

泥页岩三维定量荧光分析技术与应用

钱门辉^{1,2,3,4}, 蒋启贵^{1,2,3,4}, 黎茂稳^{1,2,3,4}, 李志明^{1,2,3,4}, 刘鹏^{1,2,3,4}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3. 国家能源页岩油研发中心, 江苏 无锡 214126; 4. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要: 泥页岩含油性评价是陆相页岩油勘探开发的基础。利用三维定量荧光分析, 可以对泥页岩样品的含油性进行快速评价。但由于轻烃散失及泥页岩低孔渗特性的影响, 以往针对常规油气建立的三维定量荧光分析方法, 并不能直接应用于泥页岩样品分析。通过溶剂萃取时间、粒径大小及超声辅助等因素的对比条件实验, 确定了泥页岩三维定量荧光分析技术的前处理方法及分析流程, 并在江汉盆地页岩油专探井取心段进行了初步应用。结果表明, 该井潜江组三段四亚段(潜₃⁴) 10 韵律及潜四段下亚段(潜₄^下) 6 韵律和 15 韵律整体含油较高, 是有利的页岩油目的层段。对比岩石热解结果, 两种方法反映了一致的含油性变化趋势, 说明三维定量荧光分析是一种快速、可信的含油性评价方法。

关键词: 前处理; 三维定量荧光; 含油性评价; 页岩油; 江汉盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Three-dimensional quantitative fluorescence analysis and application in shale

QIAN Menhui^{1,2,3,4}, JIANG Qigui^{1,2,3,4}, LI Maowen^{1,2,3,4}, LI Zhiming^{1,2,3,4}, LIU Peng^{1,2,3,4}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. State Energy Center for Shale Oil Research and Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

4. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The evaluation of mudstone/shale oil-bearing capacity is the basis for the exploration and development of shale oil. Using three-dimensional quantitative fluorescence analysis, we can quickly evaluate the oil-bearing capacity of mudstone/shale samples. However, the three-dimensional quantitative fluorescence analysis method established for conventional oil and gas cannot be directly applied to mudstone/shale due to the loss of light hydrocarbons and the low porosity and permeability. The comparative experiments of factors such as solvent extraction time, particle size and ultrasound assistance determined the pre-treatment method and analysis process of the three-dimensional quantitative fluorescence analysis of mudstone/shale. A preliminary application was made in the cored section of a shale oil exploratory well in the Jiangnan Basin. The 10th rhythm of the Eq_3^4 submember and the 6th and 15th rhythms of the lower Eq_4 submember of the Qianjiang Formation show a strong oil-bearing capacity, which are regarded as favorable exploration targets. Compared with rock pyrolysis results, the two methods reflect a consistent change trend of oil-bearing capacity, indicating that the three-dimensional quantitative fluorescence analysis is a fast and reliable method.

Key words: pretreatment; three-dimensional quantitative fluorescence; evaluation of oil-bearing capacity; shale oil; Jiangnan Basin

非常规油气资源作为我国未来重要的战略性接替资源, 近年来逐渐受到国内勘探家的关注^[1-3]。随着沧东凹陷^[4]、玛湖凹陷^[5]以及鄂尔多斯盆地^[6-7]陆相页岩油的突破, 引发了中国陆相页岩油勘探开发的热潮。不同于北美大规模稳定的

海相沉积, 中国陆相页岩油储层非均质性较强^[8-13], 表现出的含油性差异巨大, 由此对陆相页岩油富集规律研究以及勘探开发方案动态部署等带来了巨大挑战^[14-16]。而钻井现场对页岩油目的层段含油性的快速评价, 是解决上述问题的基础工

作和关键步骤。不同学者在页岩含油性评价方法研究方面做出了诸多努力和尝试^[17-23]。一方面泥页岩样品中的轻烃极易散失^[24],样品常规粉碎会导致轻烃散失殆尽;另一方面,针对陆相页岩非均质性较强的特征,含油性描述必然面临大批量样品的问题。因此,钻井现场泥页岩含油性快速高效评价方法,已成为陆相页岩油地质评价中探索的一个重要方向。

三维定量荧光技术来源于常规油气钻井现场录井,利用荧光录井仪定量检测岩样中所含石油的荧光强度,利用邻井相同层位的油作为标定来计算相当油含量,根据油含量的多少和油质情况来判断地层含油情况^[25],是一种快速而高效的含油性评价方法。荧光地质录井方法给陆相页岩的含油性表征探索带来启示,本文针对陆相泥页岩特点,在对传统三维定量荧光测试技术进行改进的基础上,建立了泥页岩含油率三维定量荧光分析技术,实现了陆相页岩油探井取心段含油性的快速表征。

1 方法原理及仪器

荧光检测技术经历了定性评价和定量评价两个时期的发展。早期主要以定性为主,最早开始于20世纪30年代,国外地质学家将该技术应用于钻井现场,对钻井返出的岩屑进行紫外光照射,以了解地层岩屑是否含油。早期的定性荧光检测技术排除了肉眼观察的误差因素,经过发展,逐渐形成了定量荧光录井技术。20世纪80年代后期,美国德士古公司(Texaco)对该项技术进行了深入研究,率先开发了单点定量荧光录井技术^[26],并在现场应用中取得了良好的效果。20世纪90年代初,德士古公司推出了二维定量荧光录井技术,90年代后期该公司正式推出了三维定量荧光录井技术。该项技术受到众多地质学家的青睐,得到了广泛的应用。BROOKS等^[27]在海上油气地球化学勘探中首次应用了三维荧光光谱技术,REYES等^[28]在北海油田和墨西哥湾石油钻井中也成功应用了此项技术,并认为该技术可以有效预测原油成分及类型。RYDER等^[29]详细论述了该项技术的测试流程、方法结果和应用。ANDREWS等^[30]认为通过荧光敏感性和光学吸收测量,可以确定不同激发波长、原油类型和原油含量等。

