科学通报 2010 年 第 55 卷 第 29 期：2844 ~ 2851
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

# 储层介质环境对深埋油藏原油热裂解影响的初步实验研究

肖七林[①②], 孙永革[①③*], 张永东[①②]

① 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, 广州 510640;
② 中国科学院研究生院, 北京 100049;
③ 浙江大学地球科学系, 环境与生物地球化学研究所, 杭州 310027
* 联系人, E-mail: ygsun@zju.edu.cn

2010-04-07 收稿, 2010-08-03 接受
国家自然科学基金(40672084)、国家重点基础研究发展计划(2006CB202303)、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开放基金(OGL-200916)和提高采收率国家重点实验室基金资助项目

**摘要** 温度和压力对于原油热裂解的影响已有大量研究, 然而, 油藏所处介质环境对于原油热裂解的影响研究长期以来并未得到足够重视. 本文主要以原油中-高分子量正构烷烃($nC_{10+}$)为研究对象, 重点考察实验过程中轻烃($nC_{8-}$)的生成行为, 通过轻烃这个窗口, 以热压模拟实验为手段, 探视碳酸盐储层和碎屑岩储层环境碳酸盐矿物、黏土矿物、石英的含水体系对于原油热裂解的影响. 研究结果表明, 不同储层介质环境设定实验温度点热裂解后不同实验系统内 $nC_{10+}$残余量表现为: 原油+伊利石+水>原油+蒙脱石+水>原油+水>原油+石英+水>原油+方解石+水. 若以原油+水系统为基准, 则伊利石和蒙脱石含水系统对原油热裂解有抑制作用, 而石英、尤其方解石含水系统对原油热裂解具有促进作用. $nC_{10+}$稳定碳同位素组成表现为: 从原油+伊利石+水、原油+方解石+水、原油+蒙脱石+水、原油+石英+水到原油+水逐渐亏损 $^{13}C$. 不同储层介质环境作用的差异性是导致 $nC_{10+}$含量与对应稳定碳同位素值之间无显著协变关系的重要原因. 不同实验系统内 $nC_{8-}$生成量等也存在较为显著的差异显示储层介质环境对轻烃生成及其裂解生气和 $nC_{10+}$烃类 C—C 键断裂及异构化、环烷-芳构化反应均具有重要影响. 本项研究对于原油热裂解化学动力学模型准确建立具有一定启示意义.

**关键词**
原油热裂解
储层介质
稳定碳同位素
动力学模型

含油气盆地内随着上覆地层不断沉积, 原油从烃源岩中持续生成和排出, 通过驱替输导层和储集层孔隙内的地层水, 原油实现了二次运移, 并聚集成藏, 形成现今有商业开采价值的天然油藏[1,2]. 如果该油藏在地质演化过程中埋深继续增加, 温度、压力、矿物和水等介质环境对油藏原油热稳定性的影响将日益显著, 从而增加深部勘探风险. 温度和压力对于深埋油藏原油热稳定性影响研究已有大量报道[3~14], 然而, 储层介质环境——矿物和水对于原油热裂解的影响研究长期以来并未得到足够重视.

含油气盆地石油勘探已经揭示, 不仅在油藏底部存在油水界面和油水过渡带, 而且在油藏内部矿物表面也吸附着大量的地层水[1,2]. 水在矿物表面的吸附一方面降低了矿物的催化效应, 另一方面阻碍了矿物与原油直接接触, 最终遏制了矿物催化作用的发挥[15,16]. 正是由于这一认识, 导致储层介质环境对原油热裂解的影响研究得不到足够重视, 到目前为止, 储层介质环境对原油热裂解化学动力学参数的影响仍被勘探家所忽视[11,14,17]. 然而, 已有实验证明, 无水条件下, 不同储层矿物介质作用下甲烷的生

**英文版见**: Xiao Q L, Sun Y G, Zhang Y D. The role of reservoir mediums in natural oil cracking: Preliminary experimental results in a confined system. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4178-0

成活化能分布差异较大, 碳酸盐岩对原油裂解生气影响最大, 它大大降低了原油裂解生气所需的活化能, 集中体现为原油裂解生气的温度降低了, 泥岩次之, 砂岩影响最小; 碳酸盐岩、泥岩和砂岩对原油裂解生气的促进作用依次减弱[18]. 虽然水的存在对矿物催化活性有较大影响[15,16], 然而, 已有实验证实, 当温度低至 23℃时, 含水系统内的黏土矿物在烃源岩内化合物芳香氢交换反应中仍具有催化作用[19]; 在含黏土矿物体系内, 当含水率达到 10%~40%时, 氢歧化反应速率仍旧保持不变, 叔丁基丁酯的热解速率虽然随含水量增加线性降低, 当含水率达到 40%时, 叔丁基丁酯的热降解速率仍为无水系统的一半[15]. 地质条件下, 随着地层埋深不断增加, 当原油开始大量生成时, 地层中的含水率一般不超过 20%, 矿物的催化性能依然存在[15]. 近代沉积物中, 支链烷烃相对含量显著增加可能就是由矿物催化效应引发正碳离子反应所致[20]; 另一方面, 随着地层埋深持续增加, 储层温度不断升高, 水的介电常数将降低, 离解程度会增加[21], 烃-水-岩相互作用呈持续增强的态势, 原油与储层矿物之间由水引起的隔阂也将逐渐消融, 它们之间的关系会愈加紧密[22~28]. 因此, 储层介质环境对油藏原油热稳定性的影响研究是目前含油气盆地深部石油勘探急需解决的基础性科学问题.

