

文章编号: 1001- 6112(2005)03- 0307- 05

FAMM 技术及其应用进展

李志明^{1,2}, 秦建中¹, 廖宗廷², 张美珍¹, 曹寅¹, 张长江¹, 施伟军¹

(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 214151;

2. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092)

摘要: FAMM 技术是利用激光荧光显微探针等手段测量多种显微组分的荧光变化来确定烃源岩热成熟度的一种新方法, 可有效解决烃源岩成熟度评价中常出现的镜质体反射率抑制作用等实际问题。论述了该技术的发展和基础, 介绍了目前的应用进展情况, 指出了尚存在的一些问题, 以促进其在我国含油气盆地石油勘探与评价中的应用和研究。

关键词: FAMM 技术; 激光荧光显微探针; 成熟度评价; 应用进展

中图分类号: TE135. 2

文献标识码: A

尽管评价烃源岩热成熟度的方法众多^[1~4], 但应用最多最广的还是镜质体反射率技术。该技术自 20 世纪 40 年代末在德国开发以来, 在石油勘探与评价、盆地热演化史分析中一直是一个很重要的热成熟度指标。不过大量实践资料表明, 镜质体反射率技术存在众所周知的不足^[5,6], 2 个主要问题为: 正确鉴定分散有机质中镜质体的难度大和镜质体反射率的抑制^[7,8]。

针对这些问题, 澳大利亚联邦工业与研究组织石油资源研究所的 Wilkins 博士等研究人员首先把激光拉曼探针用于多种显微组分荧光变化 (fluorescence alteration of multiple macerals, FAMM) 与热成熟度的关系研究^[7,8], 从而使根据显微组分的荧光变化来研究烃源岩成熟度成为现实。多年来该技术不断得到发展, 并从实验性研究进入具体应用阶段, 证明可有效解决烃源岩成熟度评价中常出现的镜质体反射率抑制作用等实际问题, 成为目前唯一可能替代镜质体反射率测量的成熟度评价方法, 被认为是近年来有机岩石学领域的重大进展之一。

本文介绍了该技术方法和目前的应用情况与存在的问题, 以促进该技术在含油气盆地石油勘探与评价中的应用和研究。

1 FAMM 技术

1.1 技术发展

虽然能用配备汞电弧灯和光度计的常规偏光显

微镜测量烃源岩显微组分的荧光变化^[9], 但实验室间的结果对比性差。光源稳定性、光程控制与调准、缺乏合适的标准是所有定量荧光研究中存在的问题, 而对于荧光变化研究来说, 这些是至关重要的。另外, 常规仪器的灵敏度通常较低, 并且照射点的最佳尺寸约 15 μm , 这对于许多页岩中细分分散有机质的常规研究而言太大了^[8]。

Wilkins 博士等利用激光荧光显微探针来研究烃源岩有机显微组分的荧光变化特征之后, 上述问题得以解决。荧光变化研究中的关键技术发展是应用了具有光学反馈系统的小连续波气体激光, 其在适当的操作条件下, 能提供稳定几年的光源。光源为一 Omnichrome532 型 Ar-Kr 离子激光器, 可产生波长 488 nm 的蓝光激光束, 激光束能量在 0~ 25 mW 范围内可调。激光束经由光学纤维传导至显微镜, 在 50 倍物镜下聚焦到样品表面, 能形成仅约 1~ 2 μm 大小的束斑^[8]。这意味着用它几乎可以对任何显微镜下可分辨的显微组分颗粒进行微区分析。但这一技术尚存在 3 个弱点: 1) 由于采用聚焦激光, 只能测定, 不能观察; 2) 显微组分激光荧光测定范围限于 $V_R = 0.40\% \sim 1.25\%$; 3) 聚焦激光会破坏样品表面, 而且研究条件较为苛刻。

针对激光显微荧光探针的弱点, 中国科学院广州地球化学研究所现代有机岩石学中心在激光显微探针技术的基础上, 将氩离子激光器与 MPV- 型显微光度计联用, 组装成激光显微荧光光度计, 以氩

收稿日期: 2004- 06- 30; 修订日期: 2005- 04- 06。

作者简介: 李志明 (1968-), 男 (汉族), 上海人, 在站博士后、工程师, 主要从事地球化学与沉积学研究。

基金项目: 中国石化科学技术研究开发项目 (P04039) 和中国石化西部新区勘探指挥部科技项目 (XBKY04- 34)。

离子激光器作为激发光源, 主要发射波长为 488 和 514 nm, 使用功率一般调节到 160 mW^[10]。这样, 研究多种显微组分荧光变化的技术又得到了进一步发展。

