

# 原油裂解过程中固体沥青的拉曼光谱演化特征

房忱琛<sup>1,2</sup>, 熊永强<sup>2\*</sup>, 李 芸<sup>2</sup>, 梁前勇<sup>3</sup>, 陈 媛<sup>2</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州, 510640; 3. 广州海洋地质调查局, 广东 广州, 510760)

**摘要:** 固体沥青是石油天然气的伴生产物, 它记录了油气藏演化过程中的重要信息。本文通过原油裂解模拟实验得到不同成熟度条件下的固体沥青, 并利用激光拉曼光谱仪对其进行测定。测定结果表明, 拉曼光谱中的 D 峰随着成熟度的增加总体呈现出向低波段移动的趋势, G 峰没有明显的变化趋势, 已有的拉曼参数(如 G 峰与 D 峰的拉曼位移和面积比)也随着成熟度的增加发生了规律性的变化, 为实际地质条件下固体沥青的拉曼光谱特征研究提供了科学的实验依据。

**关键词:** 原油裂解; 固体沥青; 拉曼光谱; 演化特征

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)02-0196-09

## Raman spectra characteristics of solid bitumens generated during oil cracking

FANG Chen-chen<sup>1,2</sup>, XIONG Yong-qiang<sup>2\*</sup>, LI Yun<sup>2</sup>, LIANG Qian-yong<sup>3</sup> and Chen Yuan<sup>2</sup>

1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China;  
2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
3. Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land and Resource, Guangzhou 510760, China

**Abstract:** Solid bitumen, as a by-product accompanying oil and natural gas generation, can record important information on the evolution process of oil and gas reservoirs. The aim of this work is to investigate the solid bitumens generated at different thermal maturity levels by oil cracking simulation experiment and Laser Raman spectroscopy analysis. The results indicate that, with the maturity increasing, D-peak position in the Raman spectra of solid bitumens shifts towards lower wavenumber, G-peak position has no obvious change, and established Raman parameters display regular change, which will providescientific experimental evidence for the application of Laser Raman spectroscopy into the study of solid bitumens in nature.

**Key words:** oil cracking; solid bitumen; Raman spectra; evolution characteristics

## 0 引 言

21 世纪以来, 我国油气勘探目标正慢慢转向深层的隐蔽地层。原油裂解是深层油气藏的主要演化过程, 因此已经作为深层油气藏研究中的一个重要内容而得到了广泛关注。我国南方以及塔里木盆地发育了多套海相烃源岩, 具有良好的生烃潜力, 但是由于下古生界海相地层中缺乏可以反映成熟度的镜质体, 而且有机质普遍具有较高的成熟度使得荧光光度术和基于生物标志化合物的传统有机地球化学手段失效, 因此下古生界高-过成熟海相有机质的

成熟度评价一直是面临的重要现实问题。

固体沥青作为石油天然气的伴生产物, 它记录了油气藏演化过程中的重要信息<sup>[1]</sup>。已有研究结果表明, 固体沥青可以用来评价有机质的成熟度<sup>[2-6]</sup>, 研究油气的生成和运聚<sup>[1,7,8]</sup>、油气-源对比<sup>[9-10]</sup>和油气成藏定年<sup>[11-13]</sup>, 甚至它在一定的地质条件下还可以成为良好的再生气源<sup>[1,14]</sup>。此外, 在热演化过程中, 固体沥青中的重组分含量会随着演化程度的不断升高而增加, 这些组分具有稳定、抗后生改变能力强的特点, 使得固体沥青可以用于高演化有机质的评价<sup>[15]</sup>。

拉曼光谱是一种无损的物质分子结构微观分析

收稿日期(Received): 2014-05-14; 改回日期(Revised): 2014-07-22; 接受日期(Accepted): 2014-11-10

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-32)

作者简介: 房忱琛(1985-), 女, 博士, 有机地球化学专业。E-mail: fangchenchen725@126.com

\* 通讯作者(Corresponding author): XIONG Yong-qiang, E-mail: xiongyq@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290744

技术。它主要是基于激光光子与待测物质分子间发生非弹性碰撞后, 原有入射频率的改变, 来反映物质分子的结构特征<sup>[16]</sup>, 对物质进行定性分析和定量分析<sup>[17]</sup>。因此, 拉曼光谱仪可以对有机质在热演化过程中发生的光学性质、化学结构等的有序变化进行测定<sup>[18]</sup>。一系列的激光拉曼光谱研究表明<sup>[18-26]</sup>, 自然界的含碳物质(carbonaceous matter)结构对温度的变化十分敏感, 即其有序度会随着温度的变化而发生变化<sup>[27]</sup>。固体沥青的拉曼光谱就是基于以上原理, 通过待测物质分子结构特征反映成熟度的手段。

目前, 对于有机质的拉曼光谱特征研究多集中于一级拉曼光谱的特征, 如拉曼位移、强度、半高宽和面积<sup>[23,27]</sup>及其比值。一级谱中, 镜质体拉曼频率振动区域在  $1000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$  范围内主要有两个峰, 与物质分子内部结构和有序化程度相关。其中, 位于  $1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼峰属于芳香结构平面上碳-碳原子键的振动, 被称为“石墨峰(graphite)”, 即 G 峰; 另一个位于  $1350\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼峰反映了有机质的无序结构和结构单元间的缺陷, 被称为“缺陷峰(defects)”, 即 D 峰<sup>[22,28]</sup>。随着变质作用程度的增加, G 峰会变得越来越尖锐<sup>[21]</sup>, 反映结构缺陷的 D 峰则会逐渐消失<sup>[20]</sup>, 最终天然石墨只在一级拉曼谱中呈现一个峰, 但是在不同的研究中具有不同的拉曼位移, 分别为  $1578\text{ cm}^{-1}$ <sup>[29]</sup>、 $1575\text{ cm}^{-1}$ <sup>[20]</sup>、 $1580\text{ cm}^{-1}$ <sup>[30]</sup>。二级谱的特征是一级谱带的组合和谐波<sup>[29]</sup>, 镜质体拉曼频率区域在  $2500\sim 3250\text{ cm}^{-1}$  范围内, 这些拉曼光谱峰可能与分子量较低的油气相成分相关<sup>[31]</sup>。含碳物质一级拉曼光谱峰中的 D 峰和 G 峰与晶粒大小和缺陷程度呈函数关系<sup>[32]</sup>, 而二级谱中的拉曼峰则反映含碳物质的三维有序程度<sup>[33]</sup>。

