油藏开发中沥青质的研究进展

廖泽文 耿安松
(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)

摘要 对沥青质在油藏开发中的研究进展加以综述和讨论, 并提出了进一步深入研究的方向. 主要讨论了沥青质的沉淀研究、沥青质的降解研究以及沥青质研究在油田开采方面的应用, 认为探讨沥青质的选择性化学降解作用在油藏开发中的应用, 将是值得重视的一个方向.

关键词 沥青质 沉淀 油藏开发 化学降解

沥青质是油藏体系中的一个重要组分, 同时也是在油藏开发中带来困难的一个主要因素[1,2]. 在油藏演化和运移过程中, 由于压力、温度和油藏流体组成上的变化等因素, 沥青质可能从原油体系中沉淀析出[3~5]. 在油藏演化过程中, 沥青质的沉淀析出被认为是形成焦油的主要因素[6~9], 焦油是油藏中与油层相联系的、强烈富集沥青质(沥青质 20%~60%)的部分[6,7], 通常焦油同油层之间有明显的分隔界限, 分布在靠近地层中的非连续性断层部位. 焦油层的形成对油藏开发十分有害, 焦油层改变了油-岩之间的润湿性[10], 降低了油层的渗透性, 这在原油开采中直接影响了采出率. 同时, 焦油层的形成在油藏开发中还可能造成脱沥青的问题[8,9], 对原油的开采带来极大的困难.

由于所处环境条件的改变, 沥青质在原油开采、运输和后处理过程中容易发生沉淀现象[1,2,11]. 程度轻的会使油井、管道部分堵塞, 造成采油工作量加大、成本增高; 严重的则导致油层孔喉堵塞、油井封死, 造成采收率降低甚至无法采出油藏中的原油[2].

针对油藏开发的迫切需要, 有关沥青质在油藏开发中的研究已成为油田开发和石油工业的一个热点课题. 目前的研究成果已为石油工业带来了积极的贡献, 随着地球上石油资源的不断耗尽, 研究二次、三次提高石油采收率的任务十分迫切, 在油藏开发中加大沥青质的研究力度尤显重要. 本文对沥青质在油藏开发中的研究进展加以综述, 并展望进一步研究的重点和方向.

1 沥青质的沉淀研究

沥青质是不溶于低级正构烷烃(nC_5-nC_8)而溶于苯、甲苯等溶剂的一类物质, 是原油中分子量最大、极性最强的一个组分. 石油中沥青质-胶质-石油烃是一个连续性的动态稳定体系[1,12], 类似于胶体体系, 其中石油烃为溶剂, 沥青质为胶束, 胶质是稳定化剂[1,12,13]. 当原油中温度、压力或组成等因素发生改变时, 沥青质动态稳定体系受到干扰甚至破坏, 沥青质发生聚集、沉淀现象[1,12,14].

1.1 沥青质沉淀的理论模型

较早应用的是溶解度模型, 包括基于简单聚合物溶液理论和基于非均度聚合物溶液理论两种[15,16]. 前一理论将原油处理成几个虚拟的纯组分, 从油相中沉淀出来的沥青质被视为一种纯组分, 利用化学中的相平衡原理来讨论沥青质的沉淀现象. 该理论应用起来较简单, 但将沥青质所处的复杂体系简化成几个虚拟的纯组分同原油的物理实际相差甚远, 其处理结果存在很大的疑问. 非均度聚合物溶液理论克服了这一缺陷, 其要点在于认为沥青质组分的分子

量是连续分布的, 沥青质是分子量在某一范围内连续分布的非纯组分[2, 14, 17], 应用非均度聚合物溶液理论来描述沥青质的沉淀过程, 但这一理论涉及到连续热力学的模型与算法, 处理过程较复杂.

以上两个理论模型从溶解度理论出发, 对沥青质沉淀现象进行粗略描述, 但二者均未考虑到沥青质分子之间、沥青质分子与胶质分子之间以及沥青质分子与原油中其他物种之间的相互作用, 而研究表明这种作用是相当重要的[1, 2, 12]. 考虑到这种相互作用, 早期的溶解度模型得到了进一步发展. Mansoori[2] 在非均度聚合物溶液理论的基础上, 考虑到沥青质等重质组分与石油轻烃组分之间的相互作用, 认为在原油复杂体系中, 沥青质、胶质和石油烃之间是相互依存的, 共同构成一个动态稳定体系[1, 13], 该体系的稳定性与原油中极性组分和非极性组分的比率以及重组分和轻组分的比率密切相关. 并在此基础上, 建立体系中每个重质组分的相平衡方程式, 讨论沥青质的沉淀现象. 这一理论模型在溶解度理论基础上有较大的突破, 摒弃了溶解度理论中将各个组分简化成简单质点的假设, 合理地考虑到原油中各个组分之间的相互作用. 从这一角度来看, 该模型已较接近于热力学胶体模型[18~24] 的观点, 直到现在仍获得较好的应用.