定量荧光技术原理是利用原油中芳香烃所含的共轭 π 键在吸收电磁辐射能后,内部电子结构受到激发,在其恢复原始状态过程中释放过剩的能量而发射荧光,检测装置通过检测发射荧光的强度

和波长等信息,获得样品的荧光特征^[31]。三维定量荧光技术进一步通过不同波长光对物质进行激发扫描,同时利用不同波长发射光对其进行扫描接收,根据其表现出的不同荧光强度对荧光物质进行扫描测定,得到荧光物质发光全貌描述。根据琅伯—比尔(Lambert-Beer)定律,荧光物质在较低浓度下(可测浓度下),荧光强度与发光物质浓度成正比,不同浓度的原油溶液在其特征峰(一般是主峰位置)处的荧光响应与其浓度成正比关系,此关系为原油标定曲线。在建立的原油标定曲线基础上,通过待测样品在原油溶液特征峰处的响应,以及原标定曲线中荧光响应与浓度的关系,可以定量计算样品的相当油含量。

本研究使用仪器为上海科油仪器制造公司生产的CPS-3DFA型三维定量荧光仪,使用扫描波长范围为200~600 nm,波长增幅为10 nm,扫描速度为15 000 nm/min,仪器的最低灵敏度为0.001 mg/L,波长精度为 ± 1 nm。

2 样品制备方法

三维定量荧光技术在传统荧光录井行业早有应用,相关技术标准也经过多轮修订。目前执行的行业标准为《石油定量荧光录井规范:SY/T 6611—2017》,该技术标准规定了常规石油定量荧光录井的样品前处理方法、样品分析以及提交成果等有关要求^[32]。但在页岩油地质评价应用过程中,一方面,样品粉碎过小会导致对页岩油勘探开发起关键作用的轻质烃散失殆尽;另一方面,由于泥页岩储层低孔低渗特性,溶剂进入微孔及纳米孔等微小空间的交换过程相对较长,浸泡前处理时间过短会导致萃取效果较差,不能真正获得样品含油信息。因此,针对泥页岩含油性评价的三维定量荧光技术,在样品预处理、破碎颗粒大小以及溶剂浸泡时间等方面,都与常规定量荧光录井不同。

针对泥页岩储层的特殊性,前处理需要考虑的因素主要有样品颗粒大小、是否需要超声辅助、样品浸泡时长等方面。为此,笔者开展了多种因素交叉实验(图1)。实验选用江汉盆地潜江凹陷王X井潜₃⁴-10韵律灰褐色油浸白云质泥岩作为研究对象,将同一样品按粒径0.5 cm、0.2 cm和0.15 mm(约100目粉末)分别碎样10份。每种粒径的10份样品均分为2组,一组进行冷浸泡,另一组进行超声辅助冷浸泡。浸泡溶剂选用非极性的色谱纯级正己烷,溶剂使用比例为1:5(mg岩石:mL溶剂)。分别在浸泡2,4,6,8,10,24,48 h后对浸泡

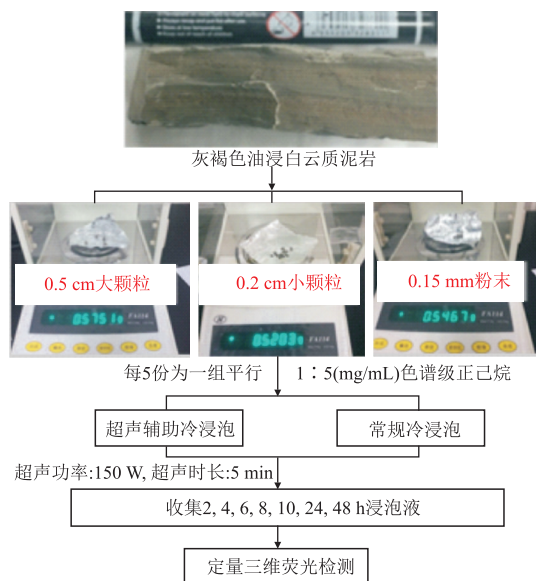


图 1 前处理交叉实验流程

Fig.1 Experiment preprocessing flow

液进行定量三维荧光检测及色谱全烃组分检测。

2.1 样品碎样粒径

轻质烃由于其高流动性,被认为是页岩油重要的可动组分之一^[33]。但是,在实际实验分析过程中,轻质烃散失非常快,尤其是在岩石样品破碎过程中极易散失。常规实验中通常通过岩石热解或者氯仿抽提来获取岩石含油或含烃量,都必需进行岩石破碎前处理步骤(通常破碎到 100 目粉末)^[34],而破碎后的岩样再进行测试,根本无法得到轻质烃的含量。因此,岩石过分破碎是在页岩含油性研究过程中需要尽量避免的步骤。