本文主要以原油中-高分子量正构烷烃($nC_{10+}$)为研究对象, 重点考察实验过程中轻烃($nC_{8-}$)的生成行为, 通过轻烃这个桥梁作用, 以热压模拟实验为手段, 探讨碳酸盐岩储层和碎屑岩储层环境碳酸盐矿物、黏土矿物、石英的含水体系对于原油热裂解的影响. 为了较真实地研究不同实验体系热压作用后生成轻烃产物的特征, 实验所用原油 $nC_8$ 以前轻烃主体已进行挥发除去(图 1). 研究结果对深埋油藏原油热稳定性的了解, 原油热裂解动力学预测模型的准确建立, 以及含油气盆地深部的石油勘探均具有一定指导意义.

## 1 实验

(ⅰ) 原油热裂解实验. 本研究采用加压-黄金管封闭实验体系模拟原油热裂解, 实验设计的 5 个反应系统分别为: 原油+水, 原油+蒙脱石+水, 原油+伊利石+水, 原油+方解石+水, 原油+石英+水(表 1). 实验用油来自塔里木盆地的海相原油, 原油密度: 0.7968 g/cm$^3$, 原油黏度: 1.40 mPa·s, 饱和烃与芳烃含量> 96.63%(饱和烃含量约占 78.65%, 芳烃含量约占 17.98%), 非烃含量<3.37%, 几乎不含沥青质. 氘代内标定量结果表明, 中-高分子量正构烷烃($nC_{10+}$)在原油中的含量占 39.69%, 在饱和烃中的含量约占 50.46%, 因此, 热裂解的主体成份是饱和烃组分, 其中核心是链烷烃(包括正构烷烃和异构烷烃). 同时, 实验用油 $C_8$ 以前轻烃主体的去除确保了不同实验系统内轻烃来源的相对单一性和结果可对比性, 有利于揭示不同反应体系轻烃生成机理的差异.

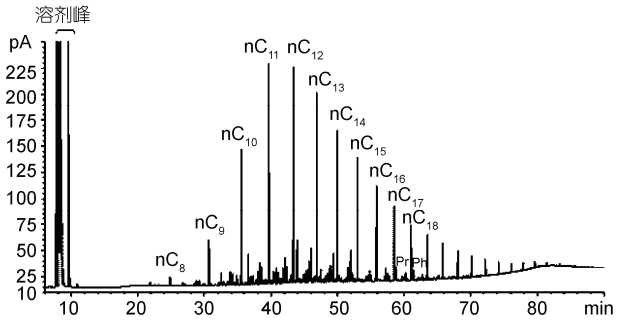


**图 1 实验用油经 84 h 挥发后的全油气相色谱图**

蒙脱石、伊利石、方解石和石英等矿物介质使用前经苯-甲醇-丙酮三元溶剂索氏抽提除去吸附有机质, 烘干备用. 矿物 X-射线衍射分析结果显示, 蒙脱石纯度约为 95%, 伊利石纯度约为 93.3%, 方解石纯度大于 98%, 石英系分析纯商业产品, 购自上海润捷化学试剂有限公司(产品编号: 沪 Q/HG 22-594-67), 纯度大于 99%.

将每种实验体系装入预先加工好的金管, 置于自行设计的程序升温加压实验体系内[29], 实验温度设定为(400±0.1)℃, 压力(50±1.0) MPa, 恒温 72 h. 实验条件下的原油热裂解过程可能会与地质条件下以低温-长时为特征的原油热裂解过程存在一定差距. 之所以设定实验温度 400℃, 主要是基于前人的实验观察, 大量研究结果表明, 原油封闭体系程序升温加压实验在该温度点开始发生大量裂解, 而轻烃仍处

**表 1 原油热裂解实验过程中不同实验系统内原油、矿物和二次蒸馏水的用量**

| 实验系统 | 原油/mg | 矿物/mg | 二次蒸馏水/mg |
|---|---|---|---|
| 原油+水 | 17.84 | 0.00 | 39.79 |
| 原油+蒙脱石+水 | 19.16 | 21.82 | 39.82 |
| 原油+伊利石+水 | 18.26 | 20.22 | 39.29 |
| 原油+方解石+水 | 17.54 | 21.53 | 42.50 |
| 原油+石英+水 | 18.29 | 20.23 | 39.79 |

于相对稳定, 同时也无大量裂解气体产生, 温度升高至 450℃左右, 轻烃也将开始发生大量裂解[30~33]. 由于本文的目的主要是通过裂解形成轻烃考察不同储层介质环境对原油热裂解的影响, 如果系统内轻烃发生大规模裂解, 气体产率急剧增加, 无疑将使结果解释复杂化.

