar structure. High-precision and high-resolution technical means are required for studying shale oiliness. Synchronous fluorescence spectroscopy (SFS) and total scanning fluorescence (TSF) have good application prospects in research of shale heterogeneity, and they can focus on the layer size for micro-zone analysis. The fluorescence spectrum analysis of shale samples with different maturities from Bohai Bay Basin and Sichuan Basin shows that the fluorescence peak of soluble organic matters in shale shows a red shift first and blue shift later, as well as gradual decrease of fluorescence intensity with the thermal evolution of organic matters. The fluorescence parameter R_1 represents the ratio of the total fluorescence intensity of tricyclic and tetracyclic aromatic hydrocarbons to the intensity of bicyclic aromatic hydrocarbon and can be used as a maturity index. When shale has entered into the oil generation window, R_1 is greater than 1.5. With the increasing of the maturity, R_1 decreases gradually. For the shale entering the stage of highly mature thermal evolution and gas generation, when R_1 shows no obvious change law, the lower the fluorescence intensity, the higher the evolution degree. Further, according to the principal component analysis and regression analysis, a quantitative calculation model of shale oil content based on fluorescence parameters is established to carry out the evaluation of shale oil occurrence in different lithofacies and laminated reservoirs on the scale of laminae and cores.

Key words: total scanning fluorescence; synchronous fluorescence; maturity; shale oiliness; laminae-scale analysis

引用:田雨,刘可禹,蒲秀刚,赵建华,陈国辉,张雅琦,翟坤,宋雅雅. 荧光光谱技术在页岩油地质评价中的应用[J]. 石油学报, 2022, 43(6):816-828.

Cite: TIAN Yu, LIU Keyu, PU Xiugang, ZHAO Jianhua, CHEN Guohui, ZHANG Yaqi, ZHAI Kun, SONG Yaya. Application of fluorescence spectroscopy in geological evaluation of shale oil[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(6):816-828.

荧光光谱分析在油气勘探开发领域的应用已超过百年。石油中的荧光主要来自芳香烃组分。前人研究认为,原油中的芳烃化合物富含特殊的地球化学信

息^[1-2],芳烃化合物的荧光特性不仅可用于分析原油和油包裹体,还能反映成烃母质信息,进而确定沉积环境等^[3-4]。荧光光谱分析作为一种简便、经济快速的研究

基金项目:国家自然科学基金项目“特提斯构造域中东部典型前陆盆地形成演化机制与油气富集效应”(No. 92055204)、国家自然科学基金重点项目“陆相页岩油在基质-裂缝体系中的多尺度运移机理研究”(No. 05E18010210)和国家自然科学基金创新研究群体项目“油气成藏机理”(No. 41821002)资助。

第一作者:田雨,女,1997年11月生,2019年获中国石油大学(华东)学士学位,现为中国石油大学(华东)硕士研究生,主要从事页岩油地质评价研究。Email: tianyu_upc@163.com

通信作者:刘可禹,男,1963年10月生,1994年获澳大利亚国立大学博士学位,现为中国石油大学(华东)地球科学与技术学院教授、博士生导师,主要从事含油气系统分析。Email: liukeyu@upc.edu.cn

石油或油包裹体性质的方法, 以往主要应用于化探分析、环境检测^[5-6]、石油烃类污染鉴别^[7]和前期石油勘探等领域^[8-9], 但近年来随着技术发展, 已逐步应用于研究油气来源、有机质成熟度^[10]以及油气成藏过程^[11-12], 如油气性质分析^[13]、油气运移路径追踪^[14-15]、原油类型鉴别及油源对比^[16-17]、原油及烃源岩的热演化程度判别^[18-19]、储层运移通道与古油水界面鉴定、储层含油气性识别等^[20-21]。此外, 荧光光谱分析在定量研究中也具有一定优势。前人研究发现, 原油萃取液的荧光强度与萃取液中所含原油的浓度成正比^[22-23]。基于此, 通过荧光强度的高低及荧光光谱特征可推测荧光物质的相对含量, 进而确定原油饱和度等参数^[24]。

页岩储集层具有致密、低孔渗, 原生源储、滞留富集^[25]的特征, 因此其含油性在勘探开发中尤为重要^[26]。目前, 页岩油气革命正在进行, 中国陆相富有机质页岩中的油气资源正在成为潜在的勘探目标^[27]。页岩成熟度、可溶有机质组分和含油性是页岩油地质评价的 3 项关键指标。其中, 表征页岩成熟度指标的参数包括镜质体反射率(R_o)、岩石热解参数和分子标志物参数等。在实际应用中, 有学者认为镜质体的反射率由于容易被抑制或因镜质体异常增大而导致 R_o 异常^[28]; 而对于下古生界海相烃源岩, 由于其缺乏镜质组, 则无法用 R_o 作为成熟度指标。有学者曾尝试用笔石体反射率^[29-30]、动物有机碎屑组分^[31]、固体沥青反射率^[32]、分子有机地球化学参数和热解峰等作为成熟度指标^[33-34], 但对于页岩油评价而言, 并非在所有页岩中都易找到可供反射率测定的固体沥青和笔石体^[35], 且在高成熟—过成熟页岩中可溶有机质含量和热解参数低, 无法实现有效应用^[36]。因此, 对于无法有效识别镜质体的烃源岩以及下古生界高成熟—过成熟海相页岩, 寻找一种有效评价成熟度的参数是一直以来的研究难点。表征含油性的方法包括氯仿沥青“ A ”含量^[37-38]、岩石热解^[39-40]、核磁共振^[41]和岩石物理分析等。尽管这些方法目前在研究中已有广泛应用, 但对于页岩油评价而言, 氯仿沥青“ A ”分析所需抽提物的用量较大, 无法对具有强非均质性的页岩做到精密分析, 核磁共振测试需要柱状块样, 尚缺少分析页岩纹层之间含油性差异的技术。鉴于以上技术问题, 且考虑到中国陆相富有机质页岩中矿物组成、含油性及储集性能具有强非均质性的特点, 笔者对荧光光谱技术在页岩油评价中的应用开展了分析, 该技术具有灵敏度高、分析快速(测试时间约 15 s/次~7 min/次)、所需样品少(约 0.1 g 粉末样)、经济高效、微区取样的优点, 可以在页岩非均质性研究方面发挥其优势。

笔者以渤海湾盆地东营凹陷沙河街组三段(沙三段)—沙河街组四段(沙四段)页岩、大民屯凹陷沙四段页

岩、沧东凹陷孔店组二段(孔二段)页岩和四川盆地五峰组—龙马溪组页岩为研究对象, 以荧光光谱分析为技术手段, 聚焦纹层尺度, 对页岩样品开展了毫米—厘米尺度全序列微区测试。基于有机质成熟度、岩石可溶有机组分和含油性等信息, 结合常规地球化学测试, 探索了荧光光谱技术在表征页岩成熟度、页岩油组分及含油量等方面的应用方法。以期页岩油的地质评价提供可靠参数, 进而为实际勘探提供指导方向与理论支撑。

1 荧光光谱技术及发光原理

探究芳烃化合物的荧光要从分析其分子的能级结构开始。当具有荧光特性的分子因吸光而被激发到电子激发态时, 会通过发射荧光、非辐射衰减、光化学反应 3 种途径放出能量并回到稳定的基态。3 种途径以速率常数最大者占主导地位。因此, 要使荧光物质发出强的荧光, 其发射荧光的速率常数要大于其他两个途径^[42]。强荧光物质往往具备以下 4 个特征: 大的共轭 π 键(如苯、1,3-丁二烯等)、刚性的平面结构(如苯环、烯烃的顺反异构)、最低单线电子激发态为 $\pi \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁型(如不含 N、O、S 等杂原子的有机荧光体)、取代基团为给电子取代基(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{CN}$)。

荧光光谱技术最早采用固定的荧光激发光谱和发射光谱进行扫描, 但在运用这种常规荧光法直接分析原油中的多组分混合物时会遇到光谱互相重叠、不易分辨等问题。Lloyd^[43]提出应用同步荧光光谱法(SFS)对原油中的多环芳烃混合物进行测定, 该方法设置激发光与发射光的波长同时变化, 且保持固定的波长间隔(20~25 nm), 最终得到发射波长与荧光强度的光谱图。对于多环芳烃混合物来说, SFS 可简化光谱, 使得谱带变窄并减少光谱重叠、提高分辨率, 且更容易根据荧光峰来区分所含物质。全息扫描荧光光谱(TSF)法由 Liu 等^[21]提出, 该方法利用波长连续变化的激发光扫描得到发射光谱, 并用三维渲染图或等值线图来显示结果。Liu 等^[44]提出应用 TSF 来反映岩石成熟度的方法, 该方法使用非常少量的样品, 通过快速、简单、高效地测定可溶有机质萃取液的荧光参数, 得到岩石的热演化程度。SFS 法和 TSF 法的数据采集均为同步荧光扫描, 所不同的是: SFS 法得到的是二维荧光光谱曲线, 激发光波长不断变化, 且激发光与发射光的波长差固定; 而 TSF 法得到的是三维荧光光谱图, 以波长不断变化的激发光对荧光物质进行多次扫描测试, 得到多条发射光谱曲线, 从而获取整个激发波长和发射波长范围内所有荧光峰的位置和相对强度等更全面信息。