样品粒径大小对测量结果的影响主要考察两个方面,一是样品测量结果数值大小的差异,二是样品测量结果分散度的差异。考察不同时间样品测量结果数值差异时发现,不同粒径大小的样品在不同前处理时间下表现的数值差异较大,均有随时间增加而数值增大的趋势(图 2)。这表明不论是多大粒径的样品,均需要长时间浸泡来达到最大洗油

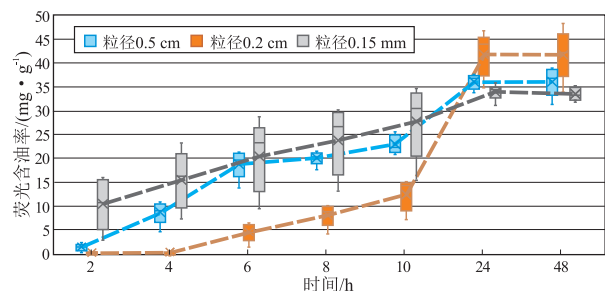


图 2 不同粒径大小样品冷抽提实验结果

Fig.2 Normal extraction results of samples with different particle sizes

效果,样品浸泡时间的长短决定了样品的洗油效果,样品破碎程度增高(粒径减小)并不能缩短样品前处理时间。考虑到三维荧光前处理过程中使用的定量管口径一般为 1 cm 左右,因此使用 0.5 cm 粒径大小的颗粒作为前处理过程中选定的样品大小。

2.2 样品抽提时间

样品浸泡时间长短关系到前处理实验效率以及实验效果两个方面,在满足实验效果的前提下,提高样品前处理效率是本文着重关注的重点。针对常规油层制定的行业标准《石油定量荧光录井规范:SY/T 6611—2017》规定样品浸泡时间不少于 5 min。但从本文实验结果来看,随着冷浸泡抽提时间的增加,不同粒径样品的萃取率不断上升。前期 2~10 h 内上升效果最为明显;到达 24 h 后,萃取率达到最高;继续浸泡 24 h 后,含油率测试值与 24 h 的测试值基本持平(图 2),说明样品未有更多含油物质析出,故 24 h 是样品到达最大抽提率的最短时间。

2.3 超声辅助影响

超声辅助(清洗)是岩石样品抽提或冷浸泡过程中常用的辅助手段之一。普遍认为由于空化作用和机械搅拌作用的存在^[35],超声辅助可以加速岩石样品与可溶有机质的分离,达到快速洗油的效果。但超声辅助过程中是否对洗出油有其他方面的影响,前人研究未得到可靠证据。为研究样品浸泡过程中超声辅助是否影响岩石中可溶有机质的析出,实验对比搜集一定时间(12 h)常规冷浸泡的产物和超声辅助下的冷浸泡产物,并对结果进行定量和定性对比。从 12 h 产物的定量结果来看(图 3),常规冷浸泡组测量值中位数为 33.5 mg/g,超声波辅助组测量值中位数为 39.0 mg/g,两者相差 15.1%,可以看出两种前处理方式具有一定差异,但结果仍具有可对比性。

两种前处理方法得到的可溶有机质组分相似(图 4,表 1),色谱图参数计算值偏差小于 0.1(除

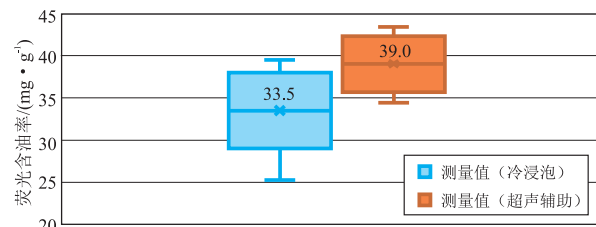


图 3 0.5 cm 粒径样品浸泡 12 h 后两种前处理方式萃取结果定量对比

Fig.3 Different results of 0.5 cm particle size samples with two pretreatment methods after 12 h

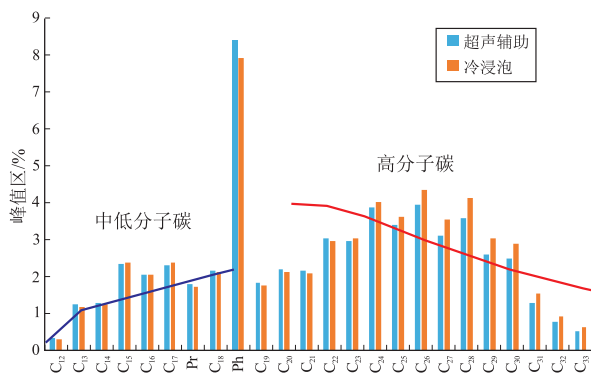


图 4 0.5 cm 粒径样品浸泡 12 h 后两种前处理方式萃取产物全烃色谱图对比

Fig.4 Comparison of total hydrocarbon chromatogram of extraction products of two different methods after 12 h for 0.5 cm particle size samples

表 1 0.5 cm 粒径样品 12 h 后两种前处理方式萃取产物全烃色谱参数对比

Table 1 Comparison of total hydrocarbon chromatographic parameters of extraction products of two different methods after 12 h for 0.5 cm particle size samples