实验产物经液氮冷冻后加入内标氘代正十五烷($nC_{15}D_{32}$), 然后依次进行气相色谱和气相色谱同位素比值质谱分析. 轻烃化合物的定量主要通过正十二烷、甲基环己烷和邻二甲苯与氘代正十五烷的相对响应因子校正实现[34].

(ⅱ) 气相色谱分析(GC). Hewlett-Packard 6890 型气相色谱仪, 弹性石英毛细管柱(CP-SIL 5CB 50 m×0.32 mm×0.40 μm), 氮气为载气, 恒速: 1.0 mL/min, 进样采用分流模式, 分流比 3∶1. 升温程序: 30℃保留 15 min, 以 4℃/min 升至 290℃, 保留 10 min.

(ⅲ) 单体烃稳定碳同位素分析(GC-IR MS). 正构烷烃单体稳定碳同位素分析采用 GV Instruments IsoPrime 质谱仪与 HP6890 气相色谱仪联用系统, 使用 CP-SIL 5CB GC 柱(50 m×0.32 mm×0.40 μm), 氦气为载气, 恒速: 1.5 mL/min, 进样采用分流模式, 分流比 3∶1. 升温程序: 30℃保留 15 min, 以 3℃/min 升到 240℃, 再以 15℃/min 升到 300℃, 保留 30 min. $\delta^{13}C$ 值测试精度: 标准偏差<0.5‰(VPDB 标准).

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同储层介质环境下 $nC_{8-}$轻烃生成特征与 $nC_{10+}$中-高分子量正构烷烃的热裂解程度

不同实验系统内单位质量原油热裂解后 $nC_{8-}$和 $nC_{10+}$定量结果如表 2 所示. 其中, $nC_6$~$nC_8$ 正构烷烃: 原油+石英+水>原油+伊利石+水>原油+水>原油+方解石+水>原油+蒙脱石+水; $C_7$ 异构烷烃: 原油+伊利石+水>原油+蒙脱石+水>原油+石英+水>原油+水>原油+方解石+水; $C_6$ 和 $C_7$ 环烷烃: 原油+伊利石+水>原油+石英+水>原油+方解石+水>原油+水>原油+蒙脱石+水; 轻质芳烃苯和甲苯: 原油+伊利石+水>原油+石英+水>原油+方解石+水>原油+水>原油+蒙脱石+水. 不同实验系统内中-高分子量正构烷烃 $nC_{10}$~$nC_{19}$ 残余量: 原油+伊利石+水>原油+蒙脱石+水>原油+水>原油+石英+水>原油+方解石+水; $nC_{20}$~$nC_{29}$ 含量很低, 普遍低于仪器检测限.

实验结果揭示, 储层介质环境对 $nC_{8-}$形成有重要影响. 若以原油+水系统为基准, 蒙脱石含水系统明显不利于 $nC_6$~$nC_8$ 的形成, 伊利石和石英含水系统相对有利于 $nC_6$~$nC_8$, $C_6$ 和 $C_7$ 环烷烃和轻质芳烃轻烃形成, 方解石含水系统对 $nC_6$~$nC_8$ 形成相对不利. 因此, 蒙脱石、尤其伊利石含水系统对中-高分子量正构烷烃热裂解有抑制作用, 而石英、尤其方解石含水系统对中-高分子量正构烷烃热裂解具有促进作用.

不同实验系统内原油热裂解后 $nC_6$~$nC_{15}$ 单体稳定碳同位素值测试结果如表 3 示. $nC_6$~$nC_9$ 单体烃稳定碳同位素组成表现为: 从原油+方解石+水、原油+伊利石+水、原油+石英+水、原油+水到原油+蒙脱石+水逐渐亏损 $^{13}C$, $\delta^{13}C$ 值大致呈逐步降低趋势; $nC_{10}$~$nC_{15}$ 单体烃稳定碳同位素组成表现为: 从原油+伊利石+水、原油+方解石+水、原油+蒙脱石+水、原油+石英+水到原油+水逐渐亏损 $^{13}C$, $\delta^{13}C$ 值整体也呈降低趋势, $nC_{14}$ 的 $\delta^{13}C$ 值明显偏高是由化合物共溢出导致; $nC_{16+}$ 含量低, 未做检测.