TSF 的光谱特征可用 5 个参数进行表征: 最大强

度、最大激发波长、最大发射波长、 R_1 和 R_2 ^[45]。荧光光谱的主峰位置代表烃类中产生荧光的主要化学成分;主峰的激发波长和发射波长取决于在烃类中主要荧光物质的荧光峰位置,可以反映原油的密度和组成。 R_1 为在 270 nm 激发光下,对应发射波长为 360 nm 处的荧光强度与对应发射波长为 320 nm 处的荧光强度的比值,可作为表征成熟度的参数被广泛应用。Brooks 等^[46]认为, R_1 代表了原油中的芳烃组成,可反映三环芳烃、四环芳烃荧光强度总和与二环芳烃荧光强度的比值,一般在 $R_1 > 1.5$ 时为大量生油阶段。Barwise 等^[47]认为, A_3 [其定义为 C_{20} 三芳甾烷/($C_{20} + C_{28}$) 三芳甾烷比值]是基于芳构化甾烷的分子成熟度参数, R_1 与 A_3 具有相关性,即随着 A_3 增加, R_1 明显降低。Liu 等^[48]研究发现,中国济阳坳陷和澳大利亚 Vulcan 坳陷原油 TSF 分析的 R_1 参数与 $T_s/(T_s + T_m)$ 生物标志化合物参数具有相关性,即随着 R_1 递增, $T_s/(T_s + T_m)$ 逐渐减少。 R_2 为在 260 nm 激发光下,对应发射波长 360 nm 处的荧光强度与对应发射波长 320 nm 处的荧光强度的比值,其参数代表的意义与 R_1 一致。

表 1 钻井岩心样品信息

Table 1 Information of drilling core samples

地区	样品数	层位	深度/m	R_o /%	有机质类型
渤海湾盆地东营凹陷	31	沙河街组三段下亚段—沙河街组四段上亚段	3057.2~3833.8	0.67~0.90	I型和II ₁ 型为主
渤海湾盆地大民屯凹陷	11	沙河街组四段下部	3184.9~3348.7	0.60~1.20	I型为主,其次为II ₁ 型和II ₂ 型
渤海湾盆地沧东凹陷	44	孔店组二段	2970.5~3286.6	0.72~0.96	I型为主,部分为II ₁ 型,少量为II ₂ 型
四川盆地涪陵地区	19	五峰组—龙马溪组	2263.3~2892.8	2.50~3.00	I型为主

2.2 页岩热模拟实验样品制备

对大民屯凹陷 AX 井页岩进行了热模拟实验。实验设置的起始温度为 200 °C,升温速率为 20 °C/h,最终得到 6 个热模拟后的粉末样品,最高温度达到 526.3 °C。Easy R_o 计算采用 Burnham 等^[54]提出的数值模拟法。该方法分别考虑了有机质演化过程中分子结构脱水、脱二氧化碳、脱甲基和脱高碳数烷基等反应所需的活化能,并依据 Arrhenius 化学动力学模型以及 R_o 与碳含量、H/C、O/C 原子比值的的关系,计算得到 Easy R_o (表 2)。

2.3 实验方法

三维 TSF 法与二维 SFS 法均使用 Agilent 公司的 Varian Cary Eclipse 型荧光分光光度计,数据采集均采用同步扫描模式(synchronous scan),但二者所设置的仪器参数略有不同(表 3)。样品的前处理只需要 0.01~0.20 g 页岩粉末样品或 0.1~1.0 mg 页岩抽提物(芳烃、非烃、沥青质)。前处理过程为:将页岩粉末样品或页岩抽提物放入 20 ml 玻璃瓶中,加入 20 ml 二

2 样品与实验

2.1 钻井岩心样品

样品来自渤海湾盆地和四川盆地不同成熟度的页岩(表 1)。其中,31 件岩心样品来自渤海湾盆地东营凹陷沙三段下亚段—沙四段上亚段富有机质纹层状/块状页岩,其有机质类型以 I 型和 II₁ 型为主,有机质丰度较高[总有机碳(TOC)含量大于 2%],生烃潜力大, R_o 为 0.67%~0.90%^[49-50];11 件岩心样品来自渤海湾盆地大民屯凹陷沙四段下部灰黑色油页岩,其有机质类型以 I 型为主,其次为 II₁ 型和 II₂ 型,模拟的镜质体反射率(Easy R_o)为 0.6%~1.2%^[51];44 件岩心样品来自渤海湾盆地沧东凹陷孔二段灰黑色纹层状/块状页岩,其有机质类型以 I 型为主,部分为 II₁ 型,少量为 II₂ 型, R_o 为 0.72%~0.96%,最高可达 1.30%^[52],反映有机质处于成熟阶段;19 件岩心样品来自四川盆地涪陵地区上奥陶统五峰组—下志留统龙马溪组黑色碳质页岩,富含有机质,处于过成熟阶段, R_o 为 2.5%~3.0%^[53]。

表 2 渤海湾盆地大民屯凹陷 AX 井页岩热模拟温度及岩石热解参数

Table 2 Thermal simulation temperature and rock pyrolysis parameters of shales from Well AX in Damintun sag, Bohai Bay Basin

样品号	热模拟温度/°C	Easy R_o /%	S_1 /(mg/g)	S_2 /(mg/g)	S_2' /(mg/g)	R_1
17-A	364.1	0.7	0.53	97.17	95.97	6.09
17-B	400.5	0.9	0.92	81.43	79.30	7.10
17-C	426.5	1.1	1.21	16.20	12.70	8.22
17-D	443.2	1.3	1.61	5.43	4.17	6.85
17-E	473.8	1.7	0.63	1.37	2.06	4.30
17-F	526.3	2.5	1.76	0.10	0.54	1.12

氯甲烷溶液,在超声波仪器中处理 10 min,静置后等待岩石粉末沉于玻璃瓶底部;取 3~5 ml 萃取液于石英比色皿中,放入荧光分光光度计进行测试。实验过程中发现,萃取液浓度对样品的荧光强度和光谱特征很敏感。样品的含油量过高可能导致荧光淬灭现象发生,在这种情况下需要对二氯甲烷萃取液进行稀释再测试。

表 3 荧光光谱分析的参数设置

Table 3 Parameter setting of fluorescence spectrum analysis

类型	激发波长/ nm	发射波长/ nm	Delta 波长/ nm	激发狭缝/ nm	发射狭缝/ nm	扫描速度/ (nm/min)	数据间隔/ nm	三维 模式
二维同步荧光分析(SFS)	200~600	225~625	25	2.5	5	600	1	OFF
三维全息扫描荧光分析(TSF)	220~340	250~540	30	5.0	10	1200	2	ON

为了定量表征页岩的含油性,笔者对页岩样品进行了 TOC 含量测试、氯仿沥青“*A*”抽提、抽提前后岩石热解分析、抽提物族组分分离、饱和烃和芳烃色谱-质谱分析等常规地球化学测试,这些测试结果可为应用荧光光谱法定量表征页岩的含油性提供数据支撑。测试过程遵循石油天然气行业标准(GB/T 19145—2003^[55]、SY/T 5118—2021^[56]和 SY/T 5119—2008^[57])。

3 结果与讨论

3.1 页岩可溶有机质组分的荧光光谱特征

通过对渤海湾盆地沧东凹陷和东营凹陷页岩样品中的可溶有机质进行组分分离,得到饱和烃、芳烃、非烃和沥青质 4 种组分。由于饱和烃没有荧光效应,笔者对其余 3 种组分开展了二维 SFS 和三维 TSF 测试

分析。沧东凹陷和东营凹陷 47 件页岩的芳烃、非烃、沥青质组分及页岩抽提物的荧光光谱均有一个特征荧光峰(图 1),且不同组分特征峰的位置有明显差异。其中,芳烃与页岩抽提物的荧光峰特征最为相似,非烃和沥青质均发生荧光峰红移现象,即荧光峰向激发波长和发射波长更大处移动。二维 SFS 曲线(图 2)显示,在芳烃、非烃和沥青质 3 种组分中,芳烃的光谱曲线与页岩抽提物的光谱曲线最为相似,均为双峰型,且其荧光强度较高;非烃和沥青质属于极性化合物,多以有机质复合体形式存在,二者的荧光特征显示波长发生红移,且荧光强度相对较低。页岩抽提物中发荧光的物质主要为芳烃组分,轻组分的荧光峰对应的发射波长更短,但随着组分芳环数和分子量增大,光谱曲线图中荧光峰的位置会发生红移。

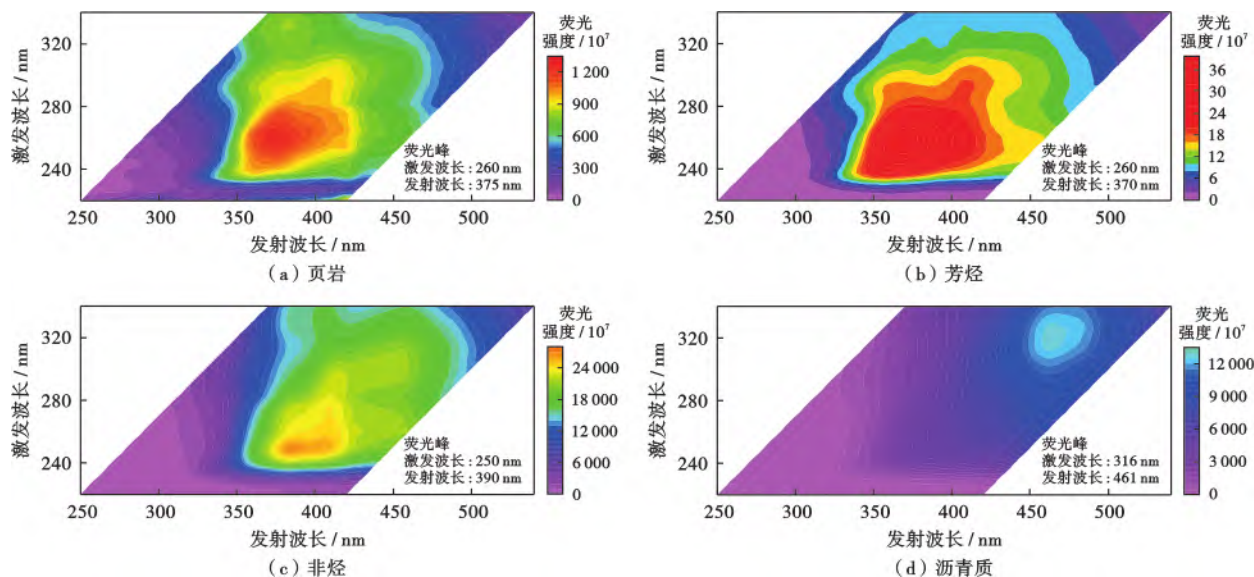


图 1 渤海湾盆地沧东凹陷 GX 井 3 166.49 m 处纹层状白云质页岩及其抽提物的三维荧光光谱

Fig. 1 Three dimensional fluorescence spectra of laminated dolomitic shale and its extracts from Well GX at a depth of 3 166.49 m in Cangdong sag, Bohai Bay Basin