不同学者对不同样品的拉曼光谱特征进行分析, 得到的结果不尽相同。这些研究的对象包括煤、干酪根、固体沥青和包裹体等样品<sup>[29,31,34-37]</sup>, 但是涉及实验室模拟条件下得到的原油裂解后残余固体沥青的报道并不多见。而在实际地质条件下, 沥青的拉曼光谱特征受到有机质类型、光学特征、成因和形成期的影响<sup>[15, 18, 38]</sup>, 使其在实际应用中存在争议, 因此实验室校准工作十分必要。故本文拟进行封闭体系-黄金管原油裂解模拟实验, 通过实验室模拟对原油裂解产物中固体沥青的拉曼光谱特征进行分析, 探索其在原油裂解过程中的演化规律, 以及在成熟度评价方面的应用, 为实际地质条件下固体沥青的拉曼光谱特征研究提供科学的实验依据。

## 1 实验样品及过程

### 1.1 样品

本次研究的样品来自塔里木盆地哈得逊油田 HD23 井, 该原油未发生过较强的裂解, 也未受到生物降解作用的影响, 成熟度处于生油窗的早期阶段 ( $0.6\%\sim 0.8\%$ ), 详细描述见文献<sup>[39]</sup>。

### 1.2 样品前处理及模拟实验过程

样品在培养皿中经 120 h 挥发以排除  $C_6\sim C_{12}$  轻烃化合物, 具体过程详见 Fang *et al.*<sup>[40]</sup>。经过挥发后的样品, 利用封闭体系-黄金管模拟装置进行原油裂解实验, 每个金管中装入  $10\sim 50\text{ mg}$  不等的样品, 利用氩气排空金管中的空气后将金管密封。然后将金管装入一系列高压釜中, 高压釜在炉中分别以  $2\text{ }^\circ\text{C/h}$  和  $20\text{ }^\circ\text{C/h}$  的升温速率进行程序升温, 在  $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  之间以  $24\text{ }^\circ\text{C}$  为间隔设置 12 个温度点, 每个温度点取出一个高压釜, 冷却后待测。上述具体实验过程详见 Fang *et al.*<sup>[40]</sup>。

### 1.3 固体沥青的制备

将黄金管置于液氮中冷却 25 min 左右后, 迅速剪开并浸泡在甲醇中, 详细步骤见 Fang *et al.*<sup>[40]</sup>。然后, 每个样品用二氯甲烷超声 4 次, 通过抽滤器对原油裂解产物中的固体沥青进行收集, 并在收集后将其置于通风橱中挥发掉有机溶剂后待激光拉曼检测分析。

### 1.4 激光拉曼检测过程

样品的常压拉曼光谱采集在 Renishaw2000 型显微共焦拉曼光谱仪上进行。激光光源为  $\text{Ar}^+$  激光器, 波长选用  $514.5\text{ nm}$ , 光谱分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 狭缝宽  $50\text{ }\mu\text{m}$ , 空气冷却 CCD 探测器获取信号, 光栅  $1800\text{ g/mm}$ , 功率  $20\text{ mw}$ 。显微镜物镜 50 倍镜头(工作距离  $16\text{ mm}$ ), 采样时间  $60\text{ s}$ , 样品取谱范围  $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。已有研究表明, 沥青在反射率小于  $1.5\%$  时大多是均一结构, 在反射率大于  $1.5\%$  时明显呈现出各向异性<sup>[1]</sup>。因此, 本研究中每个样品选择 3 个不同的点进行分析, 取结果的平均值进行分析解释。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟实验中热成熟度的估算

在数据的分析和讨论过程中, 利用 Sweeney *et*

al.<sup>[41]</sup>通过动力学方程建立的“EasyRo”方法,即通过模型计算得到等效镜质体反射率(EasyRo),来代替实际地质条件下的镜质体反射率(Ro),以反映原油的成熟度。这里主要是将不同升温速率下的各个温度点皆利用该方法转化为等效镜质体反射率,在本次研究中可以更好地利用升温速率快且温度高的模拟实验结果来解释相对低升温速率和温度条件下的实际地质环境。图 1 是利用该方法计算得到的各温度点原油的 EasyRo 值。

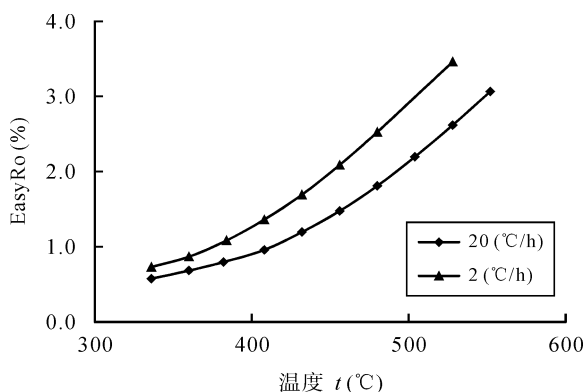


图 1 原油裂解模拟实验中各温度点对应的 EasyRo 值<sup>[40]</sup>

Fig.1 Relationship between temperature and EasyRo during the laboratory oil-cracking experiments

## 2.2 拉曼光谱特征

含碳物质的拉曼谱学特征包括拉曼散射峰的存在、峰的拉曼位移、强度、半高宽和面积<sup>[27]</sup>,这些特征都可以为含碳物质的有序度提供重要的信息。各类有机质的演化都是朝着“石墨化”方向进行的<sup>[35]</sup>。