稳定碳同位素结果表明, 不同实验系统内 $nC_6$~$nC_{15}$ 单体稳定碳同位素组成存在一定差异. 若以原油+水系统为参照, 蒙脱石和石英含水系统内的正构烷烃稳定碳同位素组成与之差别不大, 而伊利石和方解石含水系统内的正构烷烃, 尤其 $nC_{10}$~$nC_{15}$ 明显

**表 2 不同实验系统内单位质量原油热裂解后的 $nC_{8-}$和 $nC_{10}$~$nC_{19}$ 的含量(单位: μg/mg 油)**

| 实验系统 | $nC_6$~$nC_8$ | $C_7$ 异构烷烃 a) | $C_6$ 和 $C_7$ 环烷烃 b) | $C_6$~$C_7$ 芳烃 c) | $nC_{10}$~$nC_{19}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 实验用油 | 4.39 | 0.00 | 0.35 | 0.19 | 344.8 |
| 原油+水 | 70.90 | 9.94 | 28.27 | 10.62 | 35.77 |
| 原油+蒙脱石+水 | 59.17 | 11.52 | 21.17 | 7.91 | 40.46 |
| 原油+伊利石+水 | 93.84 | 11.67 | 46.31 | 18.03 | 44.88 |
| 原油+方解石+水 | 62.15 | 7.02 | 28.46 | 11.53 | 25.48 |
| 原油+石英+水 | 95.26 | 11.44 | 43.74 | 17.39 | 32.52 |

a) $C_7$ 异构烷烃包括甲基己烷系列、二甲基戊烷系列和三甲基丙烷系列; b) $C_6$ 和 $C_7$ 环烷烃包括甲基环戊烷和二甲基环戊烷系列以及环己烷和甲基环己烷; c) $C_6$~$C_7$ 芳烃包括苯和甲苯

表 3　不同实验系统内原油热裂解后 $nC_6$~$nC_{15}$ 单体稳定碳同位素值 $\delta^{13}C$(‰, VPDB)

| 正构烷烃 | 原始油样 | 原油+水 | 原油+蒙脱石+水 | 原油+伊利石+水 | 原油+方解石+水 | 原油+石英+水 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $nC_6$ | | –28.6 | –28.9 | –28.4 | –27.6 | –28.6 |
| $nC_7$ | | –26.9 | –27.3 | –26.5 | –25.6 | –26.8 |
| $nC_8$ | –28.6 | –26.0 | –25.6 | –25.4 | –24.7 | –26.0 |
| $nC_9$ | –30.6 | –25.4 | –25.3 | –23.3 | –24.1 | –25.2 |
| $nC_{10}$ | –32.2 | –25.4 | –24.8 | –23.7 | –23.7 | –25.3 |
| $nC_{11}$ | –32.7 | –25.1 | –24.4 | –22.8 | –24.0 | –25.3 |
| $nC_{12}$ | –32.6 | –24.7 | –24.6 | –21.7 | –22.3 | –23.8 |
| $nC_{13}$ | –32.9 | –24.5 | –23.4 | –22.1 | –22.6 | –23.8 |
| $nC_{14}$ | –32.1 | –22.3 | –20.7 | –18.7 | –20.0 | –22.1 |
| $nC_{15}$ | –33.2 | –25.1 | –24.2 | –22.5 | –23.0 | –24.3 |

富集 $^{13}C$. 这种差异很大程度上是由不同储层矿物的参与引起. 同时, 与初始油样相比, 不同实验系统内 $nC_6$~$nC_{15}$ 单体相对富集 $^{13}C$, $\delta^{13}C$ 值随碳数增加总体呈增大态势, 它们之间的差值也随碳数增加而增大.

综观不同实验系统内单位质量原油热裂解后的正构烷烃单体含量与 $\delta^{13}C$ 值的协变演化趋势(图 2), 不难发现, 不论 $nC_6$~$nC_9$ 低分子量轻烃, 还是 $nC_{10}$~$nC_{15}$ 中-高分子量正构烷烃, 不同实验系统内正构烷烃单体含量与 $\delta^{13}C$ 值均呈现一种负相关关系, 即随碳数或分子量增加, 正构烷烃单体含量逐渐降低, 而其单体 $\delta^{13}C$ 值则呈逐步上升趋势. 正构烷烃单体含量随碳数增加而降低的分布特征除了可能受初始油样中正构烷烃含量分布的影响外, 从原油热裂解前后 $nC_6$~$nC_{12}$ 含量变化及分布特征来看, 更为重要的可能主要是受不同分子量正构烷烃热稳定性的控制. 众所周知, 原油热裂解是由热力控制的化学动力学过程, 高分子量正构烷烃由于热稳定性较差, 发生热裂解所需活化能较低, 热裂解速率相对较快, 不同实验系统内的正构烷烃含量因此随碳数增加而逐次递减; 由于 $^{12}C$—$^{12}C$, $^{12}C$—$^{13}C$ 和 $^{13}C$—$^{13}C$ 之间的键能不同, 原油热裂解过程中, 这 3 类键的断裂几率依次减小, 原油热裂解残余物可溶组分中的正构烷烃因此相对富集 $^{13}C$; 同时, 因为高分子量正构烷烃热稳定性相对较差, 更易于发生热裂解, 最终可能会导致同一实验系统中的正构烷烃单体含量与相应的 $\delta^{13}C$ 值之间呈现一种负相关关系.