1.2 技术基础

图 1 为澳大利亚西部 Camarvon 盆地 Dampier-1 井不同深度烃源岩分散有机质镜质体的荧光变化曲线随深度的变化形态^[8]。显然不同深度(不同热成熟度)烃源岩分散有机质镜质体荧光变化曲线形态具有一定的规律性。2 623 和 2 836 m 深度烃源岩分散有机质镜质体荧光变化曲线形态呈正型, 即激光荧光强度随激发时间增加而增强; 3 712 m 深度呈负型, 即激光荧光强度随激发时间增加而减弱; 而 3 284 和 3 490 m 深度呈负-正型, 即刚开始激发时, 激光荧光强度迅速减小, 但在激发一段时间后, 荧光强度又开始逐渐增强。Davis 等^[11]和 Pradier 等^[12, 13]对荧光变化现象的化学基础进行了研究, 发现荧光变化是由 2 种同时发生的光化学氧化反应引起的, 一种光化学氧化反应导致荧光强度随时间增强, 另一种则导致荧光强度随时间减弱。在恒定实验条件下, 2 种反应的速率和显微组分的成分与成熟程度有关。研究结果^[8, 14]表明, 均质镜质体激光荧光变化正型曲线出现在 $VR_0 \leq 0.6\% \sim 0.7\%$ 的中-低成熟阶段; 负型曲线出现在高成熟阶段, $VR_0 \geq 1.0\% \sim 1.1\%$; 负-正型曲线出现在成熟阶段, $VR_0 = 0.7\% \sim 1.1\%$ 。所以, 通过定量荧光变化曲线的形态变化, 可形成作为煤和沉积分散有机质简单热成熟度技术的基础。定量评价荧光变化特征, 采用 2 个荧光参数: I_n (激发 n 秒后的相对荧光

强度) 和 R (荧光强度变化比值, 表示为 I_n / I_0 , 其中 I_0 为初始激发时的荧光强度)。对于均质镜质体而言, 荧光强度变化比值 R 主要与烃源岩成熟程度有关, 当 $VR_0 \leq 1.25\%$ 时, 荧光强度变化比值 R 随烃源岩成熟度增高而减小; 当 $VR_0 \geq 1.25\%$ 时, 荧光强度比值 R 则随成熟度增高而增大。而激发 n 秒后的相对荧光强度 I_n 主要与均质镜质体的富氢程度有关^[8]。通过系统分析一个地区或盆地某一时代不同热演化程度烃源岩均质镜质体的荧光变化数据和测定“正常”镜质体反射率数据, 就可建立地区性适用的 $R-I-VR_0$ 相关模式图(图 2)。这就是可应用 FAMM 技术来研究烃源岩热成熟度的基础。这样, 通过测定所研究烃源岩的多种显微组分激光显微荧光参数, 把不同类型显微组分的激光显微荧光参数测定结果投在 $R-I-VR_0$ 模式图上, 不同类型显微组分激光显微荧光参数曲线的顶点如 A 和 B (在某一样品中, 均质镜质体的荧光变化比值 R 总是处于多种显微组分荧光变化曲线的顶部) 所对应的等效镜质体反射率值 (分别为 0.505% 和 1.040%), 代表所研究烃源岩的热成熟度(图 2)。同时, 也可仅测定研究烃源岩镜质组分的激光显微荧光参数, 将其投在镜质体反射率抑制图解^[8]上, 确定实测样品的校正值, 那么研究样品的等效镜质体反射率值(EVR_0) 为实测镜质体反射率值(MVR_0) 与校正值之和, 如 $MVR_0 = 0.46\%$, 校正值 = 0.15%, 则 $EVR_0 = 0.61\%$ 。

2 FAMM 技术应用进展与问题

2.1 应用进展

尽管 FAMM 技术目前尚可能存在某些不足,

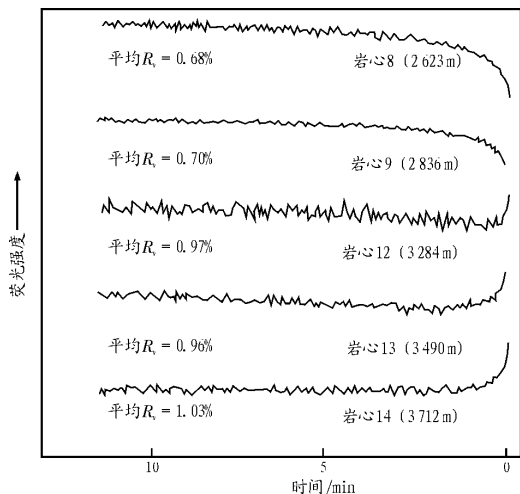


图 1 不同深度烃源岩分散有机质典型镜质体荧光变化曲线形态^[8]