页岩可溶有机质中的芳烃组分具有强荧光性。为了探究不同芳烃化合物的荧光特征,笔者对沧东凹陷孔二段页岩抽提物中的芳烃组分进行了气相色谱-质谱(GC-MS)分析(图 3)。分析结果显示,页岩抽提物的芳烃组分以三环稠环芳烃(菲系列化合物)和 3 个芳香环的三芳甾烷系列化合物为主,二环芳香烃的萘系列化合物很少。Wakeham^[58]对原油中 4 种不同柱层

析馏分开展了荧光测试,得到不同极性有机试剂萃取馏分的二维 SFS 曲线(图 4),且测试结果表明不同环数芳烃化合物的荧光峰分布在特定的波长段范围。笔者根据不同组分的荧光峰特征及芳烃 GC-MS 分析结果,结合页岩抽提物二维 SFS 曲线(图 2)对不同环数的芳烃以及非烃、沥青质进行了区分。SFS 曲线中,三环芳烃、四环芳烃化合物的荧光峰分布于发射波长为

240~370 nm 处,五环及以上芳烃化合物的荧光峰分布于发射波长为 370~440 nm 处,非烃组分的荧光峰分布于发射波长为 440~500 nm 处,沥青质组分的荧光峰分布于发射波长为 500~600 nm 处。

荧光光谱技术可以通过波段区分不同化学结构的物质。通过三维荧光光谱检测得到的荧光物质的丰富信息,在三维等值线图中标注出不同的可溶有机组分荧光峰位置,可直观地分析页岩样品中各组分的相对含量。由于芳烃组分在原油荧光性上占主导,在 SFS 曲线中将芳烃细分为不同环数的化合物将有利于了解页岩中的有机质在热演化过程中分子结构的细微变化。

3.2 荧光参数表征页岩成熟度

R_o 作为目前应用较多的岩石成熟度指标,反映岩石演化过程中沉积有机质(镜质体)的光学特性,其值

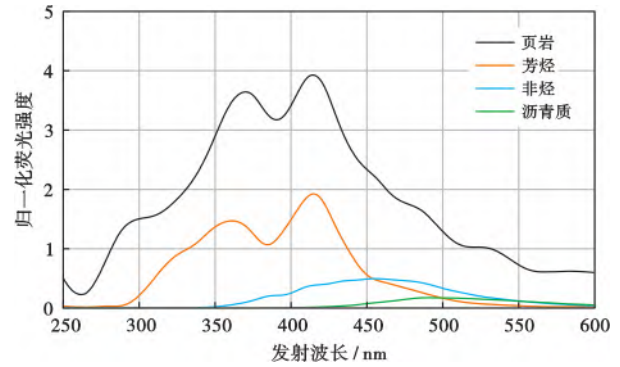
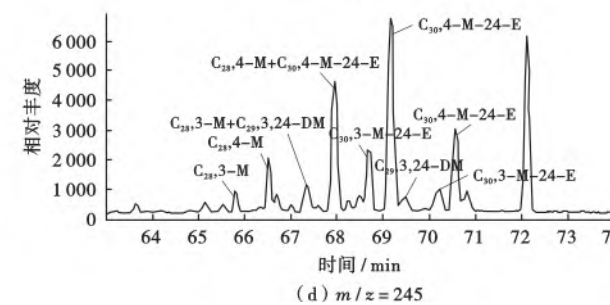
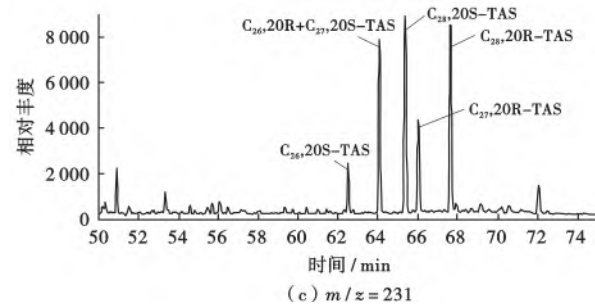
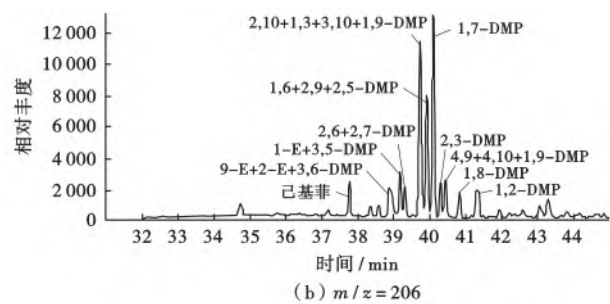
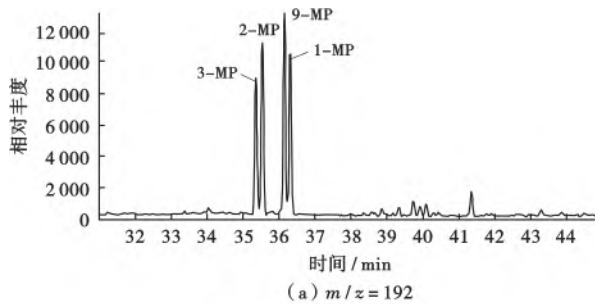


图2 渤海湾盆地沧东凹陷GX井3166.49m处层状白云质页岩及其抽提物的二维同步荧光光谱
Fig. 2 Two-dimensional synchronous fluorescence spectra of laminated dolomitic shale and its extracts from Well GX at a depth of 3166.49 m in Cangdong sag, Bohai Bay Basin



注:MP—甲基菲;DMP—二甲基菲;TAS—三芳甲基萘烷;M—甲基;DM—二甲基;E—乙基。

图3 不同环数芳烃化合物的气相色谱-质谱分析

Fig. 3 Analysis of different polycyclic aromatic compounds by gas chromatography-mass spectrometry

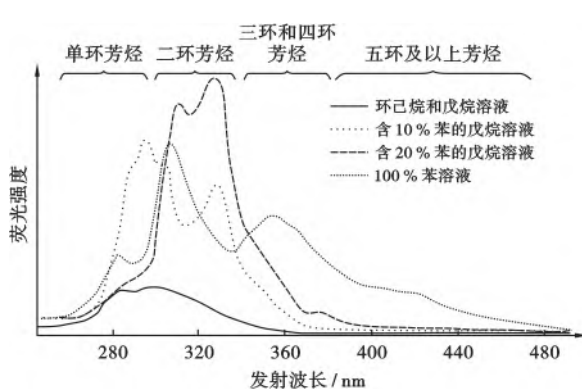


图4 不同芳烃化合物的二维同步荧光光谱(据文献[55])
Fig. 4 Two dimensional synchronous fluorescence spectra of different aromatic compounds

为大量反射率数据统计的平均值或直方图中出现频率最高的值,其本身与烃类的生成并没有必然内在联系^[59]。由于页岩油具有自生自储的特点,页岩生成的烃类大部分为原地储存,未发生远距离运移,因此笔者尝试通过直接测试有机质的成烃产物(抽提出的可溶烃),得到荧光参数 R_1 值并推测不同岩石有机质演化程度的差异。为了对比页岩的荧光特征与成熟度的关系,笔者通过实验室热模拟页岩样品以及页岩岩心样品中可溶烃的荧光光谱分析,对荧光光谱特征与成熟度指标(Easy R_o)和生物标志化合物的相关关系展开详细研究。

图5为渤海湾盆地大民屯凹陷AX井不同热模拟

演化程度 ($Easy R_o$) 下页岩样品的荧光光谱, 标注了芳烃、非烃、沥青质 3 种组分的荧光峰位置。从分析的样品来看, 随着成熟度增加 (表 2), 其光谱变化特征有以下规律: 样品 17-A 处于低成熟阶段, 光谱图中荧光峰位于芳烃峰的位置 [图 5(a)]; 样品 17-B 到样品 17-E 均处于成熟阶段, 随着 R_o 增大, 先形成非烃和沥青质含量高的低熟油, 接着干酪根大量裂解生成正常油, 其荧光峰先发生红移, 随后又发生蓝移, 且荧光指纹圈范围先变大后变小 [图 5(b)—图 5(e)]; 样品 17-F 处于高成熟—过成熟阶段, 先形成的高分子烃类经热裂解后生成分子质量相对小的化合物, 荧光峰处于短波长处且荧光指纹圈范围小, 荧光强度较低 [图 5(f)]。结合干酪根演化规律对荧光光谱的变化特征进行分析认为: 在大民屯凹陷 AX 井区的早期生油阶段, 有胶质和