与原始油样相比, 虽然不同实验系统内 $nC_6$~$nC_8$ 低分子量轻烃产物都相对富集, 但 $nC_8$ 的 $\delta^{13}C$ 值却比初始值普遍偏高 2.0‰以上, 表明 $nC_8$ 开始发生了热裂解, 较小的稳定碳同位素差值反映在该温度点其热裂解程度相对较低, 也从另一个侧面说明了由轻烃来比较不同体系储层介质作用差异性的实验温度点不能过高.

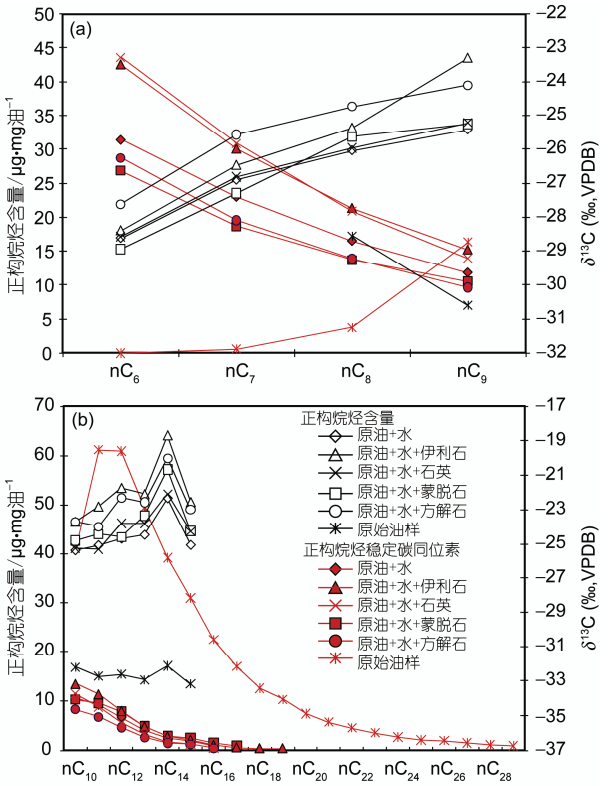


图 2　初始油样和不同实验系统内 $nC_6$~$nC_9$(a)与初始抽样和 $nC_{10+}$(b)含量及其单体稳定碳同位素组成剖面图

对于 $nC_6$~$nC_8$, 如图 2(a)所示, 以原油+水系统为参照, 方解石含水系统 $nC_6$~$nC_8$ 含量与$\delta^{13}C$ 值之间存在相对较好的协变关系, 其他系统 $nC_6$~$nC_8$ 含量与$\delta^{13}C$ 值之间的协变关系不明显. 方解石含水系统 $nC_6$~$nC_8$ 含量较低, $\delta^{13}C$ 值相对较高, 蒙脱石含水系统 $nC_6$~$nC_8$ 含量相对较低, $\delta^{13}C$ 值与原油+水系统相比则差别不大, 伊利石和石英含水系统 $nC_6$~$nC_8$ 含量较高, $\delta^{13}C$ 值与原油+水系统相比也差别不大, 表明方解石含水系统对 $nC_6$~$nC_8$ 裂解生气可能具有相对较强的促进作用, 蒙脱石含水系统可能相对不利于 $nC_6$~$nC_8$ 的生成和裂解生气, 石英和伊利石含水系统则相对有利于 $nC_6$~$nC_8$的生成和保存.

对于 $nC_{10+}$, 如图 2(b)所示, 不同实验系统内的 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间协变关系不明显. 例如伊利石含水系统 $nC_{10+}$含量最高, $\delta^{13}C$ 值也最高, 方解石含水系统 $nC_{10+}$含量最低, 而$\delta^{13}C$ 值却较伊利石含水系统低. 若以原油+水系统为参照, 蒙脱石和伊利石含水系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间没有显著的协变关系, 石英和方解石含水系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间协变关系相对较好. 伊利石含水系统 $nC_{10+}$含量相对最高, $\delta^{13}C$ 值也最高, 这似乎有悖于同位素分馏规则[35,36]. 从原油热裂解轻烃产物来看, 该系统区别于其他系统的一个最显著特征就是富含轻质环烷烃和芳烃, 表明伊利石含水系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间并不显著的协变关系可能是由该系统内轻质环烷烃和芳烃的大量生成所致, 同时也可能说明环烷-芳构化反应对 $nC_{10+}$稳定碳同位素动力学分馏影响较大. 方解石含水系统甲基环己烷$\delta^{13}C$ 值偏重的状况表明生成的环烷烃可能被大量消耗(表 4), 该系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间相对稍好的协变关系一方面可能与烃类的环烷-芳构化反应密切相关, 另一方面, 从 $nC_6$~$nC_8$, $nC_{10+}$和甲基环己烷等相对较高的$\delta^{13}C$ 值来看, 可能部分与该系统内的烃类裂解生成天然气有关.