在此过程中,不同学者对不同环境下的不同样品进行的拉曼光谱测定中得到的拉曼光谱特征的演化规律存在着差异。Spotl *et al.*<sup>[23]</sup>对干酪根进行的拉曼光谱分析结果表明,实际样品中含碳物质的 D 峰和 G 峰的拉曼位移随着成熟度的增加而向高波数方向移动。曾贻善等<sup>[27]</sup>通过模拟实验对干酪根的拉曼光谱特征变化进行研究,结果表明,随着温度的升高,所得到的干酪根中含碳物质的一级拉曼谱中 G 峰的拉曼位移略向高波数方向移动, D 峰拉曼位移向低波数方向移动。而段菁春等<sup>[31]</sup>通过对不同变质程度煤的拉曼光谱特征研究表明, D 峰的拉曼位移随着镜质体反射率 Ro 的增高而向低波数段移动,但在 Ro 大于 4.4% 的时候发生逆转。关于拉曼特征中的半高宽和面积,Spotl *et al.*<sup>[23]</sup>、曾贻善等<sup>[27]</sup>、胡凯等<sup>[18]</sup>、Kelemen *et al.*<sup>[29]</sup>分别对干酪根、沉积变质岩

和煤的研究结果都表明,两峰的宽度都随着成熟度的增加而降低。而且,胡凯等<sup>[18]</sup>的研究还表明, G 峰的峰面积也随着温度的升高而呈现出下降的趋势。

图 2 是实验室原油裂解模拟过程中固体沥青随 EasyRo 变化的拉曼光谱谱图,其中 D 峰和 G 峰的定义与 Jehlicka *et al.*<sup>[22]</sup>中相同,其中 D 峰反映了结构缺陷的存在,而 G 峰则反映了结构中芳碳的平面振动<sup>[22,34]</sup>。

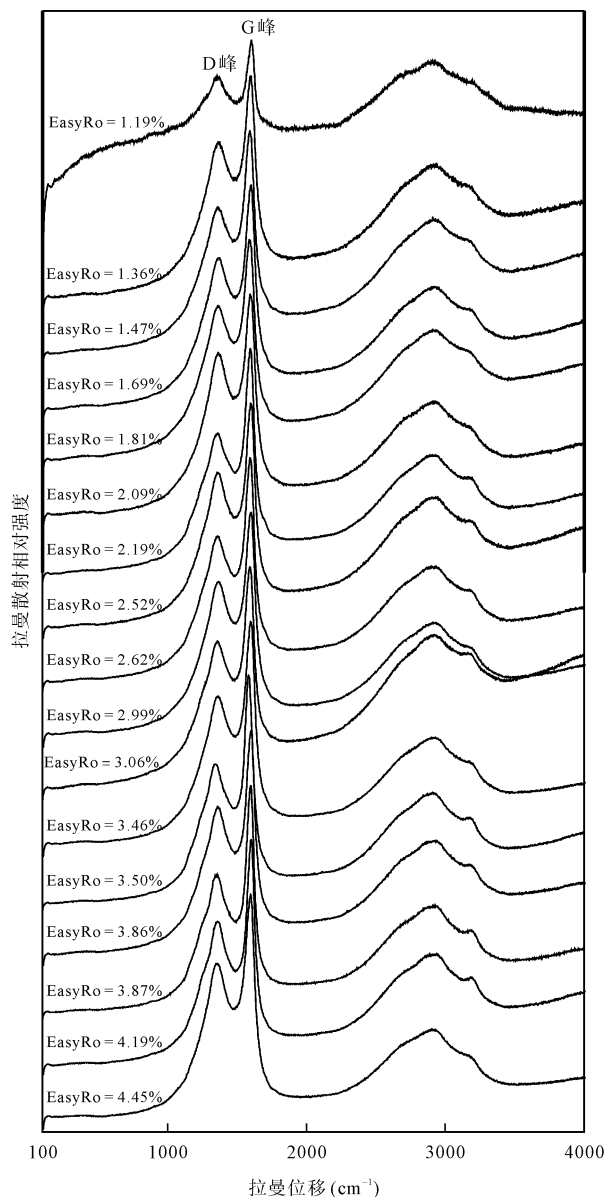


图 2 实验室原油裂解模拟过程中固体沥青随 EasyRo 变化的拉曼光谱谱图

Fig.2 Raman spectra of the solid bitumens at different EasyRo stages of the oil cracking

根据 Fang *et al.*<sup>[40]</sup>对原油高温裂解模拟实验中 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub> 烃类化合物、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 烃类化合物、甲烷产量的

定量测定结果, 该原油裂解过程被划分为凝析油阶段(EasyRo 值为 1.0%~1.5%, C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub> 烃类化合物主要在此阶段生成并在 EasyRo 值为 1.5%时达到最大值)、湿气阶段(EasyRo 值为 1.5%~2.1%, C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 烃类化合物主要在此阶段生成并在 EasyRo 值为 2.1%时达到最大值)、干气阶段(EasyRo 值为 2.1%~4.5%)。

低成熟度阶段, 由于原油裂解生成的固体沥青较少且存在荧光干扰无法进行拉曼光谱测定, 随着成熟度的升高, 荧光干扰逐渐减弱, D 峰和 G 峰也逐渐明显<sup>[35]</sup>。D 峰的拉曼频率振动区域在 1357~1374 cm<sup>-1</sup> 之间, G 峰的拉曼频率振动区域在 1591~1600 cm<sup>-1</sup> 之间, 多集中于 1591~1595 cm<sup>-1</sup> 之间。Jehlicka *et al.*<sup>[21]</sup> 认为, 变质程度越深, 则峰宽越窄。在本次实验中, 随着成熟度不断提高, D 峰和 G 峰的峰形向尖锐方向发展, 拉曼光谱的基线也变得更加平滑。

当 EasyRo 值小于 1.4%时, 拉曼光谱图的二级谱中基本无可辨认的拉曼峰, 表明其结构组织非常弱<sup>[21-22]</sup>。而随着成熟度的不断增加, 当 EasyRo 值大于 1.4%时, 二级拉曼峰慢慢清晰, 这暗示了固体沥青中含碳物质结构有序度的增加<sup>[21]</sup>。