目前在沥青质沉淀研究的理论模型方面, 应用较多和较成功的是热力学胶体模型[13, 25], 这一模型是在对原油动态稳定性质认识不断深入的基础上提出来的. 该模型是由 Leontaritis 和 Mansoori[2, 14] 发展起来的, 其要点在于认为原油中的沥青质以胶粒的形式悬浮于油相中, 该悬浮体系的稳定因素主要取决于体系中胶质的性质和浓度[1, 21, 26], 以及沥青质颗粒表面与油相之间的平衡条件[15], 依据表面化学的基本原理、应用热力学处理方法来讨论沥青质的沉淀现象. 这一理论较符合原油体系的物理实际, 得到了广泛的认同和应用.

关于沥青质沉淀研究的理论模型中, 还有固体模型[15] 和电化学模型[27~29]. 前者将沥青质沉淀视作固态相, 用液-固平衡理论来处理沥青质的沉淀问题; 后者认为原油为一强极性体系, 由于沥青质分子中含有强极性的基团和杂原子[27, 30], 沥青质分子中一部分以自由离子或偶极离子对的形式存在, 并认为沥青质的沉淀是以其中离子化部分为先导进行的.

以上关于沥青质沉淀理论模型的讨论, 总的有 3 种基本观点: (1) 认为沥青质组分以近似真溶液[31] 的形式存在于原油中, 沉淀近似于热力学可逆过程, 这包括溶解度模型和固体模型; (2) 认为沥青质以胶体的形式存在于原油中, 由于温度、压力或组成等因素的改变破坏了胶体平衡条件而引发沥青质沉淀, 其过程是热力学不可逆的; (3) 认为沥青质组分部分地以离子化的形式存在于原油中, 沥青质的沉淀是以其中离子间的相互作用诱发的. 从不同的角度出发, 针对具体的油藏体系, 这 3 种观点都各自具有一定的适用性. 溶解度模型形式上最为简单, 固体模型形式上复杂些, 二者均是直接以原油中沥青质为研究对象; 热力学胶体模型则以胶质组分为考虑的对象, 利用胶体理论来研究沥青质的沉淀过程, 但它们均可以归结为非电解质溶液理论. 电化学模型可以归结为电解质溶液理论, 该模型在低粘度原油体系中可获得较好的应用, 但在稠油体系中则无能为力. 将热力学胶体模型同电化学模型结合起来, 预期可以更好地描述沥青质的沉淀过程.

1.2 沥青质沉淀的实验研究

沥青质沉淀的实验研究主要集中在初始沉淀点的判断和沉淀量的确定方面, 而进一步研究如何减轻或防止沥青质在油藏条件下的沉淀现象则相对滞后. 沉淀研究工作总的又可分为

在一般实验条件下探讨沥青质的沉淀模式和在油藏条件下模拟沥青质的沉淀过程两个基本的方面.

随着实验技术和实验设备的不断改进, 沥青质初始沉淀点的判断方法得到了极大的发展. 较简单的是目视法[32]判断沥青质沉淀的发生; 光学法依据沥青质沉淀发生时其光学性质会有突变这一性质来作为判断工具, 包括光散射法[15]、折光率法[33]和荧光光度法等[32]; 其他的测定手段还有电导率法[27, 28, 32]、粘度法[34]、表面张力法[15]、压力差法[15]、热传导法等等[35, 36]. 所有这些判断方法针对不同性质的原油体系各有其一定的适用性, 各个方法应用在油藏条件下判断沥青质的沉淀时都应当强调其有足够的灵敏度和可操作性.

沥青质沉淀量的确定方法总的可分为直接收集沥青质沉淀测定法和通过测定其他物理参数的间接测定法两种, 沉淀量的确定比初始沉淀点的判断具有更大的不确定性, 不同的方法之间其实验数据的可比性也很差.