虽然蒙脱石含水系统轻烃产物中的环烷烃和芳烃含量较低, 但甲苯$\delta^{13}C$ 值明显偏重的事实表明芳烃含量较低可能与其裂解生气有关, 结合 $nC_6$~$nC_8$ 含量与$\delta^{13}C$ 值之间并不显著的协变关系, 与伊利石含水系统类似, 该系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间并不显著的协变关系可能与烃类的环烷-芳构化反应关系密切. 虽然石英含水系统内原油热裂解轻烃产物中环烷-芳烃含量、环己烷和甲苯$\delta^{13}C$ 值与伊利石含水系统均非常接近, 但与伊利石含水系统明显不同的是, 该系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值之间却拥有相对较好协变关系, 表明与方解石含水系统类似, 石英含水系统 $nC_{10+}$含量与$\delta^{13}C$ 值相对较好的协变关系可能与烃类裂解生气有关.

## 2.2 储层介质环境对原油热裂解影响的作用机理

实验用原油饱和烃约占 78%(中-高分子量正构烷烃约占 50.46%), 芳烃约占 18%, 非烃、沥青质含量很低, 因此, 可以认为中-高分子量链烷烃, 特别正构烷烃是参与原油热裂解反应的主要物质, 其他烃类组分, 例如含直链正构烷烃取代基芳烃类化合物等对轻烃形成也有贡献, 但其影响程度可能相对有限. 从单位质量原油热裂解后的 $C_7$ 轻烃产物的统计结果来看, 其中仍以正构烷烃为主(表 5). 这说明原油热裂解主要以烃类 C—C 发生断裂的自由基反应机理进行, 储层介质环境对原油热裂解产生影响, 在很大程度上可能是改变了实验系统内的自由基浓度. 相对石英和方解石而言, 蒙脱石和伊利石具有相对较大的比表面积和较强的吸附能力, 这减少了石油烃的有效供给, 降低了系统内参与热裂解反应的自由基浓度, 从而抑制了原油热裂解; 水的引入一方面降低了矿物对石油烃的吸附量, 增加了参与热裂解反应的石油烃浓度, 同时也提供了额外的氢源, 进而提高了活化烃类大分子发生裂解反应的几率[37], 因此对原油热裂解可能主要起促进作用.

实验温-压条件下, 水的 pH 为 5.68, 离解度增大

**表 4 不同实验系统内甲基环己烷和甲苯的稳定碳同位素值分布**

| 实验系统 | 甲基环己烷 | | 甲苯 | |
|---|---|---|---|---|
| | $\delta^{13}C$ (‰, VPDB) | 标准偏差 | $\delta^{13}C$ (‰, VPDB) | 标准偏差 |
| 原油+水 | –27.1 | 0.1 | –29.5 | 0.2 |
| 原油+蒙脱石+水 | –27.2 | 0.5 | –29.1 | 0.1 |
| 原油+伊利石+水 | –27.1 | 0.5 | –30.3 | 0.2 |
| 原油+方解石+水 | –26.6 | 0.4 | –30.5 | 0.3 |
| 原油+石英+水 | –27.2 | 0.3 | –30.2 | 0.1 |

使水作为原油热裂解的催化剂变成可能, 从实验结果来看, 若以原油+水系统为参照, 酸性黏土矿物蒙脱石和伊利石含水系统对原油热裂解有抑制作用, 碱性矿物方解石含水系统对原油热裂解有促进作用, 这有可能说明实验条件下石油烃类碱催化裂解速率比酸催化裂解速率要高.

单位质量原油热裂解轻烃产物中 $C_7$ 异构烷烃含量: 原油+伊利石+水≥原油+蒙脱石+水≥原油+石英+水>原油+水>原油+方解石+水(表 5), 相应地, 轻烃参数(2+3)-甲基己烷/正庚烷和(2+3)-甲基庚烷/正辛烷比值分别为: 0.37, 0.56, 0.35, 0.41 和 0.33, 0.47, 0.62, 0.52, 0.55 和 0.54, 蒙脱石含水系统内 $C_7$ 异构烷烃含量相对较高, 且异构烷烃/正构烷烃比值始终是最高, 这也是储层介质环境引发原油催化裂解反应的体现, 表明原油热裂解以自由基和催化裂解两种反应机理同时进行, 但仍以自由基反应机理为主导, 另一方面也说明储层介质环境在诱发原油催化裂解反应机理中可能扮演着重要角色.