图 3 是原油裂解模拟实验中固体沥青 D 峰和 G 峰的拉曼位移、强度、半高宽和面积随 EasyRo 的变化情况。从图中可以看出, D 峰的拉曼位移在湿气阶段和干气阶段总体上随着成熟度的增加具有向低波段移动的趋势, 曾贻善等<sup>[27]</sup>的模拟实验研究结果类似, 可能是由于结构中苯环数的增加造成的<sup>[42]</sup>, 这与裂解产物中 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub> 轻烃化合物的芳构化特征相一致<sup>[40]</sup>, 也与高志农等对天然沥青的研究结果一致<sup>[15]</sup>, 暗示了碳结构的有序化。但是, D 峰在湿气阶段以前, 即凝析油阶段, 具有相反的趋势, 随着成熟度的增加而增加, 可能由于该阶段的沥青非原油裂解形成。而 G 峰则未发生明显的变化, 这可能与石墨化直到变质后期才开始有关<sup>[29]</sup>。

此外, 从图 3 中还可以看出, D 峰和 G 峰的半高宽随着成熟度没有明显的变化趋势, 分别在 50 cm<sup>-1</sup> 和 30 cm<sup>-1</sup> 的范围内稳定变化。而 D 峰和 G 峰的强度和面积则随着成熟度的增加而增加, 但是都在 EasyRo 值为 3.5%时发生了逆转, 这可能暗示了固体沥青在此时发生了重大的结构转化<sup>[18]</sup>, 金刚烷类化合物在此成熟度时基本也已裂解殆尽<sup>[40]</sup>。

### 2.3 成熟度参数

已有研究表明, 沥青反射率可以作为成熟度

的标志, 其与成熟度存在着一定的线性关系<sup>[3,5,6,35]</sup>, 虽然各学者的换算公式并不相同<sup>[1]</sup>。

段菁春等<sup>[31]</sup>在对不同矿区、不同变质作用煤进行拉曼光谱测定中发现, G 峰与 D 峰的位移差随着成熟度的增加而增大, 且在 Ro 值为 4.4%时发生逆转。Kelemen *et al.*<sup>[29]</sup>通过对煤和干酪根的实验室热模拟研究结果也显示, 拉曼位移差随着成熟度的增加而增大。胡凯等<sup>[18]</sup>对沉积变质岩的研究则认为, 拉曼位移差随着温度的升高而降低。如图 4 所示, 本次研究中, 在凝析油阶段, G 峰和 D 峰的位移差随着成熟度的增加而减小; 进入到湿气阶段以后, G 峰和 D 峰的位移差发生逆转, 随着成熟度的增加而升高; 直至干气阶段, G 峰和 D 峰的位移差于 EasyRo 值为 2.5%时发生逆转, 随着成熟度的增加而降低, 并于 EasyRo 值为 3.0%时再次发生逆转, 随着成熟度的增加而升高, 总体呈现出“W”形特征。而 Du *et al.*<sup>[43]</sup>通过实验室模拟对干酪根和岩石样品的拉曼光谱特征研究结果表明, G 峰和 D 峰的拉曼位移差随着成熟度增加也经历了几次反转, 呈现出先降低、后升高、复又降低的变化过程。这可能反应了 G 峰和 D 峰振动模式的变化<sup>[35]</sup>。

为了更进一步研究残渣中含碳物质的拉曼谱图参数, 研究了 D 峰和 G 峰的强度比、峰宽比、面积比随着 EasyRo 的变化情况(图 5)。不同的绘制中, 各拉曼特征参数随着成熟度变化的情况也并不相同。

段菁春等<sup>[31]</sup>通过对不同变质程度煤的研究中发现, G 峰与 D 峰的强度比随着成熟度的增加而增大。Kelemen *et al.*<sup>[29]</sup>通过对煤和干酪根的实验室热模拟研究结果也得到了 D 峰与 G 峰的强度比随着成熟度的增加而降低的结论。而 Spotl *et al.*<sup>[23]</sup>对干酪根和烃源岩的研究结果表明, D 峰与 G 峰的强度比随着成熟度的增加而升高。本次实验中 D 峰与 G 峰的强度比在凝析油阶段和湿气阶段随成熟度的增加而升高, 而在干气阶段则呈现出轻微的降低趋势, 并没有出现持续的随着成熟度增加的趋势, 可能是由于原油裂解残留的固体沥青多为烃类化合物, 而不像煤和石墨等样品具有非晶质石墨的无序性结构缺陷, 所以造成了 D 峰的相对强度没有持续性的增加<sup>[44]</sup>。

Spotl *et al.*<sup>[23]</sup>的研究结果表明, D 峰与 G 峰的宽度比则随着成熟度的增加而降低。而本次试验中, D 峰与 G 峰的半高宽比基本不变。