Fig. 1 Shapes of fluorescence alteration curves from typical vitrinite in DOM for source rocks from different depth

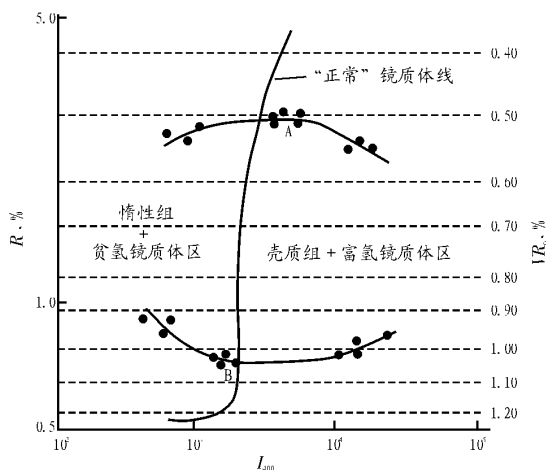


图 2 FAMM 技术 $R-I-VR_0$ 图解

Fig. 2 $R-I-VR_0$ diagram of FAMM technique

但其为解决镜质组反射率“校正”问题和确定有机质成熟度提供了一种新的方法。自 Wilkins 博士等建立了澳大利亚二叠纪煤 $R-I-VR$ 图解和实验镜质体抑制校正图解后, FMM 技术开始由实验阶段进入应用阶段。

Weld 等^[5]对荷兰具有“正常”和“异常”镜质体反射率的威斯特伐利亚阶(C_2)煤进行了多种显微组分的荧光变化研究。结果表明:除荷兰威斯特伐利亚阶(C_2)“正常”煤相对澳大利亚二叠纪“正常”煤似乎更富氢外,随煤阶变化的荧光变化特征与澳大利亚二叠纪“正常”煤的方式相似。利用澳大利亚二叠纪煤 $R-I-VR$ 图解和实验镜质体抑制校正图解对荷兰威斯特伐利亚阶(C_2)“异常”煤进行了镜质体反射率校正,误差较小(绝对误差 $\leq 0.05\%$)。

刘祖发等^[4]研究了中国华北地区二叠纪煤的激光显微荧光特征,并建立了相应的 $R-I-VR$ 图解,发现相对澳大利亚二叠纪煤 $R-I-VR$ 图解而言, $R-I$ 曲线几乎向右移动了 1 000~2 000 强度单位,等效镜质体反射率值(EVR_0)等值线向下平移了 $0.01\% \sim 0.04\%$ 。分析认为这应与我国煤均质镜质体较富氢有关,但并非是由反射率抑制作用引起,更合理的解释是成煤植物种属不同^[4]。

由于我国第三纪含油气盆地生油岩存在明显的镜质组反射率抑制作用,长期以来生油岩成熟度评价一直是未解决的难题。郭汝泰等^[16]应用澳大利亚石油资源研究所激光显微荧光探针对东营凹陷典型烃源岩成熟度进行了系统研究,结果揭示该区烃源岩镜质组反射率存在明显的抑制作用,并且母质类型越好,抑制程度越强: Ⅰ型为 $0.20\% \sim 0.25\%$, Ⅱ型为 $0.15\% \sim 0.20\%$, Ⅲ型为 $0.10\% \sim 0.20\%$; Ⅳ型为 $0.00\% \sim 0.10\%$ 。在此基础上,进一步根据研究结果及生油岩母质类型,建立了实测镜质组反射率(MVR_0)与烃源岩等效镜质体反射率(EVR_0)的关系式: Ⅰ型 $EVR_0 = MVR_0 + 0.25\%$; Ⅱ型 $EVR_0 = MVR_0 + 0.20\%$; Ⅲ型 $EVR_0 = MVR_0 + 0.15\%$; Ⅳ型 $EVR_0 = MVR_0 + 0.05\%$ 。显然,应用 FMM 技术得到的烃源岩成熟度信息对区内烃源岩评价及油气勘探具有重要指导意义,同时更有利于对区内所谓“未成熟石油与低成熟石油”成因与分布的解释。

TC3 井是新疆某盆地的一口重要探井,所在盆地的构造格局和地层分布比较复杂。TC3 井钻揭烃源岩主要分布在 1 500~1 850 和 3 050~3 400 m 2 个井段。先后有 3 个不同的实验室对该井的烃源岩样进行过镜质体反射率测定,但 3 个实验室的测