前处方式	主峰碳	OEP	CPI	Pr/ nC ₁₇	Ph/ nC ₁₈	Pr/ Ph	nC ₂₁ -/ nC ₂₂₊
超声辅助冷浸泡	nC ₂₆	1.25	0.85	0.777	3.875	0.212	0.56
常规冷浸泡	nC ₂₆	1.24	0.85	0.719	3.721	0.215	0.51

轻重参数外),但也存在细微差别,具体表现在轻质烃部分和重质烃部分的比例方面。以 C₂₃ 为界线,对比超声辅助处理的样品,冷浸泡处理的样品中碳数大于 23 的重质烃(高分子烃)普遍含量偏高;相应的中低分子碳部分,超声辅助处理的样品普遍偏高。原因可能有两个方面:一是页岩游离油中的中低分子烃类在纳米孔中相对富集^[36],超声波辅助加剧分子运动^[37],产生的驱动力可能会加速溶剂在纳米孔内流动,增加与这种赋存空间里烃类组分的接触能力,使得一般冷浸泡状态下纳米孔隙中无法溶出的低分子烃析出,从而相对提高低分子烃类萃取效率;另一种可能是由于空化作用和机械振动作用的存在,使得少量长链石蜡烃、沥青质等大分子键断裂,破碎大分子团^[38],数据上表现为高分子石蜡烃含量减小,低分子烃含量增加。笔者倾向于前者认识,具体原因有待进一步研究。

图 5 是不同粒径样品超声辅助下的冷浸泡实验结果,可以看出,样品抽提率同样随时间增加而增大(图 5),并且到 24 h 后不再明显增加,和常规冷浸泡结果一致。不同的是,在超声浸泡早期(2~6 h),超声辅助冷浸泡样品抽提率要比同等条件下

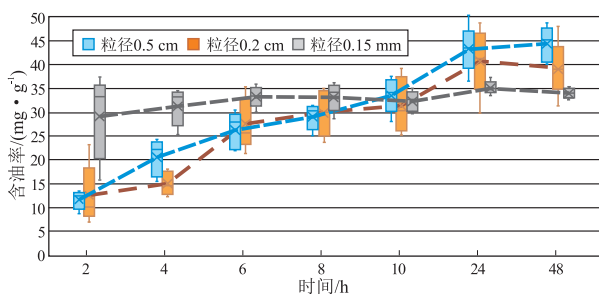


图 5 不同时间不同颗粒大小的样品超声辅助冷抽提结果

Fig.5 Results of different particle size samples at different times by ultrasonic assisted normal extraction

的常规冷浸泡样品抽提率高得多,尤其是样品颗粒越小,其增加幅度越大。由此推测,超声波在样品浸泡过程中可以增加溶剂与样品的接触能力,促进滞留烃溶出。但由于泥页岩的低渗透性,超声浸泡并没有显著提高页岩滞留烃的萃取效率,也需要经过相当时间的浸泡才能达到稳定的萃取效果。从图 2 和图 5 的对比结果可以看出,随着萃取时间增加,无论是否有超声波辅助,溶剂浸泡基本在 24 h 后都会达到稳定状态。超声辅助有利于早期烃类加速析出,但最终测量时间并没有显著缩短,因此,只要满足萃取时间达到 24 h,现场样品溶剂冷浸泡可不用超声辅助。

3 三维定量荧光含油性评价参数

泥页岩含油性评价一般用含油率(mg/g)表示,指每单位质量岩石中的含油量。三维荧光定量评价计算的含油率使用的中间过渡参数是每克原油的荧光响应,通过每克原油的荧光响应建立系数,测得岩石抽提物中的荧光响应,除以荧光响应系数(原油标定曲线),获得每克岩石抽提物的相当油量。含油率测量值与所选用的标定原油关系较大,标定原油选用的不同,可能导致同一样品的含油率值变化。选用同一标定曲线的样品测量值,可能会有系统性误差,但相对可比。针对不同评价目的,也可以选用不同的原油进行标定,但应满足其主峰特征一致。

常规三维荧光定量测试使用两个参数:荧光含油浓度和荧光对比级。但是在页岩油勘探开发中,常用的含油率是指每克岩石中含有的油量,所以我们需要把常规测试中的含油浓度计算为每克岩石中的含油量,公式如下:

$$C_o = C \times V_{\text{溶剂}} / m_{\text{样品}}$$

式中: C_o 为荧光含油率,即每克岩石中相当油量,

表2 荧光含油率评价级别

Table 2 Evaluation of TQF oil content

储层类型	荧光级别	荧光含油率/(mg·g ⁻¹)	荧光含油率范围/(mg·g ⁻¹)
干层	1	0.01	$C_o \leq 0.25$
	2	0.02	
	3	0.05	
	4	0.10	
	5	0.25	
Ⅲ类页岩油层	6	0.4	$0.25 < C_o \leq 1.6$
	7	0.8	
	8	1.6	
Ⅱ类页岩油层	9	3.1	$1.6 < C_o \leq 6.3$
	10	6.3	
	11	12.5	
Ⅰ类页岩油层	12	25.0	$C_o > 6.3$
	13	50.0	
	14	100.0	
	15	200.0	

mg/g; C 为荧光含油浓度,即每升岩石中相当油量,为仪器测试值,mg/L; $V_{\text{溶剂}}$ 为前处理时浸泡样品使用的溶剂量,L; $m_{\text{样品}}$ 为岩石样品质量,mg。