减轻或防止沥青质沉淀的研究主要局限在一般实验条件下进行, Clarke 和 Pruden[36]认为菲类化合物是沥青质沉淀的有效抑制剂, Chang 和 Fogler[26]认为多官能团的极性树脂化合物对沥青质有较好的稳定化作用, 作者同时认为这种多官能团的化合物也有导致沥青质和胶质共沉淀的危险性. 模拟油藏条件下研究减轻或防止沥青质沉淀的工作目前尚未见报道, 由于油藏环境的复杂性, 在该方面的模拟研究具有较大的难度. 但因其在油藏开发中的重要性和迫切性, 随着实验方法和仪器设备的不断改进, 深入开展这一领域的研究无疑将成为研究者们的一个努力方向.

2 沥青质的降解研究

关于沥青质的降解研究, 只有少量资料[37~39]报道沥青质的热解模拟, 主要是在地球化学的其他领域加以应用[40~43], 而与油藏开发结合较少, 对此有待进一步全面、深入地开展工作, 将沥青质降解研究同油藏开发的实际需要结合起来.

利用微生物降解技术[44~46]对原油中的沥青质等重质组分进行降解, 可以降低原油粘度、提高油藏采收率, 这一技术在采油过程中获得了一定的应用并有继续发展的趋势[47, 48]. 微生物提高原油采收率的理论依据是使用添加氮、磷、氨盐的充气水使地层微生物活化[46], 其机理包括[44]: (1) 就地生成 CO_2 以增加压力来增强原油中重质组分的溶解能力, (2) 生成有机酸而改善原油的性质, (3) 利用降解作用将大分子的烃类转化为低分子量的烃, (4) 产生表面活性剂以改善原油的溶解能力, (5) 产生生物聚合物将固结的原油分散成滴状, (6) 对原油中的重质组分进行生化活性的酶改进, (7) 改善原油粘度. 微生物降解技术的局限性在于微生物在温度较高、盐度较高、重金属离子含量较高的油藏条件下易于遭到破坏, 微生物产生的表面活性剂和生物聚合物本身有造成沉淀的危险性[44], 并且培养微生物的条件不易把握. 今后的任务是培养耐温、耐盐、耐重金属离子的菌种, 并且这种菌种应当是易于培养的, 这也是微生物技术应当加强研究的方向.

有资料[49]报道沥青质的还原化学降解在生物标志物研究方面的应用, 而有关沥青质化学降解在油藏开发中的应用研究未见报道, 探讨沥青质化学降解在油藏开发中的应用将是具有潜力的一个方向. 利用一定的化学试剂, 针对油藏中以沥青质为主体的重质组分进行一定程度的、选择性的化学降解, 预期不仅可以改善油藏的理化性质和提高油藏采收率, 更可望在采出油的储存、运输和后续炼制加工过程中带来较好的经济效益. 在一般实验条件下, 要选择合

适的化学降解试剂, 从理论上来讲是不难办到的, 关键是要考虑到这种化学试剂在油藏条件下的适用性和在经济上的可行性. 考虑到这一方法潜在的和诱人的应用价值, 开展探索性的研究工作将是必要的. 探索性的实验研究应当在深入了解沥青质分子结构的基础上, 吸收干酪根化学降解的研究成果, 从氧化降解、还原降解以及自由基裂解等方面入手, 在实验室内研制出合适的化学降解试剂, 然后将选出的降解试剂在模拟油藏环境的条件下进行实验, 探讨沥青质化学降解在油藏开发中的应用.

3 沥青质在油田开采方面的研究

有关沥青质在油田开采方面的研究, 针对沥青质等重质组分带来的困难, 目前在降低稠油粘度, 提高油藏采收率方面的工作获得了一定的效果. 以注水驱替、注气驱替[47, 48]和热力开采[50]为基础, 发展了相关的碱水驱[51]、酸水驱[47, 48]、表面活性剂驱[52]、聚合物驱[53]、胶束-聚合物溶液驱[47, 48]等工艺, 为石油工业做出了一定的贡献.

注水驱替是油田上较早应用的一种方法, 通过向地层注水把石油驱替至采油井, 以此达到提高石油采收率的目的. 早期使用的是注入普通的河水或海水, 后来发展了注入活性水驱油的方法, 根据油藏不同的物理化学性质和地质条件, 发展了相关的碱水驱、酸水驱以及其他的化学活性驱油工艺. 影响注水驱油效率的主要因素[46]包括油藏多孔介质的微观非均质性、孔隙表面的润湿性、油和注入水之间的界面张力以及油和注入水之间的粘度比等. 注水驱油目前仍然是油田开发的一个主要方法, 今后提高注水效果的方向[51]主要是针对沥青质等重质组分在采油中带来的困难, 提高注入水的“品质”以及向油层注入其他更加有效的活性驱替剂.