胡凯等<sup>[18]</sup>的研究则表明, G 峰与 D 峰的面积比随着温度的增加而呈现出增大的趋势。曾贻善等<sup>[27]</sup>

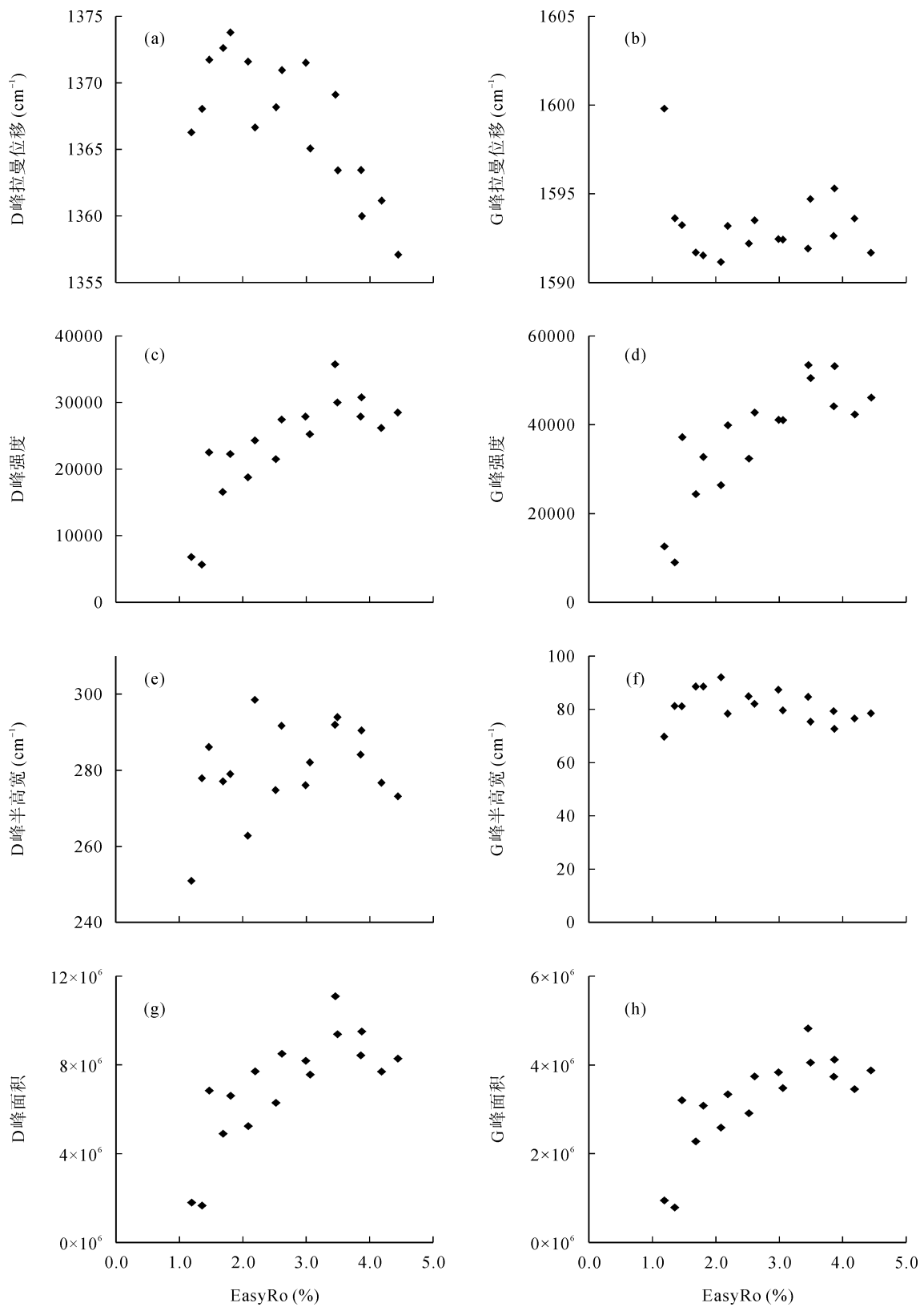


图3 裂解产物中固体沥青的拉曼光谱 D 峰(a、c、e、g)和 G 峰(b、d、f、h)的拉曼位移、强度、半高宽、面积随 EasyRo 的变化情况

Fig.3 Variations in shift, intensity, half high width, and area of D-peak (a, c, e, g) and G-peak (b, d, f, h) in the Raman spectra of solid bitumens with EasyRo

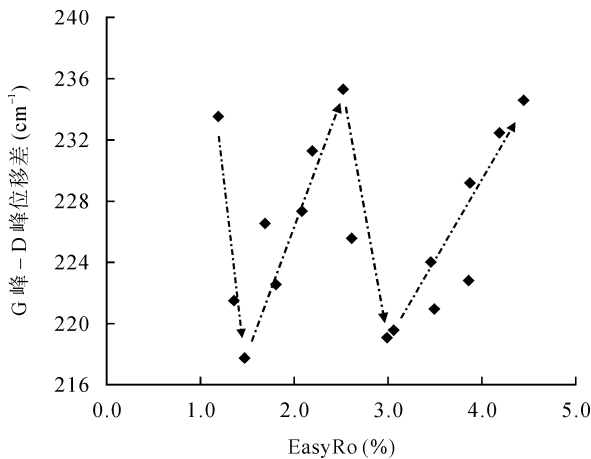


图 4 原油裂解模拟中固体沥青 D 峰和 G 峰位移差随 EasyRo 的变化情况

Fig. 4 Variation of shift difference between D-peak and G-peak in the Raman spectra of solid bitumens with EasyRo

的研究结果表明, 随着温度的升高, D 峰和 G 峰的面积和强度比值总体呈现出下降趋势, 但是在 500 °C 处出现拐点, 推测可能是物质化学成分和结构发生了显著变化。而段菁春等<sup>[31]</sup>研究发现, G 峰与 D 峰的面积比随着成熟度无明显规律变化。本次研究中, D 峰与 G 峰的面积比并无明显的变化趋势。此外, D

峰与 G 峰的面积比值基本都大于 2。自然界中, 有机质中含碳物质的 D 峰和 G 峰的面积比值通常小于 2<sup>[19,25,26]</sup>。而在实验室热模拟实验中, 曾贻善等<sup>[27]</sup>的结果中 D 峰和 G 峰的面积比值皆大于 2; Du *et al.*<sup>[43]</sup>的研究结果显示, 干酪根 D 峰与 G 峰的面积比值也都大于 2, 与本文出现了相类似的情况, 而都与实际样品结果存在一定差异, 这可能与实际固体沥青样品的光学结构、形成原因和期次<sup>[38]</sup>的影响有关。

如图 6 所示, 在本次实验中, 通过对 D 峰和 G 峰各自的强度与半高宽的比值研究表明, D 峰和 G 峰各自的强度与半高宽的比值随着成熟度的增加呈现出了增大的趋势。也就是说, 随着成熟度的升高, 强度相对变大而半高宽相对变小, 反映了这两个一级拉曼峰随着成熟度的增加不断地向尖锐化方向发展的趋势, 这一规律也与 Zhou *et al.*<sup>[45]</sup>的实验结果相符。

由于自然界中含碳物质的石墨化过程受到多种地质因素的影响, 因此其作为成熟度指标的校准研究值得进一步探讨。虽然本次研究的结果与实际样品存在一些差异, 但是依然可以为原油裂解的残余固