根据荧光含油率计算含油荧光对比级(N),公式如下:

$$N = 15 - (4 - \lg C_o) / 0.301$$

计算后的含油荧光对比级分为 15 个级别(表 2)。级别 1~5 为差的页岩油层,或称为干层;级别 6~8 为Ⅲ类页岩油层;级别 9~10 为Ⅱ类页岩油层;级别 11~15 为Ⅰ类页岩油层。页岩油类型定义分类见文献[39],具体的荧光含油率数值见表 2。

4 三维定量荧光分析流程

三维定量荧光技术的关键点主要有两个,一是样品前处理方法,前述已优选;二是标定曲线的建立,这也关系到所测结果的准确性。用于标定的原油的选取原则有两点:一是选取同地区、同构造、同层位的原油;二是用于标定的原油主峰与被测样品主峰偏差应在±10 nm 内。标准样品与被测样品的组分差异越大,测试结果的系统性误差越大。

在现场应用过程中,为避免轻质烃散失,一般采用现场冷冻的方法保存新鲜样品。样品选取一般为 4~10 个/m,需要根据岩性变化来动态调整样品的分析数量。单桶取心样品量约为 40~90 个,一般一个处理周期即可完成所有样品的分析。

分析步骤包括标准曲线建立、样品前处理、分析检测、标样标定和结果定量等。经研究提出最适

合的分析流程如下:

(1) 建立标准曲线。一般选用与测试样品烃类性质相近的原油作为标准油样,配制由低到高不同浓度的油样标准液,测试不同浓度原油标准液的荧光响应;

(2) 将冷冻后的样品粗碎成粒径 0.5 cm 的颗粒,称取一定量(一般为 0.5~1 g 左右)放入定量管中,加入一定体积的色谱级正己烷进行冷浸泡 24 h,期间震动摇晃定量管 1~2 次,充分混合溶剂后静置 4 h 待测;

(3) 设置三维定量荧光扫描参数后,进行空白溶剂背景扫描,并将该文件作为后续测试的背景文件;

(4) 将待测样品直接或者根据需要进行稀释后,放入石英比色皿中进行扫描分析;

(5) 根据标定曲线对分析结果进行计算输出。

5 应用实例与探讨

江汉盆地潜江凹陷蚌页油 X 井位于蚌湖向斜南斜坡,是该区一口重点页岩油探井,其主要取心段为潜江组三段四亚段(潜₃⁴)10 韵律和潜四段下亚段(潜₄^下)盐间页岩层段。利用本文建立的三维定量荧光分析方法,进行含油性定量表征(图 6a)。

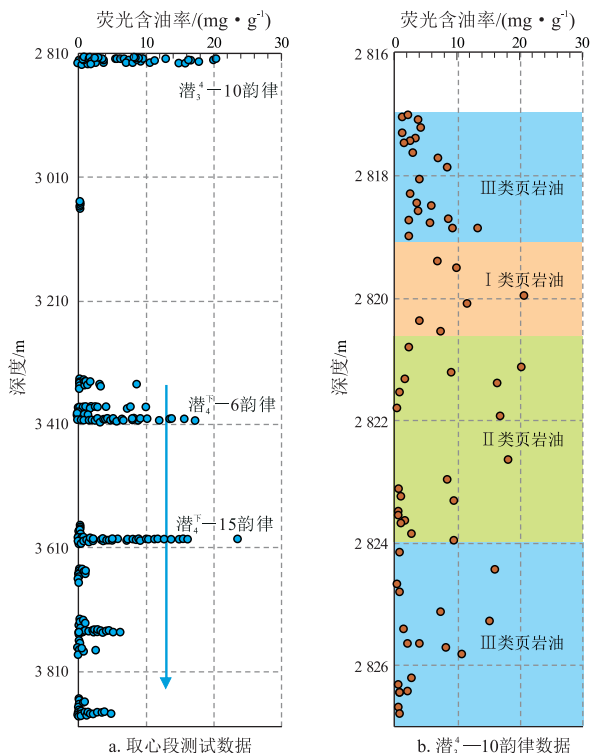


图6 江汉盆地潜江凹陷蚌页油 X 井三维定量荧光测试结果

Fig.6 TQF results of well BYYx, Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

盐间潜₃⁴-10 韵律及潜₄^下-6 韵律和 15 韵律整体含油较高,潜₃⁴-10 韵律含油性最好,最大可达 20.39 mg/g。但是在层系内部,含油丰度并不均一(图 6b),体现出陆相页岩的强非均质性特征。潜₃⁴-10 韵律荧光含油率平均为 6.64 mg/g,属于较好的页岩油层,但是存在局部富集现象。

纵向统计结果显示(图 6b),含油性最好的层段集中在 2 819.41~2 820.39 m 左右,厚度约为 1 m,平均荧光含油率为 10.34 mg/g,荧光对比级在 11 以上。Ⅱ类页岩油层靠近含油性最好的油层下部分布,深度范围约为 2 820.56~2 823.96 m,厚度约为 3 m,平均荧光含油率为 6.18 mg/g,荧光对比级高于 9。Ⅲ类页岩油层在 10 韵律层顶底均有分布,顶部段(2 817.01~2 818.99 m)平均荧光含油率为 4.28 mg/g,底部段(2 824.17~2 826.79 m)平均荧光含油率为 3.95 mg/g,顶部段要优于底部段,整体平均荧光含油率为 4.13 mg/g,荧光对比级低于 8。此外,Ⅱ类页岩油层内部也具有非均质性,虽然整体属于Ⅱ类页岩油层,但其内部也有个别样品含油率超过 10 mg/g。