注气驱油主要是指向油藏中注入二氧化碳气体[46, 48], 改善油藏的粘度, 增加原油中重质组分的溶解度, 同时平衡油藏中因原油不断采出而造成的压力释放, 以达到提高原油采收率的目的. 注气驱油的不足之处在于油层的波及系数还不如注水驱油时高, 并且在原油与二氧化碳气没有充分混匀的情况下, 将会使原油中的轻组分被抽提出来, 造成剩下的重质原油难以采出. 注气驱油的发展方向是同注水驱替结合使用或交替使用, 以采出原油中更多的重质组分.

热力开采工艺在重油和沥青以及油页岩的开采中获得了较广泛的应用[50], 主要包括层内燃烧法和蒸汽驱油法. 通过在油层内进行一定程度的燃烧或注入热水、蒸汽, 提高油藏的温度, 增加重油的流动性和溶解能力, 以此来提高重质油藏的采出效果, 这一工艺在重质油藏的开采中有其特有的优势. 虽然应用热力开采提高采收率已是一项较成熟的技术, 但依然存在热损失大和能量利用低等一些问题, 并且石油中的热敏性物质容易遭到破坏, 特别对于层内燃烧法而言, 情况严重的会将优质的石油在地下转变成无用的焦炭.

针对沥青质等重质组分在油田开采中所造成的困难, 以上简要介绍了在油田上应用提高原油采收率的方法. 这些方法对于不同地质条件、不同理化性质的油藏而言, 各有其较适用的特点. 在具体实施某种工艺之前, 必须尽可能多地获得欲开采油藏的地质资料和油样的物理化学性质[54], 综合评价各种工艺在技术上和经济上的可行性, 选出最佳的工艺方案. 今后发展的方向应当考虑各个方法在横向上的结合使用, 比如注气驱油和注水驱油的结合, 热力开采和活性水驱的结合等. 若考虑到沥青质在采出油的后续处理过程中可能造成的困难, 在热力开采的基础上, 进一步探讨沥青质化学降解在提高油藏采收率方面的应用可能性将是具有深远意义的一个方向.

4 结束语

据专家估计,世界范围内的油田经过目前的采油工艺采油之后,仍有 60% 以上的原油未被采出[44],地层中剩余油的原油总量远远超过能够发现的新储量. 随着地球上可直接利用的石油资源的不断耗尽,对如此巨大储量的剩余油的开发将是强化采油技术的迫切任务. 在油藏开发中加大沥青质的研究力度尤显重要,更加深入地认识沥青质的基本物理化学性质,研究沥青质在油藏开发过程中造成困难的机制细节,在此基础上研究在油藏开发过程中的相应对策,最终达到提高油藏采收率的目的. 针对沥青质在油藏开发中的深入研究,以下将是今后努力的方向: (1) 对沥青质沉淀的模拟实验研究能更加准确反映沥青质沉淀的物理实际,能接近于地层的实际条件,实验结果有足够的灵敏度和准确性; (2) 将沥青质降解行为方面的研究同油藏开发紧密结合起来,在沥青质降解动力学研究的基础上,探讨化学试剂对油藏中以沥青质为主体的重质组分的选择性化学降解作用,并进一步研究沥青质化学降解作用在油田开采方面的应用.

致谢 本工作得到了傅家谟院士和盛国英研究员的大力支持和帮助,傅家谟院士提供了部分资料,在此表示诚挚的谢意. 本工作为中国科学院“九五”重点资助项目 (编号: kz952-s1-435).