沥青质 (多为重杂原子化合物) 逐渐生成, 烃类是从原始有机物继承而来或经成岩作用早期阶段后转化而来, 荧光峰位于波长更大处; 随着热演化作用的进行, 有机质经受热后生成简单的更稳定的烷烃、环烷烃和芳香烃等分子, 而这些是由极性分子失去官能团或由干酪根侧链脱落所引起, 且在这一过程中烃类具有多环结构逐渐减少、链状结构占优势、低分子烃比例增加的特征, 其中, 芳香烃的生成量也相对减少; 当热演化作用超过生油窗, 干酪根上的侧链已基本脱落, 只生成短链烃, 而前期生成的长链烃也经受热作用影响, C—C 键断裂形成轻质烃和湿气。也正因如此, 图 5 中显示出了荧光峰先红移、后蓝移, 荧光强度逐渐降低 (芳香烃和胶质沥青质减少, 而烷烃和环烷烃含量增多) 的趋势。

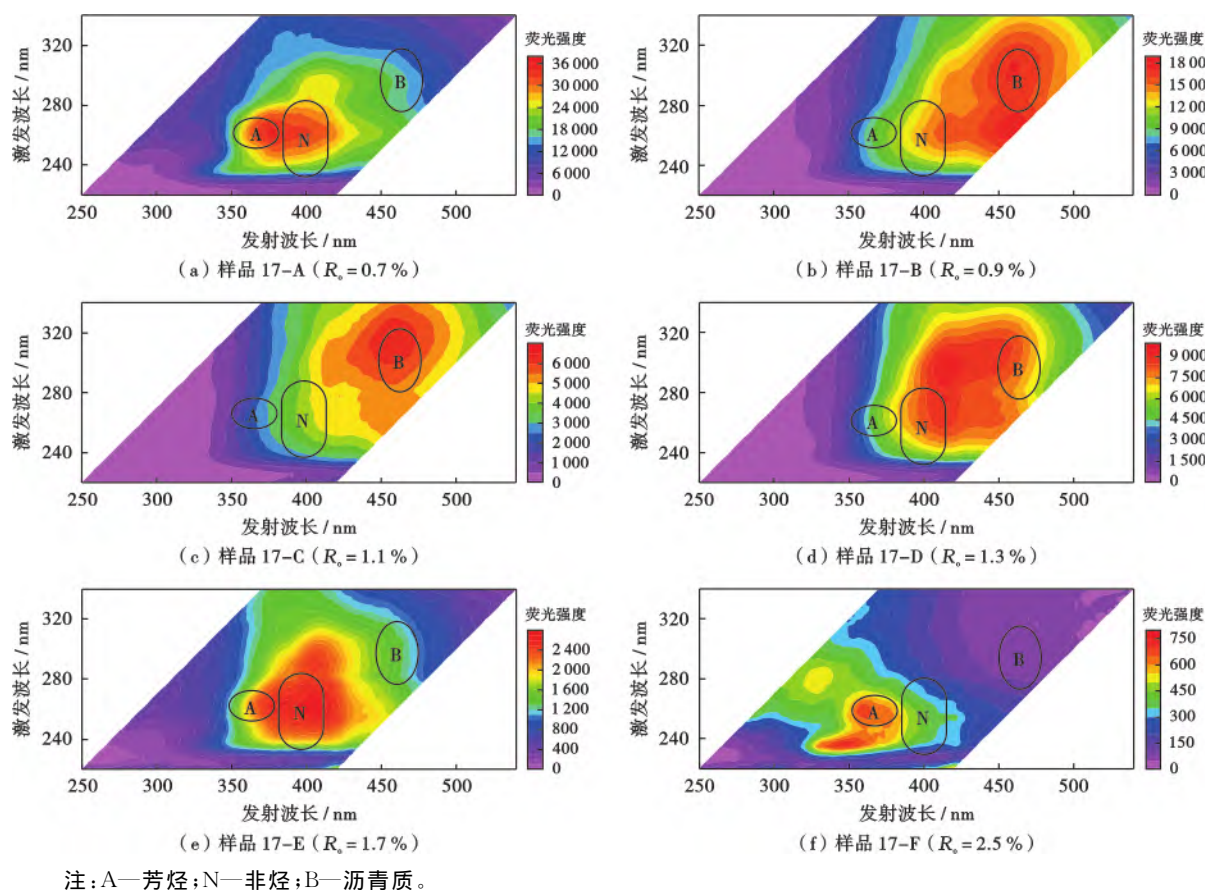


图 5 渤海湾盆地大民屯凹陷 AX 井热模拟页岩的三维荧光光谱

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of thermal simulation shale from Well AX in Damintun sag, Bohai Bay Basin

沉积有机质的热演化过程伴随着油气生成, 有机大分子不断发生的化学键断裂表现为分子量不断减小, 从高黏度、高密度的重质油逐渐转变为低黏度、低密度的轻质油, 最终产出甲烷和固体沥青^[60-61]。实验室热模拟页岩样品在不同热演化程度所对应可溶有机组分的荧光光谱特征可证实荧光光谱分

析可以反映油气在不同生成阶段有机质成分的变化, 进而可应用于分析油气的类型及有机质的热演化程度。

图 6 为实验室热模拟页岩样品的 $Easy R_o$ 与荧光参数 R_1 的关系图。当 $Easy R_o < 1.1\%$ 时, 二者呈正相关; 当 $Easy R_o > 1.1\%$ 时, 二者呈负相关。为了探

究利用荧光参数 R_1 表征成熟度的适用性,笔者进一步对实际岩心样品进行了测试分析。渤海湾盆地大民屯凹陷 SX 井页岩样品来自沙四段下部,其 R_o 为 0.6%~1.2%,处于低成熟—成熟阶段,图 7 显示页岩样品的 $T_s/(T_s+T_m)$ 与 R_1 有较好的负相关关系(其线性拟合的判定系数为 0.89),该特征与图 6 中 Easy $R_o > 1.1\%$ 时 R_1 的变化一致。图 8(a) 为东营凹陷沙三段下亚段—沙四段上亚段页岩的 R_1 和最高热解峰温 (T_{max}) 随深度变化关系,其中, LX1 井页岩样品的 T_{max} 为 427~450 °C,页岩中有机质的热演化程度变化较大, R_1 随深度增大出现逐渐减小的趋势。FX1 井页岩样品的 T_{max} 为 443~453 °C,指示页岩中的有机质处于成熟阶段且热演化程度较为接近, R_1 随深度变化的趋势不明显,但当 R_1 随深度降低时 T_{max} 值呈现增大的趋势[图 8(b)]。过成熟页岩的荧光光谱特征较为复杂,其荧光主要来自液体芳香烃和沥青质组分,而前人的研究多用荧光特征判别“油窗—湿气烃类”的成熟度,但无法判别天然气尤其是干气的成熟度。图 8(c) 为四川盆地五峰组—龙马溪组海相页岩的 R_1 随深度变化关系。其中, JX11 井中页岩的埋深较浅, R_1 随埋深增大有一定程度的递减趋势,但随深度增加,这种递减趋势逐渐减弱;而 JX143 井中页岩的埋深大于 2800 m,其 R_1 随深度无明显变化规律。笔者发现,将 R_1 用于成熟度指标仅适用于部分成熟度相对不高的过成熟阶段页岩,随着热演化程度继续进行, R_1 的指示意义逐渐减弱。对于热演化程度达到生干气阶段的页岩,当 R_1 随深度无明显变化规律时,由于同一摩尔质量下三环芳烃、四环芳烃的荧光强度要高于二环芳烃,因此可以考虑参照荧光强度的大小来判别页岩的成熟度。例如,与 JX11 井相比, JX143 井中页岩的荧光强度更低,热演化程度更高[图 8(d)]。

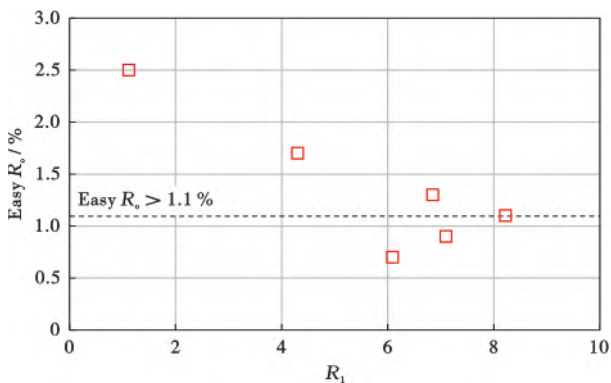


图 6 渤海湾盆地大民屯凹陷 AX 井热模拟页岩的 Easy R_o 与荧光参数 R_1 的关系

Fig. 6 Relationship between Easy R_o by thermal simulation and fluorescence parameter R_1 of shale from Well AX in Damintun sag, Bohai Bay Basin

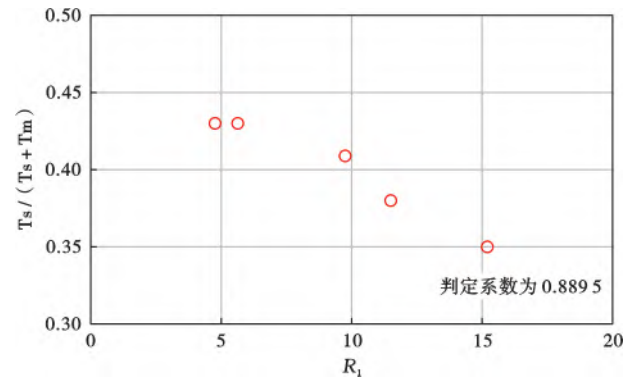


图 7 渤海湾盆地大民屯凹陷 SX 井页岩荧光参数 R_1 与 $T_s/(T_s+T_m)$ 关系

Fig. 7 Relationship between fluorescence parameter R_1 and index $T_s/(T_s+T_m)$ of shale from Well SX in Damintun sag, Bohai Bay Basin