三维定量荧光方法测得的荧光含油率绝对值,与结果处理时选定的标定曲线息息相关,标定曲线的差异可能会导致测得的荧光含油率产生系统性误差^[40]。本文对蚌页油 X 井对比样品所测的荧光含油率和冷冻热解方法测得的游离烃 S₁ 值(样品加热至 300 °C 时测得的烃类含量)进行了对比,结果表明两者具有一定的相关性(图 7),但在不同含油数量级上有一定的正向或负向偏差。可能的原因一是样品非均质性导致,二是无法保证标样组分与被测组分完全一致;另外,两种不同测试方法也存在系统误差。尽管如此,两种方法反映的含油性特征一致,相比热解分析方法,由于三维定量荧光

测试可以批量分析,该方法尤其适合勘探现场的页岩含油性快速评价和富集层段的快速优选。需要指出的是,本次对比样品中冷冻热解 S₁ 值与荧光含油率的比例不能代表两种测试方法结果的通用比例关系,在不同地区甚至不同井之间由于标定曲线和样品性质不同而发生变化,可以对三维定量荧光分析优选出的重点样品再进行热解分析,多方法科学评价页岩含油性。

6 结论

(1) 标准样品最好与测试样品页岩游离油组分相似,选用相邻井位同层原油样品作为标样建立校正曲线是保证数据准确的关键。缺少合适标样时可选用组分相近的其他油样做标准,测试结果会有一定的系统误差,但反映的含油性变化规律一致,可结合其他方法(如热解)进行校正。

(2) 测试样品建议选用 0.5 cm 粒径的颗粒样,选用非极性溶剂正己烷对颗粒泥页岩进行冷浸泡抽提,溶剂冷浸泡萃取平衡时间以达到 24 h 为宜。

(3) 建立的页岩含油率三维定量荧光方法应用表明,方法测得的页岩含油率结果与岩石热解测得的 S₁ 值具有可比性,反映的含油性趋势一致。

参考文献:

- [1] 康玉柱.中国非常规油气勘探重大进展和资源潜力[J].石油科技论坛,2018,37(4):1-7.
KANG Yuzhu. Significant exploration progress and resource potential of unconventional oil and gas in China[J]. Oil Forum, 2018, 37(4):1-7.
- [2] 金之钧,白振瑞,高波,等.中国迎来页岩油气革命了吗?[J].石油与天然气地质,2019,40(3):451-458.
JIN Zhijun, BAI Zhenrui, GAO Bo, et al. Has China ushered in the shale oil and gas revolution? [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3):451-458.
- [3] 孙焕泉.济阳坳陷页岩油勘探实践与认识[J].中国石油勘探,2017,22(4):1-14.
SUN Huanquan. Exploration practice and cognitions of shale oil in Jiyang Depression [J]. China Petroleum Exploration, 2017, 22(4):1-14.
- [4] 赵贤正,周立宏,蒲秀刚,等.陆相湖盆页岩层系基本地质特征与页岩油勘探突破:以渤海湾盆地沧东凹陷古近系孔店组二段一亚段为例[J].石油勘探与开发,2018,45(3):361-372.
ZHAO Xianzheng, ZHOU Lihong, PU Xiugang, et al. Geological characteristics of shale rock system and shale oil exploration in a lacustrine basin: a case study from the Paleogene 1st sub-member of Kong 2 Member in Cangdong Sag, Bohai Bay Basin, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3):

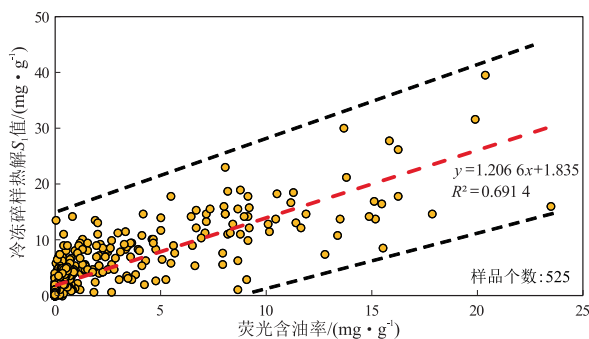


图 7 江汉盆地潜江凹陷蚌页油 X 井荧光含油率与热解 S₁ 值关系

Fig.7 Relationship between fluorescence oil content and pyrolysis S₁ in well BYYx, Qianjiang Sag, Jiangnan Basin