单位质量原油热裂解 $C_7$ 轻烃产物中环烷烃含量: 原油+伊利石+水>原油+石英+水>原油+水>原油+方解石+水>原油+蒙脱石+水(表 5), 轻烃参数正庚烷/[$C_7$-环烷烃]比值分别为: 1.47, 1.62, 1.78, 1.56 和 1.95; 甲苯含量: 原油+伊利石+水>原油+石英+水>原油+方解石+水>原油+水>原油+蒙脱石+水(表 5), 相应地, 轻烃参数甲苯/正庚烷比值分别为: 0.54, 0.48, 0.50, 0.41 和 0.38, 伊利石含水系统中 $C_7$ 环烷烃和甲苯含量及甲苯/正庚烷比值最高、正庚烷/[$C_7$-环烷烃]比值最低、甲基环己烷和甲苯的稳定碳同位素与其他系统相差不大等均表明伊利石含水系统有利于烃类环烷-芳构化反应的进行, 这也可能是导致伊利石含水系统 $nC_{10+}$的$\delta^{13}C$ 值偏高的重要原因之一.

综上, 实验条件下, 储层介质环境对原油热裂解的影响实则不容忽视. 不同实验系统内原油热裂解以自由基和催化裂解反应机理同时进行, 但仍以自由基反应机理为主导, 储层介质环境对原油热裂解产生影响很大程度上可能是改变了反应系统内的自由基浓度. 储层介质环境对原油热裂解的促进或抑制作用可能会对原油热裂解化学动力学参数产生重要影响, 进而可能波及原油热裂解化学动力学模型在实际地质状况下的适用性及其预测能力. 因此, 要准确建立原油热裂解化学动力学模型, 有必要考虑储层介质环境对原油热裂解化学动力学参数的影响, 从而为含油气盆地深部油气勘探决策制定提供可靠的科学理论依据. 值得注意的是, 石英、尤其方解石含水系统对原油热裂解具有较为显著的促进作用, 可能预示着深埋碎屑岩, 特别是碳酸盐岩油藏原油热裂解生气在含油气盆地深部天然气藏形成过程中可以发挥重要作用.

## 3 结论

本文以热压模拟实验为手段, 探讨了碳酸盐储层和碎屑岩储层环境碳酸盐矿物、黏土矿物、石英的含水体系对于原油热裂解的影响, 初步取得如下 3 点认识:

(ⅰ) 储层介质环境对原油热裂解有重要影响. 不同储层介质环境作用下, 不同实验系统内 $nC_8$-生成量、中-高分子量正构烷烃 $nC_{10+}$残余量以及 $nC_6$~$nC_{15}$ 稳定碳同位素组成等均存在较为显著的差异; 若以原油+水系统为基准, 蒙脱石、尤其伊利石含水系统对原油热裂解有抑制作用, 而石英、尤其方解石含水系统对原油热裂解有促进作用.

(ⅱ) 储层介质环境对原油热裂解机理可能产生重要影响. 不同实验系统内原油热裂解以自由基和催化裂解反应机理同时进行, 但以自由基反应机理为主导, 储层介质环境对原油热裂解产生影响很大程度上可能是改变了反应系统内的自由基浓度. 储层介质环境对烃类的 C—C 键断裂及其异构化、环烷-芳构化反应均有较为显著的影响.

**表 5 不同实验系统内单位质量原油热裂解产物中 $C_7$ 轻烃馏分不同分子构型化合物含量(单位: μg/mg 油)**

| 实验系统 | 正庚烷 | $C_7$ 异构烷烃 a) | $C_7$ 环烷烃 b) | 甲苯 |
|---|---|---|---|---|
| 原油+水 | 23.00 | 9.94 | 16.75 | 9.45 |
| 原油+蒙脱石+水 | 18.66 | 11.52 | 12.39 | 7.02 |
| 原油+伊利石+水 | 30.02 | 11.67 | 26.44 | 16.05 |
| 原油+方解石+水 | 19.57 | 7.02 | 16.18 | 9.60 |
| 原油+石英+水 | 30.82 | 11.44 | 24.62 | 14.81 |

a) $C_7$ 异构烷烃包括甲基己烷系列、二甲基戊烷系列和三甲基丙烷系列; b) $C_7$ 环烷烃包括甲基环己烷和二甲基环戊烷系列

(iii) 储层介质环境对原油热裂解化学动力学参数可能会有重要影响, 因此, 要准确建立原油热裂解化学动力学模型, 有必要考虑储层介质环境对原油热裂解化学动力学参数的影响.

**致谢** 感谢中国科学院广州地球化学研究所何宏平和卢家烂老师为本次研究分别提供了蒙脱石、方解石和石英标准物质; 感谢黄瑞芳博士计算了实验条件下水的 pH; 感谢有机地球化学国家重点实验室的刘金钟和许安老师在实验过程中给予的指导和帮助, 以及向同寿、贾望鲁和陈华山老师在样品分析测试方面给予的帮助.