定结果再现性极差,特别在 3 088~3 399 m 井段,同一深度样品镜质体反射率值最大相差 0.45% 以上。更令人疑惑的是,即使是从 3 个实验室各自给出的结果看,3 088~3 399 m 井段镜质体反射率值都很离散,甚至出现下部井段镜质体反射率值与上部井段相当或者倒转的情形。造成这些现象的原因既可能是测量过程中镜质组分鉴别、镜质体反射率抑制或增强的问题,又可能是构造复杂(如地层重复)的真实反映,或者几者兼而有之。孰是孰非显然不可能从镜质体反射率值本身得到解答,而 FMM 技术的应用,则提供了一种可能的合理解释。FMM 分析结果认为:TC3 样品的实测镜质体反射率值或多或少都受到了抑制,其中 3 088~3 399 m 井段抑制最显著,高者可达 0.35%;镜质组分鉴别是可靠的;3 088~3 399 m 井段的镜质体反射率值与深度之间的“停滞”或“倒转”的现象,与复杂构造运动造成约 300 m 的地层重复有关^[17]。

刘祖发等^[10]应用自行组装的激光荧光显微光度计,系统研究了中国二叠煤中镜质组的荧光强度和荧光变化,并建立了镜质组荧光变化与成熟度之间的相关模式图($R-I-VR_0$),而且将烃源岩成熟度评价范围扩展到了 $VR_0 = 2.00\%$ ^[10],这为我国烃源岩 FMM 技术结果评价提供了可对比分析的重要依据。

2.2 存在问题

任何新的成熟度技术都需要一段深入细致的试验期,以便确定其应用范围,FMM 技术的试验结果与实践应用中已暴露了一些问题^[8]。

1) FMM 技术的一个不利条件是技术要求比镜质体反射率更高,要求更加精心制造的仪器。尽管现代激光荧光探针的功能很大程度上能自动化,但不能弥补荧光变化现象的低反应速率。由于样品的裂化作用,通过提高激光功率无法增大反应速率。

2) FMM 技术对于 $R_{mo} < 0.4\%$ 的样品似乎不适用,误差可达 $\pm 0.1\%$ 。

3) 氧化作用是荧光变化研究面临的最棘手问题。虽然在实验室里能控制样品的氧化作用,但在长期保存之前或者样品制备期间,样品的氧化作用确实可能发生。McHugh 等^[11]已证明在实验室中有机显微组分暴露于空气 1 个或 2 个月后,初始荧光强度显著降低。虽然这并不必然意味着荧光变化测量推断的等效反射率将受影响,但事实已发现一些煤样在实验室空气中暴露 15 个月之后,FMM 测定的视等效镜质体反射率值减小约 0.1%。因此,当研究样品已保存多年时,必须引起注意。

4) FAMM 已标定了煤的等效镜质体,对煤、型和型干酪根,最可能给出好的结果。但当用于型干酪根时,能否比镜质体反射率更成功尚需拭目以待。

5) 以澳大利亚或中国二叠纪煤为基础的 $R-I-VR$ 图解,能否广泛适用于其它时代特别是前泥盆纪海相成因有机质成熟度的评价尚未知,需做进一步研究。

6) $R-I-VR$ 图解中“正常”镜质体线还可能与作为标准的煤的成煤时代、成煤古植物区系和古植物群落有关^[14,15]。这样,不同时代、不同区域的“正常”镜质体线可能均存在一定差异,从而使利用 FAMM 技术研究烃源岩的成熟度变得极其复杂。

3 结论

基于激光荧光显微探针或激光显微荧光光度计,进行烃源岩多种显微组分荧光变化研究而确定其热成熟度的 FAMM 技术,是目前唯一可能替代镜质体反射率测量的成熟度评价方法。多年的实验与具体应用结果表明,该技术可有效解决烃源岩成熟度评价中常出现的镜质体发射率抑制等实际问题。但目前该技术尚存在诸多问题,有待在进一步的实验与具体应用过程中解决。

参考文献:

- 郭迪孝. 镜质体反射率是成熟度的通用“标尺”吗? [J]. 石油实验地质, 1990, 12(4): 421~ 425
- 于芬玲. 应用牙形刺色变指标探讨鄂尔多斯西北缘北段奥陶系有机质成熟度[J]. 石油实验地质, 1994, 16(2): 180~ 184
- 刘震. 洪浩尔舒特凹陷下白垩统热成熟度地震预测[J]. 石油实验地质, 1997, 19(4): 371~ 376
- 郑伦举. 原油和烃源岩成熟度的新指标——甲基双金刚烷指数[J]. 石油实验地质, 1998, 20(4): 411~ 416
- Price L C, Barker C E. Suppression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen: a major unrecognized problem[J]. Jour-