- 361-372.
- [5] 支东明,唐勇,杨智峰,等.准噶尔盆地吉木萨尔凹陷陆相页岩油地质特征与聚集机理[J].石油与天然气地质,2019,40(3):524-534.
- ZHI Dongming, TANG Yong, YANG Zhifeng, et al. Geological characteristics and accumulation mechanism of continental shale oil in Jimusaer Sag, Junggar Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 524-534.
- [6] 张文正,杨华,杨伟伟,等.鄂尔多斯盆地延长组长7湖相页岩油地质特征评价[J].地球化学,2015,44(5):505-515.
- ZHANG Wenzheng, YANG Hua, YANG Weiwei, et al. Assessment of geological characteristics of lacustrine shale oil reservoir in Chang7 Member of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. Geochimica, 2015, 44(5): 505-515.
- [7] 杨华,李士祥,刘显阳.鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J].石油学报,2013,34(1):1-11.
- YANG Hua, LI Shixiang, LIU Xianyang. Characteristics and resource prospects of tight oil and shale oil in Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(1): 1-11.
- [8] 黎茂稳,马晓潇,蒋启贵,等.北美海相页岩油形成条件、富集特征与启示[J].油气地质与采收率,2019,26(1):13-28.
- LI Maowen, MA Xiaoxiao, Jiang Qigui, et al. Enlightenment from formation conditions and enrichment characteristics of marine shale oil in North America [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1): 13-28.
- [9] 钱门辉,蒋启贵,黎茂稳,等.湖相页岩不同赋存状态的可溶有机质定量表征[J].石油实验地质,2017,39(2):278-286.
- QIAN Menhui, JIANG Qigui, LI Maowen, et al. Quantitative characterization of extractable organic matter in lacustrine shale with different occurrences [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2017, 39(2): 278-286.
- [10] 卢双舫,薛海涛,王民,等.页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J].石油学报,2016,37(10):1309-1322.
- LU Shuangfang, XUE Haitao, WANG Min, et al. Several key issues and research trends in evaluation of shale oil [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(10): 1309-1322.
- [11] 王民,焦晨雪,李传明,等.东营凹陷沙河街组页岩微孔孔隙多重分形特征[J].油气地质与采收率,2019,26(1):72-79.
- WANG Min, JIAO Chenxue, LI Chuanming, et al. Multi-fractal characteristics of micro-pores of Shahejie Formation shale in Dongying Sag [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1): 72-79.
- [12] 方正伟,张守鹏,刘惠民,等.济阳坳陷沙四段上亚段—沙三段下亚段泥页岩层理结构特征及储集性控制因素[J].油气地质与采收率,2019,26(1):101-108.
- FANG Zhengwei, ZHANG Shoupeng, LIU Huimin, et al. Bedding structure characteristics and the storage controlling factors of mud-shale in Upper Es₄ to Lower Es₃ Members in Jiyang Depression [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1): 101-108.
- [13] 邵新荷,庞雄奇,胡涛,等.渤海湾盆地东濮凹陷沙三段泥页岩储层孔隙微观特征及其对油气滞留的意义[J].石油与天然气地质,2019,40(1):67-77.
- SHAO Xinhe, PANG Xiongqi, HU Tao, et al. Microscopic characteristics of pores in Es₃ shales and its significances for hydrocarbon retention in Dongpu Sag, Bohai Bay Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(1): 67-77.
- [14] 朱日房,张林晔,李政,等.陆相断陷盆地页岩油资源潜力评价:以东营凹陷沙三段下亚段为例[J].油气地质与采收率,2019,26(1):129-136.
- ZHU Rifang, ZHANG Linye, LI Zheng, et al. Evaluation of shale oil resource potential in continental rift basin: a case study of Lower Es₃ Member in Dongying Sag [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(1): 129-136.
- [15] 余涛,卢双舫,李俊乾,等.东营凹陷页岩油游离资源有利区预测[J].断块油气田,2018,25(1):16-21.
- YU Tao, LU Shuangfang, LI Junqian, et al. Prediction for favorable area of shale oil free resources in Dongying Sag [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2018, 25(1): 16-21.
- [16] 谢文泉,刘招君,肖丽佳,等.柴北缘鱼卡地区中侏罗统石门沟组油页岩资源潜力[J].特种油气藏,2018,25(5):78-83.
- XIE Wenquan, LIU Zhaojun, XIAO Lijia, et al. Oil shale resource potential of the Middle Jurassic Shimengou Formation in Yuka of the north rim in Qaidam Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2018, 25(5): 78-83.
- [17] 李俊乾,卢双舫,张婕,等.页岩油吸附与游离定量评价模型及微观赋存机制[J].石油与天然气地质,2019,40(3):583-592.
- LI Junqian, LU Shuangfang, ZHANG Jie, et al. Quantitative evaluation models of adsorbed and free shale oil and its microscopic occurrence mechanism [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 583-592.
- [18] 湛卓恒,黎茂稳,姜春庆,等.页岩油的资源潜力及流动性评价方法:以西加拿大盆地上泥盆统 Duvernay 页岩为例[J].石油与天然气地质,2019,40(3):459-468.
- CHEN Zhuoheng, LI Maowen, JIANG Chunqing, et al. Shale oil resource potential and its mobility assessment: a case study of Upper Devonian Duvernay shale in Western Canada Sedimentary Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 459-468.
- [19] 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.
- [20] 薛海涛,田善思,王伟明,等.页岩油资源评价关键参数——含油率的校正[J].石油与天然气地质,2016,37(1):15-22.
- XUE Haitao, TIAN Shansi, WANG Weiming, et al. Correction of oil content: one key parameter in shale oil resource assessment [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 15-22.
- [21] 王娟.轻质烃组分的低温密闭抽提技术及其在页岩油资源评价中的应用[J].中国石油勘探,2015,20(3):58-63.