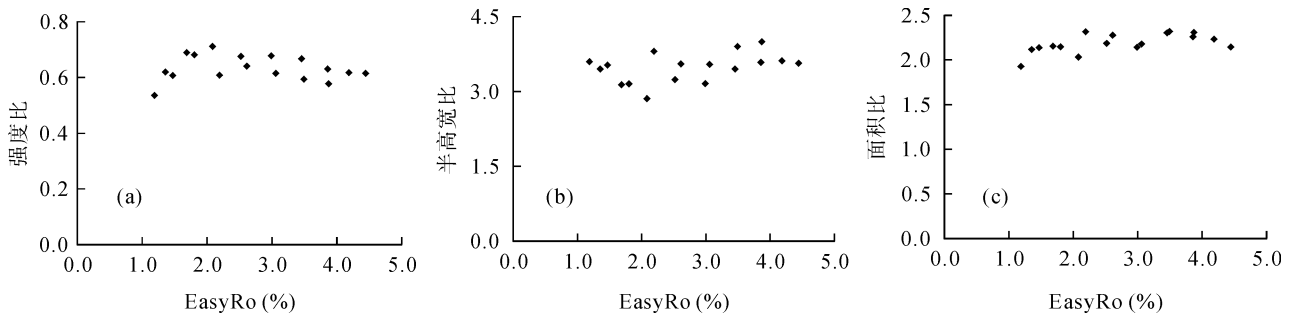


图 5 原油裂解模拟中固体沥青 D 峰与 G 峰的强度比、半高宽比、面积比随 EasyRo 的变化情况

Fig.5 Variations in the ratios of intensity, half high width ratio, and area ratio between D-peak and G-peak in the Raman spectra of solid bitumens with EasyRo

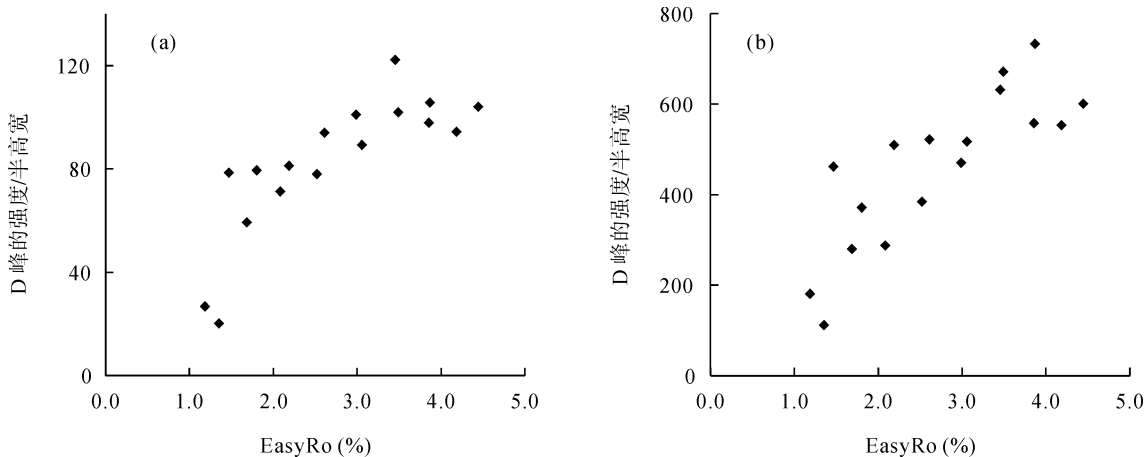


图 6 原油裂解模拟中固体沥青 D 峰(a)和 G 峰(b)各自的强度与半高宽的比值随 EasyRo 的变化情况

Fig.6 Variation in the ratio of intensity to half high width of D-peak and G-peak in the Raman spectra of solid bitumens with EasyRo

体沥青拉曼成熟度指标的校准提供实验室理论依据。

### 3 结 论

本文通过对实验室原油热裂解模拟实验中得到的固体沥青进行的拉曼光谱测定结果显示,拉曼光谱特征随着成熟度会发生规律性的变化。一级拉曼光谱中的D峰的拉曼位移在湿气阶段和干气阶段总体上随着成熟度的增加而向低波数方向移动。此外,随着成熟度的增加,D峰和G峰的强度和面积都逐渐升高,并在EasyRo值为3.5%时发生逆转,这可能是碳质结构发生重大变化的标志。已有的拉曼参数,G峰与D峰的位移差分别在凝析油阶段、湿气阶段、干气阶段随着成熟度的增加呈现出规律性的变化,但是总体上并非单调变化,这可能是与两峰振动模式的变化有关;D峰与G峰的面积比值随着成熟度的增加无明显变化,且比值基本大于2,与实际样品存在差异,这可能是由于自然界的固体有机质自身的光学性质、形成原因和期次造成的。

本研究得到国家科技重大专项(2011ZX05008-002-32)的经费支持。感谢中国科学院广州地球化学研究所的谭大勇高级工程师和周微博士在激光拉曼光谱测定中给予的帮助;感谢中国科学院广州地球化学研究所许安高级工程师在模拟实验工作中给予的支持。