## 参考文献

1 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 1—699
2 Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology. 2nd ed. New York: W H Freeman and Company, 1996. 1—617
3 Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 23—27
4 Domine F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane: Is pressure an important geochemical parameter? Org Geochem, 1991, 17: 619—634
5 Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: Compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. Org Geochem, 1992, 19: 191—204
6 Domine F, Enguehard F. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure-3: Application to geochemical modeling. Org Geochem, 1992, 18: 41—49
7 Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 3261—3280
8 Jackson K J, Burnham A K, Braun R L. Temperature and pressure dependence of n-hexadecance craking. Org Geochem, 1995, 24: 941—953
9 Behar F, Vadndenbroucke M. Experimental determination of the rate constants of the $nC_{25}$ thermal cracking at 120, 400 and 800 bars: Implications for high-pressure/high-temperature prospects. Energy Fuels, 1996, 10: 932—940
10 Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part I: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. Org Geochem, 1997, 26: 467—481
11 Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. Org Geochem, 2000, 31: 553—575
12 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. Sediment Geol, 2001, 140: 143—175
13 Domine F, Bounaceur R, Scacchi G, et al. Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reaction model. Org Geochem, 2002, 33: 1487—1499
14 肖七林, 孙永革. 沉积盆地超压系统内油气的生成与保存. 地球化学, 2007, 36: 375—382.
15 Goldstein T P. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum. Bull Am Assoc Petrol Geol, 1983, 67: 152—159
16 Tannenbaum E, Kaplan I R. Low-$M_r$ hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of kerogen. Nature, 1985, 317: 708—709
17 Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: Oil-gas cracking. Marine Petrol Geol, 1995, 12: 321—340
18 Zhao W Z, Wang Z Y, Zhang S C, et al. Cracking conditions of crude oil under different geological environments. Sci China Ser D-Earth Sci, 2008, 51(Suppl 1): 77—83
19 Alexander R, Kagi R I, Larcher A V. Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46: 219—222
20 Hunt J M. Generation and migration of light hydrocarbons. Science, 1984, 226: 1265—1270
21 Siskin M, Katritaky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: Geochemical and technological implications. Science, 1991, 254: 231—237
22 Hoering T C. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. Org Geochem, 1984, 5: 267—278
23 Surdam R C, Crossey L J, Hagen E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. Bull Am Assoc Petrol Geol, 1989, 73: 1—23
24 Helgeson H C, Knox A M, Owens C E, et al. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 3295—3339

25 Hutcheon I, Abercrombie H J. Carbon dioxide in clasitic rocks and silicate hydrolysis. Geology, 1990, 18: 541—544
26 Hutcheon I, Shevalier M, Abercrombie H J. pH buffering by metastable mineral-fluid equilibria and evolution of carbon dioxide fugacity during burial diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 1017—1027
27 Seewald J S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. Nature, 1994, 370: 285—287
28 Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. Nature, 2003, 426: 327—333
29 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例. 科学通报, 1998, 43: 1187—1191
30 Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. Org Geochem, 2003, 34: 1651—1672
31 Wang Y P, Zhang S C, Wang F Y, et al. Thermal cracking history by laboratory kinetic simulation of Paleozoic oil in eastern Tarim Basin, NW China, implications for the occurrence of residual oil reservoirs. Org Geochem, 2006, 37: 1803—1815
32 田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义. 科学通报, 2006, 51: 1821—1827
33 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径. 科学通报, 2006, 51: 589—595
34 肖七林. 原油热裂解的轻烃地球化学响应及应用. 博士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2009. 1—136
35 Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 1—244
36 Galimov E M. Isotope organic geochemistry. Org Geochem, 2006, 37: 1200—1262
37 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 3691—3723

·动 态·

# 全球变化研究国家重大科学研究计划正式启动

全球变化研究国家重大科学研究计划启动实施大会于2010年7月9日在北京召开. 全国政协副主席、科技部部长万钢, 全国政协常委、教科文卫体委员会主任、原科技部部长徐冠华, 科技部副部长曹健林出席会议. 此次会议的召开标志着全球变化研究国家重大科学研究计划和首批19个项目正式启动实施. 会议同时宣布全球变化研究国家重大科学研究计划第一届专家组成立, 由徐冠华院士担任专家组组长, 秦大河院士和吴国雄院士担任专家组副组长. 大会并向第一届专家组成员及第一批项目首席科学家颁发了聘书. 全球变化研究国家重大科学研究计划的实施, 将进一步提升我国应对全球气候变化的研究能力和国际影响力, 形成我国全球变化研究的优势与特色, 为国家社会经济可持续发展宏观决策提供科学依据, 为我国参加国际气候变化谈判和开展环境外交提供强有力的科学依据和政策咨询建议.

(信息来源: 科学技术部《基础科学研究快报》)