- WANG Juan. Low-temperature closed extraction technology of light hydrocarbons and its application in evaluation of shale oil resource[J]. China Petroleum Exploration, 2015, 20(3): 58-63.
- [22] 李进步, 卢双舫, 陈国辉, 等. 大民屯凹陷 $E_2s_4^2$ 段页岩油资源评价关键参数 S_1 的校正 [C]//2014 年中国地球科学联合学术年会. 北京: 中国地球物理学会, 2014: 2494-2496.
- LI Jinbu, LU Shuangfang, CHEN Guohui, et al. Correction of key parameters S_1 for shale oil resource evaluation in $E_2s_4^2$ section of Damintun Depression [C]//2014 China Earth Science Joint Academic Annual Meeting. Beijing: Chinese Geophysical Society, 2014: 2494-2496.
- [23] 王敏. 页岩油评价的关键参数及求取方法研究 [J]. 沉积学报, 2014, 32(1): 174-181.
- WANG Min. Key parameter and calculation in shale oil reservoir evaluation [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2014, 32(1): 174-181.
- [24] 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 Petroleologica Sinica, 2015, 36(1): 13-18.
- [25] 边军, 许廷生, 曹中宏, 等. 三维荧光分析在油气勘探的应用 [J]. 中国科技信息, 2010(17): 22-23.
- BIAN Jun, XU Tingsheng, CAO Zhonghong, et al. Application of 3D fluorescence analysis in oil and gas exploration [J]. China Science and Technology Information, 2010(17): 22-23.
- [26] HARTLINE F F. Three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. Science, 1979, 203(4387): 1330-1331.
- [27] BROOKS J M, KENNICUTT II M C, CAREY JR B D. Offshore surface geochemical exploration [J]. Oil & Gas Journal, 1986, 84(42): 66-72.
- [28] REYES M V. The application of fluorescence techniques for mud logging analysis of oil drilled with oil-based muds [C]//Proceedings of the 22nd Annual Convention [s.l.]: AAPG, 1993: 157-170.
- [29] RYDER A G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy [M]//GEDDES C D, LAKOWICZ J R. Reviews in Fluorescence 2005. Boston, MA: Springer, 2005: 169-198.
- [30] ANDREWS A B, SCHNEIDER M H, CAÑAS J, et al. Fluorescence methods for downhole fluid analysis of heavy oil emulsions [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008, 29(2): 171-183.
- [31] 雍克岚. 三维荧光指纹技术及其在石油地球化学勘探中的应用 [J]. 石油实验地质, 1992, 14(4): 432-442.
- YONG Kelan. Three dimensional fluorescent fingerprint technique and its application to petroleum exploration [J]. Experimental Petroleum Geology, 1992, 14(4): 432-442.
- [32] 国家能源局. 石油定量荧光录井规范: SY/T 6611-2017 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2017.
- National Energy Administration. Specification for oil fluorescence quantitative analysis: SY/T 6611-2017 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2017.
- [33] JARVIE D M. Components and processes affecting producibility and commerciality of shale resource systems [J]. Geological Acta, 2014, 12(4): 307-325.
- [34] 国家发展和改革委员会. 岩石中氯仿沥青的测定: SY/T 5118-2005 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2005.
- National Development and Reform Commission. Determination of bitumen from rocks by chloroform extraction: SY/T 5118-2005 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2005.
- [35] 冯若. 超声手册 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1999: 658-663.
- FENG Ruo. Ultrasonics handbook [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1999: 658-663.
- [36] 蒋启贵, 黎茂稳, 马媛媛, 等. 页岩油可动性分子地球化学评价方法: 以济阳拗陷页岩油为例 [J]. 石油实验地质, 2018, 40(6): 849-854.
- JIANG Qigui, LI Maowen, MA Yuanyuan, et al. Molecular geochemical evaluation of shale oil mobility: a case study of shale oil in Jiyang Depression [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(6): 849-854.
- [37] 辛宏伟, 丁羽, 李庆凯. 超声波清洗技术的发展与研究现状 [J]. 科技创新与应用, 2017(8): 71.
- XIN Hongwei, DING Yu, LI Qingkai. Development and research status of ultrasonic cleaning technology [J]. Technology Innovation and Application, 2017(8): 71.
- [38] 李小强, 赵德智, 王童, 等. 超声波作用下重油的热反应研究 [J]. 辽宁化工, 2007, 36(1): 23-25.
- LI Xiaoqiang, ZHAO Dezhi, WANG Tong, et al. Research on thermal reaction of heavy oil under function of ultrasonic wave [J]. Liaoning Chemical Industry, 2007, 36(1): 23-25.
- [39] 中国石油化工股份有限公司油田勘探开发事业部. 页岩油勘探选区评价方法: Q/SH 0503-2013 [S]. 北京: 中国石化出版社, 2013.
- Oilfield Exploration and Development Division of SINOPEC. Evaluation method of shale oil exploration zones: Q/SH 0503-2013 [S]. Beijing: SINOPEC Press, 2013.
- [40] 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等. 页岩油探井现场地质评价实验流程与技术进展 [J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 571-582.
- JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Experimental procedures of well-site geological evaluation for shale oil and related technological progress [J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 571-582.