T_{max} 与 R_o 可以根据一定区间段区分未成熟—过成熟有机质的成烃演化阶段,荧光光谱分析则是一种快速的原位检测方法。通过同一口井不同埋深页岩的荧光参数 R_1 的变化规律分析认为, R_1 也可以作为一种成熟度指标。为了更清晰地展示页岩在不同演化阶段 R_1 的差异性,并且尝试通过 R_1 、 R_2 分布的不同区间段来判别低成熟—过成熟有机质,笔者整体对比了四川盆地和渤海湾盆地不同成熟度页岩的荧光光谱特征(图 9)。在四川盆地涪陵地区,过成熟页岩的 R_1 和 R_2 均低于 5。渤海湾盆地沧东凹陷成熟页岩的 R_1 集中在 2.0~10.0, R_2 集中在 4.0~12.0;东营凹陷低成熟—成熟页岩的 R_1 集中在 5.0~10.0, R_2 集中在 6.0~17.0;大民屯凹陷页岩的 R_1 集中在 2.5~12.0, R_2 集中在 4.0~15.0,成熟度变化范围较大。东营凹陷和沧东凹陷页岩分别位于沙三段—沙四段和孔二段,样品的成熟度较为接近,处于大量生油阶段,其 R_1 均大于 1.5。图 9 中东营凹陷和沧东凹陷页岩 R_1 分布在 5.0~7.5 有较大范围重叠,但沧东凹陷页岩的成熟度略高,部分样品的 $R_1 < 5.0$,而东营凹陷页岩在 $R_1 > 10.0$ 时的分布特征可能是由于可溶有机质组分的差异造成。

结合实际岩心样品及热模拟页岩样品的实验结果分析,当页岩中的干酪根开始发生化学键断裂,进入生油期, R_1 与 Easy R_o 及反映成熟度的 $T_s/(T_s+T_m)$ 指标呈负相关关系时,利用 R_1 可以反映页岩中有机质的热演化程度。需要注意的是, R_1 对成熟度的判别通常适用于同一套烃源岩不同埋深的岩石样品。

3.3 荧光光谱方法表征页岩含油性

页岩中可溶有机质的荧光光谱分析得到大量数据,这些荧光光谱数据可反映多组分混合物的复杂信息,相互之间具有相关性,但也给荧光光谱数据的处理

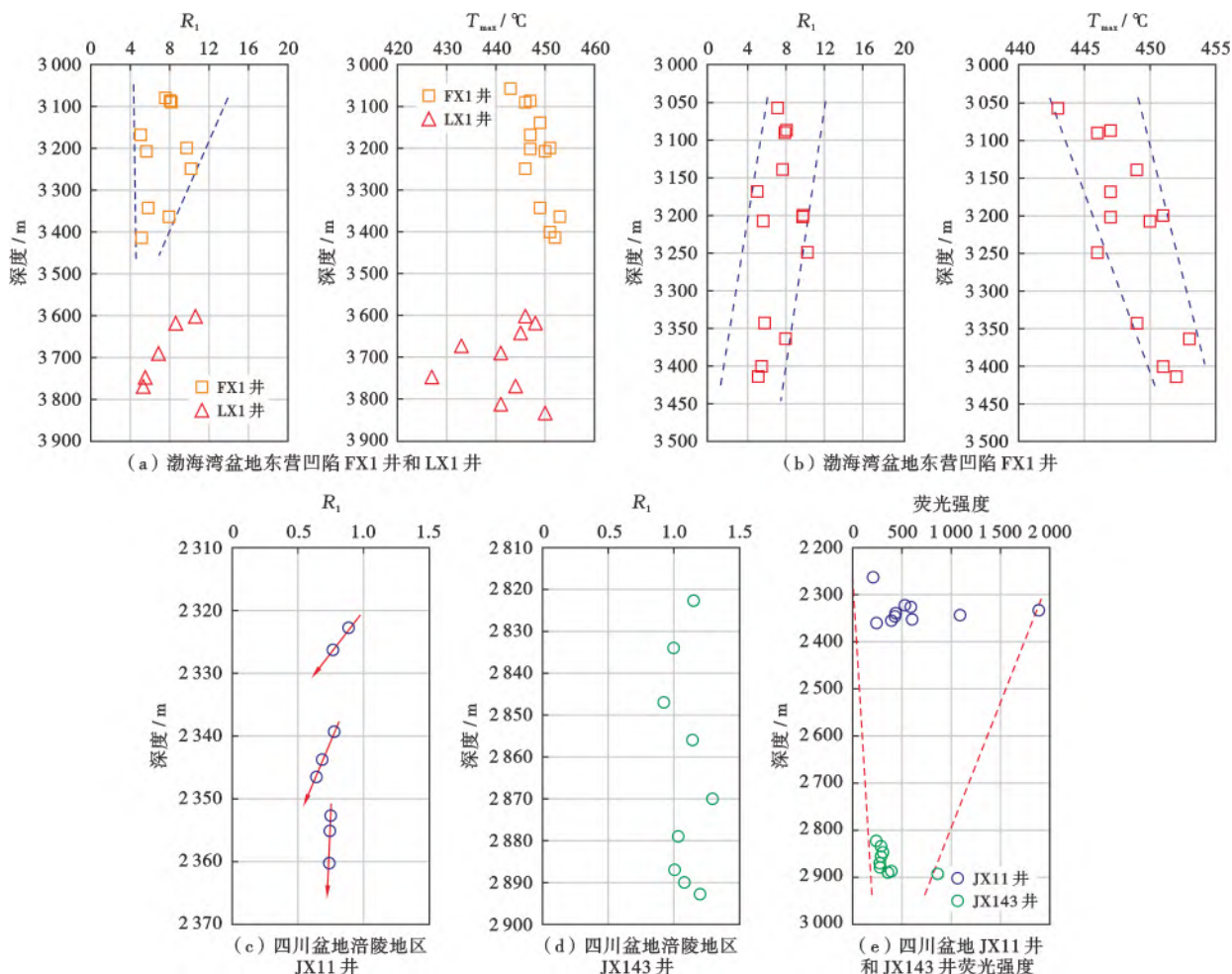


图 8 不同成熟度页岩荧光参数随深度的变化

Fig. 8 Variation of fluorescence parameters of different maturity shale with depth

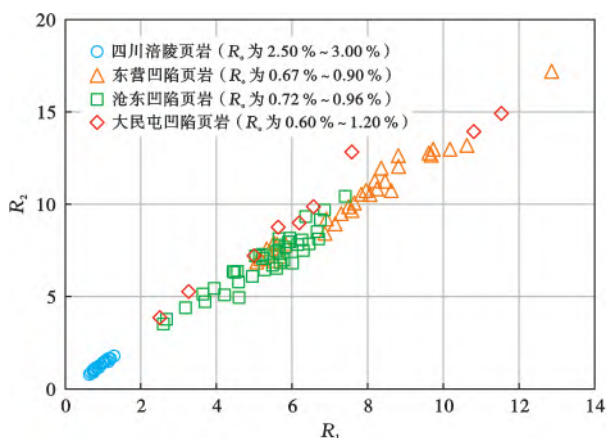


图 9 不同地区不同成熟度页岩荧光参数 R_1 和 R_2 的关系
Fig. 9 Relationship between fluorescence parameters R_1 and R_2 of shales with different maturity from different areas

提出了新的挑战。由于芳烃组分的荧光性更强,有学者认为荧光强度与含油量呈正相关,但在实际应用中则发现二者的相关性并不是很好。这是由于与油包裹体和原油相比,页岩抽提物的组分更复杂,各种组分和

复杂化合物的混合会导致荧光强度与含油量出现不一致的现象。为了解决这一问题,笔者引入化学计量学的分析方法,探索对页岩抽提物进行定量表征的计算模型。

3.3.1 页岩含油性定量表征的回归模型

主成分分析法是一种将多个指标转化为少数几个互不相关指标的数据降维法,可以有效地找出数据中最“主要”的元素和结构,揭示隐藏在复杂数据背后的简单结构^[62]。回归分析是一种预测性的建模技术,研究因变量(目标)和自变量(预测器)之间的关系。

笔者选用页岩样品的荧光光谱分析结果作为定量表征含油性模型的基础数据,将页岩抽提物的二维SFS曲线划分为不同波长段,即 240~370 nm(三环芳烃、四环芳烃)、370~440 nm(五环及以上芳烃化合物)、440~500 nm(非烃)和 500~600 nm(沥青质),并分别计算单个波长段内曲线积分,得到 4 个变量。接着,对变量进行标准化处理,对处理后的变量开展主成分分析,从 4 个变量中提取出两个主成分因子(F_1 、 F_2):

$$F_1 = 0.339I_{A1} - 0.052I_{A2} + 0.381I_R + 0.383I_B \quad (1)$$

$$F_2 = 0.065I_{A1} + 0.99I_{A2} - 0.117I_B \quad (2)$$

F_1, F_2 因子对原数据信息的提取度可达 98.2%。

之后,以常规分析的氯仿沥青“A”含量、游离烃含量(S_1)、热解含油量(T_O)分别作为因变量与 F_1, F_2 进行曲线拟合,选出最佳模型做变量转换,使其满足线性回归分析的条件。再以变量转换后的因子为自变量做线性回归分析,得到表征含油量的预测氯仿沥青“A”含量(X_{reg})、预测游离烃含量($S_{1,reg}$)、预测热解含油量($T_{O,reg}$)回归模型。

笔者用抽稀法对初步得到的多个回归模型进行了验证。以渤海湾盆地沧东凹陷孔二段页岩为例,选用 2/3 的页岩样品做常规地球化学分析得到对应的 3 个回归模型:

$$X_{reg} = 0.272 + 0.087F_1 - 0.035F_1^2 + 0.015F_1^3 - 0.778F_2^2 - 0.937F_2^3 \quad (3)$$

$$S_{1,reg} = 0.822 + 0.596F_1 - 0.018F_1^3 + 3.065F_2^2 + 2.932F_2^3 \quad (4)$$

$$T_{O,reg} = 3.359 + 7.084F_1 - 0.409F_1^3 - 18.423F_2 + 26.788F_2^3 \quad (5)$$