#### 参考文献(References):

- [1] 付小东,秦建中,腾格尔,王小芳. 固体沥青——反演油气成藏及改造过程的重要标志[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(2): 167-173.  
Fu Xiao-dong, Qin Jian-zhong, Tenger, Wang Xiao-fang. Solid bitumen — An important sign of inverting the process of hydrocarbon accumulation and reconstruction [J]. Nat Gas Geosci, 2009, 20(2): 167-173 (in Chinese with English abstract).
- [2] Rogers M, McAlary J, Bailey N. Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin [J]. AAPG Bull, 1974, 58(9): 1806-1824.
- [3] Jacob H. Disperse solid bitumens as an indicator for migration and maturity in prospecting for oil and gas [J]. Erdol Kohle, 1985, 38(8): 365-365.
- [4] Jacob H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen (“migrabitumen”) [J]. Int J Coal Geol, 1989, 11(1): 65-79.
- [5] 丰国秀,陈盛吉. 岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系[J]. 天然气工业, 1988, 8(3): 20-25.  
Feng Guo-xiu, Chen Sheng-ji. Relationship between the reflectance of bitumen and vitrinite in rock [J]. Nat Gas Ind, 1988, 8(3): 20-25 (in Chinese with English abstract).
- [6] 刘德汉,史继扬. 高演化碳酸岩的地球化学特征和生气规律[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(2): 40-41.  
Liu De-han, Shi Ji-yang. Geochemical characteristics and gas generation mechanism of high evolution carbonate rocks [J]. Nat Gas Geosci, 1994, 5(2): 40-41 (in Chinese).
- [7] 曾庆辉,钱玲,刘德汉,肖贤明,田辉,申家贵,李贤庆. 富有机质的黑色页岩和油页岩的有机岩石学特征与生、排烃意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(1): 113-122.  
Zeng Qing-hui, Qian Ling, Liu De-han, Xiao Xian-ming, Tian Hui, Shen Jia-gui, Li Xian-qing. Organic petrological study on hydrocarbon generation and expulsion from organic-rich black shale and oil shale [J]. Acta Sedimentol Sinica, 2006, 24(1): 113-122 (in Chinese with English abstract).
- [8] 秦建中,李志明,刘宝泉,张渠. 海相优质烃源岩形成重质油与固体沥青潜力分析[J]. 石油实验地质, 2007, 29(3): 280-285, 291.  
Qin Jian-zhong, Li Zhi-ming, Liu Bao-quan, Zhang Qu. The potential of generating heavy oil and solid bitumen of excellent marine source rocks [J]. Pet Geol Exp, 2007, 29(3): 280-285, 291 (in Chinese with English abstract).
- [9] 谢增业,田世澄,魏国齐,李剑,张林,杨威. 川东北飞仙关组储层沥青与古油藏研究[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(3): 283-288.  
Xie Zeng-ye, Tian Shi-cheng, Wei Guo-qi, Li Jian, Zhang Lin, Yang Wei. The study on bitumen and foregone pool of Feixianguan oolitic in northeastern Sichuan basin [J]. Nat Gas Geosci, 2005, 16(3): 283-288 (in Chinese with English abstract).
- [10] 王铜山,耿安松,孙永革,熊永强,刘德汉,李霞. 川东北飞仙关组储层固体沥青地球化学特征及其气源指示意义[J]. 沉积学报, 2008, 26(2): 340-348.  
Wang Tong-shan, Geng An-song, Sun Yong-ge, Xiong Yong-qiang, Liu De-han, Li Xia. Geochemical characteristics of solid bitumen in reservoir and their implication for the origin of natural gas of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan Basin [J]. Acta Sedimentol Sinica, 2008, 26(2): 340-348 (in Chinese with English abstract).
- [11] 肖贤明,刘德汉,傅家谟,刘祖发,申家贵. 应用沥青反射率推算油气生成与运移的地质时间[J]. 科学通报, 2000, 45(19): 2123-2127.  
Xiao Xianming, Liu Dehan, Fu Jiamou, Liu Zufa, Shen Jiagui. Dating hydrocarbon generation and migration based on bitumen reflectance [J]. Chinese Sci Bull, 2000, 45(19): 2123-2127 (in Chinese).
- [12] Parnell J, Swainbank I. Pb-Pb dating of hydrocarbon migration into a bitumen-bearing ore deposit, North Wales [J]. Geology, 1990, 18(10): 1028-1030.
- [13] 涂湘林,朱炳泉,张景廉,刘颖,刘菊英,施泽恩. Pb、Sr、Nd同位素体系在石油定年与成因示踪研究中的应用[J]. 地球化学, 1997, 26(2): 57-67.  
Tu Xiang-lin, Zhu Bing-quan, Zhang Jing-lian, Liu Ying, Liu Ju-ying, Shi Ze-en. Pb-Sr-Nd isotope application in geochro-