- nal of Petroleum Geology, 1985, 8(1): 59~ 84
- Price L C, Daws T, Pawlucz M. Organic metamorphism in the Lower Mississippian-Upper Devonian Bakken Shales, part 1: Rock-EVAL pyrolysis and vitrinite reflectance[J]. Journal of Petroleum Geology, 1986, 9(1): 125~ 162
- Wilkins R W T, Wilmshurst J R, Russell N J, et al. Fluorescence alteration and the suppression of vitrinite reflectance[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(5): 629~ 640
- Wilkins R W T, Wilmshurst J R, Hladky G, et al. Should fluorescence alteration replace vitrinite reflectance as a major tool for thermal maturity determination in oil exploration? [J]. Organic Geochemistry, 1995, 22(1): 191~ 209
- Ottenjann K. Fluorescence alteration and its value for studies of maturation and bituminization[J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(1): 309~ 321
- 刘祖发,肖贤明,刘德汉等. 中国煤和烃源岩镜质组的激光诱导显微特征及其应用[J]. 地球化学, 2003, 32(4): 382~ 386
- McHugh E A, Diessel C F K, Kutzner R. Use of fluorescence microscopy in the detection of low level oxidation in bituminous coals[J]. Fuel, 1991, 70(6): 647~ 653
- Pradier B, Largeau C, Derenne S, et al. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens I - Microfluorimetry of an oil and its isolated fractions: relationships with chemical structure [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4): 451~ 460
- Pradier B, Landais P, Rochdi A, et al. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens - Fluorescence and infrared microspectrometric analysis of vitrinite and liptinite [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(2): 241~ 248
- 刘祖发,肖贤明,傅家谟等. 中国典型煤的激光显微荧光特征及 $R-I-VR$ 相关模式图的建立[J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊): 687~ 690
- Weld H, Wilkins R W T, Xiao X M, et al. A fluorescence alteration of multiple macerals(FAMM) study of Netherland coal with “normal” and “deviating” vitrinite reflectance[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(2): 247~ 255
- 郭汝泰,王建国,高喜龙等. 应用激光探针技术评价烃源岩成熟度——以东营凹陷生油岩研究为例[J]. 自然科学进展, 2003, 13(6): 626~ 630
- 钟宁宁,张大江. 激光荧光显微探针——方法及应用[J]. 地球化学, 2000, 29(2): 180~ 188

FAMM TECHNIQUE AND ITS APPLICATION PROGRESS

Li Zhiming^{1,2}, Qin Jianzhong¹, Liao Zongting², Zhang Meizhen¹, Cao Yin¹, Zhang Changjiang¹, Shi Weijun¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

2. School of Marine and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The fluorescence alteration of multiple macerals (FAMM) technique is a new method to determine the thermal maturity of source rocks by means of laser Raman microprobe which measures the fluo-

rescence alteration of multiple macerals. It can effectively resolve practical problems such as the widespread occurrence of vitrinite reflectance suppression in thermal maturity assessment of source rocks. The technical advances and the basis of FAMM technique are expounded, the present application progress is introduced and the practical problems of FAMM technique are also pointed out in this paper. The aim of this paper is to urge its application and study in oil and gas exploration and evaluation of oil and gas-bearing basins in China.

Key words: FAMM technique; laser-induced fluorescence microprobe; maturity assessment; application progress

(continued from page 306)

REACTION OF COPPER AND THE ORGANIC MATTER DURING THE SOXHLET EXTRACTION

He Jianqiao^{1,2}, Ma Suping¹, Xia Yanqing¹

(1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In order to find whether copper joins the organic compounds reaction, some soxhlet extractor experiments are done. The samples are Huangxian lignite, Shenshan lignite in Ordos basin, argillaceous limestone in Tarim basin and lime mudstone in Qaidam Basin. They are divided into two series: A and B. In A series, copper is added for eliminating sulfur. And there is not copper with B series during extracting. The results show that copper can react with some organic compounds in extracted matter and form organo-metallic compounds. So it will greatly influence the results of sample pretreatment. After B series experiments, saturated hydrocarbon and sulfur are separated from extracted material as one fraction by column chromatography. Then we add copper into this fraction to eliminate sulfur. This method can reduce the influence of copper on the quantitative analysis of the organic matter.

Key words: soxhlet extraction; copper; sulfur; organo-metallic compounds