应用式(3)~式(5)的回归模型分别计算了剩余 1/3 页岩样品的 $X_{reg}, S_{1,reg}$ 和 $T_{O,reg}$ (表 4),并将其与利用常规地球化学方法实测得到的结果进行了对比(图 10)。其中,式(3)回归模型得到的 X_{reg} 与实测氯仿沥青“A”含量相关性最佳(判定系数为 0.89),式(5)回归模型得到的 $T_{O,reg}$ 与实测热解含油量的相关性最差。可能的原因在于,对于基于荧光光谱的回归模型分析和常规氯仿沥青“A”抽提法分析,二者均使用有机溶剂对页岩中可溶有机质抽提并进行定量表征,而岩石热解分析则需要经历物理升温过程才能促使其中的烃类释放。因此,笔者推荐用式(3)回归模型作为定量表征页岩含油量的最佳模型。

表 4 渤海湾盆地沧东凹陷 GX 井不同方法计算的页岩含油性

Table 4 Oil contents of shale from Well GX in Cangdong sag, Bohai Bay Basin by using different methods

样品号	岩性	深度/ m	TOC/ %	氯仿沥青 “A”/%	S_1 / (mg/g)	热解含油量 T_O /(mg/g)	回归预测氯仿沥青 “A”/%	回归预测 $S_{1,reg}$ /(mg/g)	回归预测 $T_{O,reg}$ /(mg/g)
4-14	纹层状白云质页岩	2972.91	2.95	0.11	0.98	5.76	0.17	1.10	7.32
6-60	块状白云质页岩	3037.82	1.98	0.09	0.94	5.55	0.11	0.85	3.97
6-64	纹层状白云质页岩	3038.68	2.04	0.08	1.21	4.84	0.12	0.85	1.49
6-70	纹层状长英质页岩	3040.77	3.52	0.13	1.40	11.07	0.21	1.31	10.23
6-79	纹层状混合页岩	3042.45	2.25	0.27	0.79	3.68	0.20	0.99	7.59
6-83	纹层状长英质页岩	3043.85	1.32	0.16	0.89	3.34	0.19	1.23	8.58
6-85	纹层状白云质页岩	3044.03	1.39	0.07	0.93	3.54	0.09	0.82	3.10
9-54	纹层状混合页岩	3118.11	3.07	0.25	1.32	6.05	0.25	0.90	6.53
9-57	纹层状长英质页岩	3119.07	4.29	0.09	1.18	8.43	0.31	1.32	10.99
9-60	纹层状长英质页岩	3119.60	3.31	0.10	1.35	5.52	0.31	1.13	7.46
9-62	纹层状长英质页岩	3120.65	7.73	0.28	1.37	23.12	0.22	1.15	9.40
11-23	纹层状白云质页岩	3164.20	1.05	0.48	1.61	9.72	0.35	1.60	9.76
11-25	纹层状混合页岩	3164.90	3.29	0.11	2.20	9.05	0.56	2.23	10.78
11-28	纹层状混合页岩	3165.20	0.68	0.08	0.59	1.43	0.13	0.93	3.32
17-46	纹层状混合页岩	3269.62	6.65	0.35	3.45	11.64	0.13	3.42	8.93
17-74	纹层状白云质页岩	3277.53	1.14	0.56	0.34	1.83	0.11	0.55	2.61
17-77	纹层状白云质页岩	3279.43	3.25	0.85	0.70	5.13	0.30	1.00	5.18
17-81	纹层状长英质页岩	3280.40	2.60	0.63	0.96	3.61	0.19	0.85	6.06

注: $T_O = (S_1 + S_2) - (S_1' + S_2')$, 其分析过程为对岩石粉末中可溶有机质用有机溶剂(二氯甲烷: 甲醇=93:7)抽提,并分别对抽提前后的样品进行岩石热解分析,计算抽提前后生烃潜量之差。其中, $S_1 + S_2$ 为抽提之前岩石热解分析的游离烃+热解烃(含有吸附烃), $S_1' + S_2'$ 为抽提之后岩石热解分析的束缚烃(由于毛细管压力封堵在孔隙中无法抽提出来)+热解烃(含有部分未抽提出的吸附烃)。

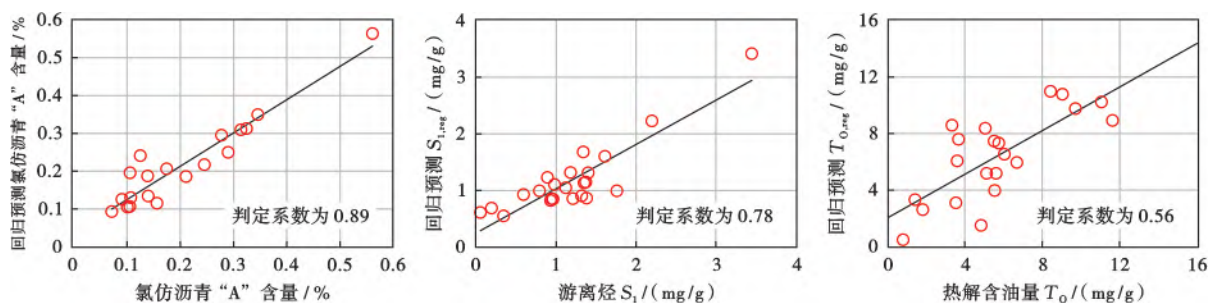


图 10 渤海湾盆地沧东凹陷 GX 井页岩基于回归模型法与常规地球化学测试得到的含油量关系

Fig. 10 Relationship of shale oil contents in Well GX of Cangdong sag, Bohai Bay Basin by using regression model method and conventional geochemical test

3.3.2 纹层尺度的页岩含油性表征

页岩中的贫有机质层段也含油。基于对页岩油自生自储特征的认识,页岩纹层间存在烃类微运移的认识开始被提出。陆相页岩具有强非均质性,其纹层广泛发育、孔隙结构复杂,而这些对烃类流体的运移机制均会产生影响。中国在页岩油微运移现象的研究中还处于起步阶段,明确页岩不同纹层含油性的差异是研究的基础^[63]。荧光光谱分析支持对页岩纹层进行精密钻取测试,为达到微区取样分析的目的,笔者提出一种利用荧光光谱技术表征含油量的方法,通过对页岩中毫米尺度的相近纹层钻取粉末样品并进行荧光光谱测试,将测试结果代入含油量计算模型即可得到纹层尺度的页岩含油量。

渤海湾盆地沧东凹陷孔二段页岩的矿物组成多样,以发育长英质页岩、白云质页岩和混合页岩为主。页岩的纹层构造发育,尤其在长英质页岩和混合页岩中多发育水平细纹层,有利于页岩油富集。对孔二段

同一页岩不同纹层的粉末样品开展荧光光谱分析的结果显示,纹层状长英质页岩和纹层状混合页岩的荧光强度明显偏大,基于式(3)回归模型计算得到的含油量(X_{reg})也较高,为 2.5~3.0 mg/g。沧东凹陷 GX 井 3075.04m 处的纹层状长英质页岩以长英质纹层和暗色黏土质纹层为主,少量白云质纹层[图 11(a)]。微区取样的荧光光谱分析显示,长英质纹层的荧光峰强度最大,代入回归模型(3)计算得到 X_{reg} 为 3.3 mg/g,黏土质纹层的荧光显示最弱, X_{reg} 为 1.5 mg/g。虽然纹层成分不同、荧光强度有所差异,但 3 种纹层的荧光峰在 TSF 中的分布位置一致[图 11(b)、图 11(c)],表明在孔二段页岩的长英质和黏土质纹层中,可溶有机质成分基本一致,但长英质纹层荧光峰的分布范围及荧光强度明显高于黏土质纹层,推测可能是由于页岩中大多数的烃类在生成后经历了短距离运移,且主要赋存在长英质纹层中。