- nology and origin of petroleum [J]. *Geochimica*, 1997, 26(2): 57–67 (in Chinese with English abstract).
- [14] 蔡立国, 饶丹, 潘文蕾, 张欣国. 川东北地区普光气田成藏模式研究[J]. *石油实验地质*, 2005, 27(5): 462–467.  
Cai Li-guo, Rao Dan, Pan Wen-lei, Zhang Xin-guo. The evolution model of the Puguang gas field in Northeast of Sichuan [J]. *Pet Geol Exp*, 2005, 27(5): 462–467 (in Chinese with English abstract).
- [15] 高志农, 陈远荫. 碳酸盐岩中天然沥青演化特征的再认识[J]. *石油实验地质*, 1998, 20(4): 405–410.  
Gao Zhi-nong, Chen Yuan-yin. New understanding to the evolutionary characteristics of natural bitumen in carbonate rocks [J]. *Exp Pet Geol*, 1998, 20(4): 405–410 (in Chinese with English abstract).
- [16] 杨磊, 刘池洋, 赫英, 李洪英. 鄂尔多斯盆地石油中沥青的拉曼光谱特征[J]. *中国地质*, 2007, 34(3): 436–439.  
Yang Lei, Liu Chi-yang, He Ying, Li Hong-ying. Characteristics of laser Raman spectra of bitumen in oil in the Ordos basin [J]. *Geol China*, 2007, 34(3): 436–439 (in Chinese with English abstract).
- [17] 程光煦. 拉曼 布里渊散射: 原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 744p.  
Cheng Guang-xu. *Raman and Brillouin Scattering: Principle and Application* [M]. Beijing: Science Press, 2001: 744p (in Chinese).
- [18] 胡凯, 刘英俊, Wilkins R W T. 激光喇曼光谱碳质温度计及其地质应用[J]. *地质科学*, 1993, 28(3): 235–245.  
Hu Kai, Liu Ying-jun, Wilkins R W T. Laser Raman carbon geothermometer and its application to mineral exploration [J]. *Sci Geol Sinica*, 1993, 28(3): 235–245 (in Chinese with English abstract).
- [19] Beyssac O, Rouzaud JN, Goffe B, Brunet F, Chopin C. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: A Raman microspectroscopy and HRTEM study [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 143(1): 19–31.
- [20] Jehlička J, Beny C. Application of Raman microspectrometry in the study of structural changes in Precambrian kerogens during regional metamorphism [J]. *Org Geochem*, 1992, 18(2): 211–213.
- [21] Jehlička J, Beny C. First and second order Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks [J]. *J Mol Struct*, 1999, 481: 541–545.
- [22] Jehlička J, Urban O, Pokorný J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks [J]. *Spectrochim Acta A*, 2003, 59(10): 2341–2352.
- [23] Spotl C, Houseknecht D W, Jaques R C. Kerogen maturation and incipient graphitization of hydrocarbon source rocks in the Arkoma Basin, Oklahoma and Arkansas: A combined petrographic and Raman spectrometric study [J]. *Org Geochem*, 1998, 28(9): 535–542.
- [24] Tsuchiya N J. Evaluation of graphitization by Raman scattering of carbonaceous material in the Paleozoic strata around the Hikami and the Kesengawa granites, Southern Kitakami Mountains, Northeast Japan [J]. *Ganko*, 1993, 88(3): 131–140.
- [25] Wopenka B, Pasteris J D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite — Applicability of Raman microprobe spectroscopy [J]. *Am Mineral*, 1993, 78(5/6): 533–557.
- [26] Yui T F, Huang E, Xu J. Raman spectrum of carbonaceous material: A possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks [J]. *J Metamorph Geol*, 1996, 14(2): 115–124.
- [27] 曾贻善, 吴朝东. 100 MPa 压力下温度和水对干酪根结构状态影响的实验研究[J]. *岩石学报*, 2005, 21(1): 245–250.  
Zeng Yi-shan, Wu Chao-dong. Experimental study of the influence of temperature and water on the structure state of kerogen at 100 MPa pressure [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2005, 21(1): 245–250 (in Chinese with English abstract).
- [28] Cottinet D, Couderc P, Romain J L S, Dhameincourt P. Raman microprobe study of heat-treated pitches [J]. *Carbon*, 1988, 26(3): 339–344.
- [29] Kelemen S, Fang H. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal [J]. *Energ Fuel*, 2001, 15(3): 653–658.
- [30] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(20): 14095–14107.
- [31] 段青春, 庄新国, 何谋春. 不同变质程度煤的激光拉曼光谱特征[J]. *地质科技情报*, 2002, 21(2): 65–68.  
Duan Jin-chun, Zhuang Xin-guo, He Mou-chun. Characteristics in laser Raman spectrum of different ranks of coal [J]. *Geol Sci Technol Inf*, 2002, 21(2): 65–68 (in Chinese with English abstract).
- [32] Dillon R, Woollam J A, Katkanant V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films [J]. *Phys Rev B*, 1984, 29(6): 3482.
- [33] Lespade P, Marchand A, Couzi M, Cruege F. Characterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman [J]. *Carbon*, 1984, 22(4): 375–385.
- [34] Zeng Y, Wu C. Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures [J]. *Fuel*, 2007, 86(7): 1192–1200.
- [35] 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 闵育顺, 周秦, 程鹏, 申家贵. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(11): 1228–1241.  
Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, Min Yushun, Zhou Qin, Cheng Peng, Shen Jiagui. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications [J]. *Chinese Sci Bull*, 2013, 58(11): 1285–1298.
- [36] 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 杨春, 胡安平, 宋之光. 应用流体包裹体和沥青特征判别天然气的成因[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(3): 375–382.  
Liu De-han, Xiao Xian-ming, Tian Hui, Yang Chun, Hu An-ping, Song Zhi-guang. Identification of natural gas origin using the characteristics of bitumen and fluid inclusions [J]. *Pet Explor Develop*, 2009, 36(3): 375–382 (in Chinese



- with English abstract).
- [37] 刘劲松, 马昌前, 王世明, 陈玲, 李民. 麻江古油藏原生水晶中固体沥青包裹体的发现及地质意义[J]. 地质科技情报, 2009, 28(6): 39–44, 50.  
Liu Jin-song, Ma Chang-qian, Wang Shi-ming, Chen Ling, Li Min. Discovery of solid bitumen inclusions in authigenic rock crystals in Majiang paleo-oil reservoir and its geological significance [J]. Geol Sci Technol Inf, 2009, 28(6): 39–44, 50 (in Chinese with English abstract).
- [38] 王飞宇, 何萍, 程顶胜, 郝石生. 下古生界高—过成熟烃源岩有机成熟度评价[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(6): 1–14.  
Wang Fei-yu, He Ping, Cheng Ding-sheng, Hao Shi-sheng. Organic maturity evaluation of the lower Paleozoic high-over mature source rock [J]. Nat Gas Geosci, 1994, 5(6): 1–14 (in Chinese).
- [39] Fang C, Xiong Y, Li Y, Chen Y, Liu J, Zhang H, Adedosu TA, Peng Pa. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2013, 120: 109–120.
- [40] Fang C C, Xiong Y Q, Liang Q Y, Li Y. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking [J]. Org Geochem, 2012, 47: 1–8.
- [41] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple-model of vitrinite reflectance based on chemical-kinetics [J]. AAPG Bull, 1990, 74(10): 1559–1570.
- [42] Nakamizo M, Kammerec.R, Walker P L. Laser Raman studies on carbons [J]. Carbon, 1974, 12(3): 259–267.
- [43] Du J, Geng A, Liao Z, Cheng B. Potential Raman parameters to assess the thermal evolution of kerogens from different pyrolysis experiments [J]. J Anal Appl Pyrol, 2014, 107: 242–249.
- [44] 张霖, 王招明, 鞠凤萍, 肖中尧, 房启飞, 张宝收, 卢玉红, 余小庆. 塔北地区奥陶系碳酸盐岩中的储层沥青[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 225–231.  
Zhang Nai, Wang Zhao-ming, Ju Feng-ping, Xiao Zhong-yao, Fang Qi-fei, Zhang Bao-shou, Lu Yu-hong, Yu Xiao-qing. Diagenetic bitumen in Ordovician carbonate reservoirs of the northern Tarim Basin [J]. Acta Pet Sinica, 2013, 34(2): 225–231 (in Chinese with English abstract).
- [45] Zhou Q, Xiao X, Pan L, Tian H. On the relationships between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen [J]. Int J Coal Geol, 2014, 121: 19–25.