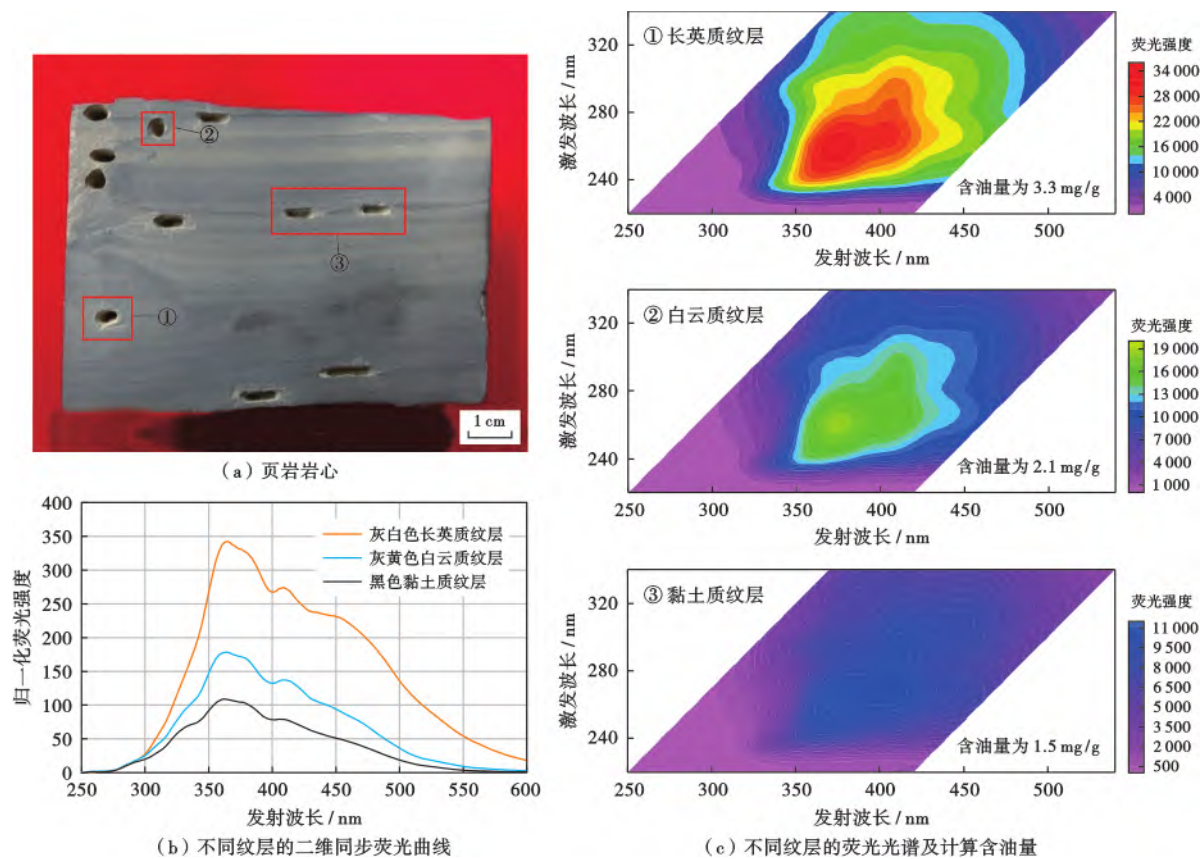


图 11 渤海湾盆地沧东凹陷 GX 井纹层状长英质页岩中不同纹层的荧光光谱

Fig. 11 Fluorescence spectra of different layers in laminated felsic shale from Well GX in Cangdong sag, Bohai Bay Basin

4 结 论

(1) 二维 SFS 分析通过荧光峰分布的波长范围将页岩可溶抽提物中不同环数的芳烃化合物和非烃、沥青质组分进行区分,明确页岩中可溶有机质的组分特征。

(2) 实验室热模拟页岩随成熟度增加,三维 TSF 光谱特征呈现荧光峰先红移再蓝移,荧光强度逐渐降低的趋势,反映在热演化不同阶段产物中有机组分的相对含量变化。

(3) 当页岩中的干酪根开始发生化学键断裂,进

入生油期, 荧光参数 R_1 与 Easy R_o 及反映成熟度的 $T_s/(T_s+T_m)$ 指标呈负相关关系, 因此 R_1 可反映页岩中有机质的热演化程度

(4) 基于页岩可溶有机质的荧光特征, 引入主成分分析和回归分析法得到定量表征页岩含油量的计算模型, 并应用该模型评价页岩中不同纹层的烃类赋存情况。分析表明: 在纹层状页岩中, 长英质纹层的荧光显示强, 含油性最高, 作为页岩油的主要富集空间; 白云质纹层的含油性一般; 黏土质纹层的荧光显示弱, 含油性较差。

符号注释: F_1 、 F_2 —对荧光光谱进行标准化处理后定义两个主成分因子; I_{A1} —经标准化处理的芳烃同步荧光光谱在 240~370 nm 波长段的曲线积分; I_{A2} —经标准化处理的芳烃同步荧光光谱在 370~440 nm 波长段的曲线积分; I_R —经标准化处理的非烃同步荧光光谱在 440~500 nm 波长段的曲线积分; I_B —经标准化处理的沥青质同步荧光光谱在 500~600 nm 波长段的曲线积分; S_1 —抽提之前岩石热解分析的游离烃, mg/g; S_2 —抽提之前岩石热解分析的热解烃, mg/g; S_1' —抽提之后岩石热解分析的束缚烃, mg/g; S_2' —抽提之后岩石热解分析的热解烃, mg/g; Δ —激发光与发射光的固定波长差值; T_o —热解含油量, mg/g; X_{reg} —预测氯仿沥青“A”含量, mg/g; $S_{1,reg}$ —预测游离烃含量, mg/g; $T_{o,reg}$ —预测热解含油量, mg/g; T_s — $18\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷; T_m — $17\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷。

参 考 文 献

- [1] KHORASANI G K. Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures: application in petroleum geochemistry[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(3): 157-168.
- [2] LIN R, DAVIS A. A fluorogeochemical model for coal macerals[J]. Organic Geochemistry, 1988, 12: 363-374.
- [3] 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征[J]. 地球化学, 1996, 25(1): 10-18.
ZHU Yangming. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbon from oil in Tarim Basin[J]. Geochimica, 1996, 25(1): 10-18.
- [4] 任伟伟. 原油荧光光谱特性及分析技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010: 1-76.
REN Weiwei. Crude oil fluorescence spectral characteristics and analysis[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010: 1-76.
- [5] 宋继梅, 王凌峰. 油气样品的固定波长同步荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 803-805.
SONG Jimei, WANG Lingfeng. Study on the characteristic and significance of synchronous fluorescence spectrum of crude oil and nature gas samples[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(5): 803-805.
- [6] 宋继梅, 胡刚. 芳烃分析在油气化探中的作用和意义[J]. 物探与化探, 2003, 27(2): 97-100.
SONG Jimei, HU Gang. The role and significance of aromatic hydrocarbon analysis in oil and gas geochemical exploration[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2003, 27(2): 97-100.
- [7] 周长征, 李秀云, 宋延博. 三维荧光法在石油污染鉴别中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(4): 500-502.
ZHOU Changzheng, LI Xiuyun, SONG Yanbo. Application of three-dimension luminescence method to the identification of petroleum pollutants[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1998, 18(4): 500-502.
- [8] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. Water Research, 2002, 36(1): 189-195.
- [9] OLDHAM P B, MCCARROLL M E, MCGOWN L B, et al. Molecular fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(12): 197-210.
- [10] BURRUSS R C, CERCONE K R, HARRIS P M. Fluid inclusion petrography and tectonic-burial history of the Al Ali No. 2 well: evidence for the timing of diagenesis and oil migration, northern Oman foredeep[J]. Geology, 1983, 11(10): 567-570.
- [11] 李卓, 姜振学, 李峰. 应用定量颗粒荧光技术恢复塔中地区石炭系油气充注历史[J]. 石油学报, 2013, 34(3): 427-434.
LI Zhuo, JIANG Zhenxue, LI Feng. The application of quantitative grain fluorescence technique to restore the hydrocarbon charge history of Carboniferous reservoirs in Tazhong area, Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(3): 427-434.
- [12] LU Xuesong, LIU Keyu, ZHUO Qingong, et al. Palaeo-fluid evidence for the multi-stage hydrocarbon charges in Kela-2 gas field, Kuqa foreland basin, Tarim Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(5): 574-582.
- [13] 陈银节, 姚亚明, 赵欣. 利用三维荧光技术判识油气属性[J]. 物探与化探, 2007, 31(2): 138-142.
CHEN Yinjie, YAO Yaming, ZHAO Xin. The application of the three-dimensional fluorescence technique to the recognition of oil and gas properties[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2007, 31(2): 138-142.
- [14] 慈兴华, 向巧玲, 陈方鸿, 等. 定量荧光分析技术在原油性质判别方面的应用探讨——以胜利油区为例[J]. 石油实验地质, 2004, 26(1): 100-102.
CI Xinghua, XIANG Qiaoling, CHEN Fanghong, et al. Application of quantitative fluorescence analysis to the distinguishment of oil properties—a case study in Shengli oilfield[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(1): 100-102.
- [15] 李武, 雍克岚. 三维荧光光谱指纹技术应用研究[J]. 石油勘探与开发, 1996, 23(4): 32-34.
LI Wu, YONG Kelan. An applied study on the fingerprinting technology of 3D fluorescence spectrum[J]. Petroleum Exploration and Development, 1996, 23(4): 32-34.
- [16] 宋继梅, 唐碧莲. 原油样品的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 115-118.
SONG Jimei, TANG Bilian. Study on the characteristic and significance of three dimensional fluorescence spectra of petroleum samples[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(1): 115-118.
- [17] 李素梅, 庞雄奇, 刘可禹, 等. 东营凹陷原油、储层吸附烃全扫描荧光特征与应用[J]. 地质学报, 2006, 80(3): 439-445.

- LI Sumei, PANG Xiongqi, LIU Keyu, et al. Characteristics and application of total scanning fluorescence for oils and reservoir rock extracts from the Dongying depression[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(3): 439-445.
- [18] LIU Keyu, EADINGTON P, MIDDLETON H, et al. Applying quantitative fluorescence techniques to investigate petroleum charge history of sedimentary basins in Australia and Papuan New Guinea[J]. *Journal of petroleum Science and Engineering*, 2007, 57(1/2): 139-151.
- [19] BERTRAND P, PITTION J L, BERNAUD C. Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/3): 641-647.
- [20] LIU Keyu, EADINGTON P. A new method for identifying secondary oil migration pathways[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78-79: 389-394.
- [21] LIU Keyu, EADINGTON P. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(7): 1023-1036.
- [22] LIU Bo, BAI Longhui, CHI Yaa, et al. Geochemical characterization and quantitative evaluation of shale oil reservoir by two-dimensional nuclear magnetic resonance and quantitative grain fluorescence on extract: a case study from the Qingshankou Formation in southern Songliao Basin, Northeast China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 109: 561-573.
- [23] 王春艳, 王新顺, 王延华, 等. 基于不同光谱技术的原油样品的荧光分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(4): 728-732.
WANG Chunyan, WANG Xinshun, WANG Yanhua, et al. Fluorescence analysis of crude oil samples with different spectral approaches[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(4): 728-732.
- [24] PRADIER B, BERTRAND P, MARTINEZ L, et al. Fluorescence of organic matter and thermal maturity assessment[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(4): 511-524.
- [25] 匡立春, 侯连华, 杨智, 等. 陆相页岩油储层评价关键参数及方法[J]. *石油学报*, 2021, 42(1): 1-14.
KUANG Lichun, HOU Lianhua, YANG Zhi, et al. Key parameters and methods of lacustrine shale oil reservoir characterization[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(1): 1-14.
- [26] 薛海涛, 田善思, 卢双舫, 等. 页岩油资源定量评价中关键参数的选取与校正——以松辽盆地北部青山口组为例[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(1): 70-78.
XUE Haitao, TIAN Shansi, LU Shuangfang, et al. Selection and verification of key parameters in the quantitative evaluation of shale oil: a case study at the Qingshankou Formation, northern Songliao Basin[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(1): 70-78.
- [27] 邹才能, 潘松圻, 荆振华, 等. 页岩油气革命及影响[J]. *石油学报*, 2020, 41(1): 1-12.
ZOU Caineng, PAN Songqi, JING Zhenhua, et al. Shale oil and gas revolution and its impact[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(1): 1-12.
- [28] 孔伟思, 方石, 袁魏, 等. 镜质体反射率的研究现状[J]. *当代化工*, 2015, 44(5): 1020-1028.
KONG Weisi, FANG Shi, YUAN Wei, et al. Research status of vitrinite reflectivity[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44(5): 1020-1028.
- [29] BERTRAND R, HEROUX Y. Chitinozoan, graptolite, and scolecodont reflectance as an alternative to vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian strata, Anticosti island, Quebec, Canada[J]. *AAPG Bulletin*, 1987, 71(8): 951-957.
- [30] BUSTIN R M, LINK C, GOODARZI F. Optical properties and chemistry of graptolite periderm following laboratory simulated maturation[J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(4): 355-364.
- [31] BUCHARDT B, LEWAN M D. Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian-Ordovician Alum shale, southern Scandinavia (1)[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(4): 394-406.
- [32] BERTRAND R. Standardization of solid bitumen reflectance to vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada [J]. *Energy Sources*, 1993, 15(2): 269-287.
- [33] LAVOIE D, PINET N, BORDELEAU G, et al. The Upper Ordovician black shales of southern Quebec (Canada) and their significance for naturally occurring hydrocarbons in shallow groundwater[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 158: 44-64.
- [34] SANEI H, PETERSEN H I, SCHOVSBO N H, et al. Petrographic and geochemical composition of kerogen in the Furongian (U. Cambrian) Alum shale, central Sweden; reflections on the petroleum generation potential[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 132: 158-169.
- [35] PETERSEN H I, SCHOVSBO N H, NIELSEN A T. Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia; correlation to vitrinite reflectance[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 114: 1-18.
- [36] LUO Qingyong, GEORGE S C, XU Yaohui, et al. Organic geochemical characteristics of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from northern China; implications for thermal maturity and biological sources[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 99: 23-37.
- [37] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas; Part 2—Shale-oil resource systems [M] // BREYER J A. Shale reservoirs—giant resources for the 21st Century. American: AAPG Memoir, 2012: 89-119.
- [38] 朱日房, 张林晔, 李钜源, 等. 页岩滞留液态烃的定量评价[J]. *石油学报*, 2015, 36(1): 13-18.
ZHU Rifang, ZHANG Linye, LI Juyuan, et al. Quantitative evaluation of residual liquid hydrocarbons in shale[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(1): 13-18.
- [39] PETER K E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis[J]. *AAPG Bulletin*, 1986, 70(3): 318-329.
- [40] 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等. 不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(6): 842-849.
JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(6): 842-849.
- [41] 王为民, 郭和坤, 叶朝辉. 利用核磁共振可动流体评价低渗透油田开发潜力[J]. *石油学报*, 2001, 22(6): 40-44.
WANG Weimin, GUO Hekun, YE Chaohui. The evaluation of development potential in low permeability oilfield by the aid of NMR movable fluid detecting technology[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2001, 22(6): 40-44.
- [42] 许金钧, 王尊本. 荧光分析法[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2006: 4-11.

- XU Jingou, WANG Zunben. Fluorimetry[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2006: 4-11.
- [43] LLOYD J B F. Synchronized excitation of fluorescence emission spectra[J]. Nature, 1971, 231(20): 64-65.
- [44] LIU Keyu, TIAN Hua, ZOU Caineng, et al. Method for determining maturity in oil source rock by total scanning fluorescence and the device therefor; US, 2019170644-A1[P]. 2017-10-27.
- [45] 刘可禹, 鲁雪松, 桂丽黎, 等. 储层定量荧光技术及其在油气成藏研究中的应用[J]. 地球科学, 2016, 41(3): 373-384.
LIU Keyu, LU Xuesong, GUI Lili, et al. Quantitative fluorescence techniques and their applications in hydrocarbon accumulation studies[J]. Earth Science, 2016, 41(3): 373-384.
- [46] BROOKS J M, KENNICUTT M C, CAREY JR B D. Offshore surface geochemical exploration[J]. Oil & Gas Journal, 1986, 66-72.
- [47] BARWISE T, HAY S J. Predicting oil properties from core fluorescence[M] // SCHUMACHER D, ABRAMS M A. Hydrocarbon migration and its near-surface expression. Tulsa: AAPG Memoir, 1996: 363-371.
- [48] LIU Keyu, GEORGE S C, LU Xuesong, et al. Innovative fluorescence spectroscopic techniques for rapidly characterising oil inclusions[J]. Organic Geochemistry, 2014, 72: 34-45.
- [49] 朱光有, 金强. 东营凹陷两套优质烃源岩层地质地球化学特征研究[J]. 沉积学报, 2003, 21(3): 506-512.
ZHU Guangyou, JIN Qiang. Geochemical characteristics of two sets of excellent source rocks in Dongying depression[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(3): 506-512.
- [50] 赵贤正, 蒲秀刚, 周立宏, 等. 深盆地相区页岩油富集理论、勘探技术及前景——以渤海湾盆地黄骅坳陷古近系为例[J]. 石油学报, 2021, 42(2): 143-162.
ZHAO Xianzheng, PU Xiugang, ZHOU Lihong, et al. Enrichment theory, exploration technology and prospects of shale oil in lacustrine facies zone of deep basin: a case study of the Paleogene in Huanghua depression, Bohai Bay Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(2): 143-162.
- [51] 李进步, 卢双舫, 陈国辉, 等. 热解参数 S_1 的轻烃与重烃校正及其意义——以渤海湾盆地大民屯凹陷 $E_2s^{4(2)}$ 段为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(4): 538-545.
LI Jinbu, LU Shuangfang, CHEN Guohui, et al. Correction of light and heavy hydrocarbon loss for residual hydrocarbon S_1 and its significance to assessing resource potential of $E_2s^{4(2)}$ Member in Damintun sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(4): 538-545.
- [52] 陈世悦, 胡忠亚, 柳颀, 等. 沧东凹陷孔二段泥页岩特征及页岩油勘探潜力[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(18): 26-33.
CHEN Shiyue, HU Zhongya, LIU Sa, et al. Sedimentary characteristics of the mudstone and shale in the second member of Kongdian Formation in Cangdong sag and its potentiality for shale oil[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(18): 26-33.
- [53] 朱炎铭, 陈尚斌, 方俊华, 等. 四川地区志留系页岩气成藏的地质背景[J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1160-1164.
ZHU Yanming, CHEN Shangbin, FANG Junhua, et al. The geologic background of the Siluric shale-gas reservoiring in Szechwan, China [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(7): 1160-1164.
- [54] BURNHAM A K, SWEENEY J J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(10): 2649-2657.
- [55] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 沉积岩中总有机碳的测定; GB/T 19145—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of total organic carbon in sedimentary rock; GB/T 19145-2003[S]. Beijing: Standards Press of China, 2003.
- [56] 国家能源局. 岩石中抽提物含量测定; SY/T 5118—2021[S]. 北京: 石油工业出版社, 2022.
National Energy Administration. Determination of the extract content of rock; SY/T 5118-2021[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2022.
- [57] 国家能源局. 岩石中可溶有机物及原油族组分分析; SY/T 5119—2016[S]. 北京: 石油工业出版社, 2017.
National Energy Administration. Analytical method of soluble organic matters in rocks and crude oil group composition column chromatography; SY/T 5119-2016[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2017.
- [58] WAKEHAM S G. Synchronous Fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1977, 11(3): 272-276.
- [59] 卢双舫, 张敏. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008: 213-214.
LU Shuangfang, ZHANG Min. Petroleum geochemistry [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008: 213-214.
- [60] 聂海宽, 张培先, 边瑞康, 等. 中国陆相页岩油富集特征[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 55-62.
NIE Haikuan, ZHANG Peixian, BIAN Ruikang, et al. Oil accumulation characteristics of China continental shale[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 55-62.
- [61] 张金川, 林腊梅, 李玉喜, 等. 页岩油分类与评价[J]. 地学前缘, 2012, 19(5): 322-331.
ZHANG Jinchuan, LIN Lamei, LI Yuxi, et al. Classification and evaluation of shale oil[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(5): 322-331.
- [62] 王惠婷. 基于主成分分析和支持向量机的组合判别分析方法研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
WANG Huiting. Research of combination discriminant analysis based on principal component and support vector machina[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009.
- [63] 金之钧, 王冠平, 刘光祥, 等. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题[J]. 石油学报, 2021, 42(7): 821-835.
JIN Zhijun, WANG Guanping, LIU Guangxiang, et al. Research progress and key scientific issues of continental shale oil in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(7): 821-835.

(收稿日期 2021-03-01 改回日期 2021-08-30 编辑 雷永良)