参 考 文 献

1 Speight J G. Asphaltenes in crude oil and bitumen: structure and dispersion. Adv Chem Ser, 1996, 251(Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry): 377~ 401
2 Mansoori G A. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1997, 17: 101~ 111
3 Hirschberg A. The role of asphaltenes in compositional grading of a reservoir's fluid column. SPE Paper No 13171, 1984
4 Hirschberg A, DeJong L N J, Schipper B A, et al. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. SPE 11202, 1984, 283~ 293
5 Park S J, Mansoori G A. Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes. Energy Sources, 1988, 10: 109~ 125
6 Wilhelms A, Larter S R. Origin of tar mats in petroleum reservoirs, Part I: introduction and case studies. Marine and Petroleum Geology, 1994, 11(4): 418~ 441
7 Wilhelms A, Larter S R. Origin of tar mats in petroleum reservoirs, Part II: formation mechanisms for tar mats. Marine and Petroleum Geology, 1994, 11(4): 442~ 456
8 Larter S R, Aplin A C. Reservior geochemistry: methods, applications and opportunities. In: Cubitt J M, England W A, eds. The Geochemistry of Reserviors. London: Geological Society Special Publication No 86, 1995, 5~ 32
9 Wilhelms A, Larter S R. Overview of the geochemistry of some tar mats from the North Sea and USA: implications for tar-mat origin. In: Cubitt J M, England W A, eds. The Geochemistry of Reserviors. London: Geological Society Special Publication No 86, 1995, 87~ 101
10 Pernyeszi T, Patzko A, Berkesi O, et al. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 137: 373~ 384
11 蒂索 B P. 国际重油和渣油性质分析鉴定会论文选. 邬立言,杨翠定,译. 北京: 石油工业出版社, 1989. 2~ 10
12 Speight J G, Long R B. The concept of asphaltenes revisited. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 1~ 12
13 Storm D A, Sheu E Y. Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil. Fuel, 1995, 74(8): 1140~ 1145
14 Leontaritis K J. The asphaltene and wax deposition envelopes. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 13~ 39
15 杨 照,郭天民. 沥青质沉淀研究进展综述. 石油勘探与开发, 1997, 24(5): 98~ 103
16 Mannistu K D, Yarranton H W, Masliyah J H. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents. Energy & Fuels, 1997, 11: 615~ 622
17 Storm D A, DeCanio S J, DeTar M M, et al. Upper bound on number average molecular weight of asphaltenes. Fuel, 1990, 69(6):

735~ 738

18 Liu Y C, Sheu E Y, Chent S H, et al. Fractal structure of asphaltenes in toluene. Fuel, 1995, 74(9): 1352~ 1356

19 Yingnian Xu, Yoshikata Koga, Strausz O P. Characterization of Athabasca asphaltenes by small-angle X-ray scattering. Fuel, 1995, 74(7): 960~ 964

20 Bardon C, Barre L, Espinat D, et al. The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 203~ 242

21 Sheu E Y, Storm D A, Shields M B. Adsorption kinetics of asphaltenes at toluene/acid solution interface. Fuel, 1995, 74(10): 1475~ 1479

22 Tojima M, Suhara S, Imamura M, et al. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. International Symposium on Advances in Catalysis and Processes for Heavy Oil Conversion. Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 213th National Meeting, American Chemical Society. San Francisco, CA, April 13~ 17, 1997, 504~ 507

23 Storm D A, Barresi R J, DeCanio S J. Colloidal nature of vacuum residue. Fuel, 1991, 70(6): 779~ 782

24 Laux H, Rahimian I. Boundaries of colloid stability of crude oils. Erdol, Erdgas und Kohle, 1998, 114(1): 25~ 29

25 Victorov A I, Firoozabadi A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. AIChE Journal, 1996, 42(6): 1753~ 1764

26 Lu C C, Fogler H S. Peptization and coagulation of asphaltenes in apolar media using oil-soluble polymers. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 75~ 100

27 Fotland P, Anfindsen H. Electrical conductivity of asphaltenes in organic solvents. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 101~ 115

28 Fotland P. Precipitation of asphaltenes at high pressures: experimental technique and results. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 313~ 325

29 Taylor S E. The electrodeposition of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. Fuel, 1998, 77(8): 821~ 828

30 Yutaka Koinuma, Satoshi Kushiyama, Reiji Aizawa, et al. Distribution of heteroatoms in asphaltenes separated from Khafji residue before and after hydrotreatment as studied by GPC fractionation. International Symposium on Advances in Catalysis and Processes for Heavy Oil Conversion. Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 213th National Meeting, American Chemical Society. San Francisco, CA, April 13~ 17, 1997, 331~ 335

31 Andersen S I, Stenby E H. Thermodynamics of asphaltene precipitation and dissolution investigation of temperature and solvent effects. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 261~ 287

32 MacMillan D J, Tackeff Jr J E, Jessee M A, et al. A unified approach to asphaltene precipitation: laboratory measurement and modeling. JPT, 1995, 9: 788~ 793

33 Buckley J S. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 55~ 74

34 Storm D A, Sheu E Y. Flocculation of asphaltenes in heavy oil at elevated temperatures. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 243~ 260

35 Clarke P F, Pruden B B. The development of an onset-of-precipitation detection technique using heat transfer analysis. Fuel Science and Technology Int'L, 1996, 14(1&2): 117~ 137

36 Clarke P F, Pruden B B. Asphaltene precipitation: detection using heat transfer analysis, and inhibition using chemical additives. Fuel, 1997, 76(7): 607~ 614

37 Laux H, Kopsch H, Rahimian I. About formation of coke in the cracking of crude oil residues (3)-Modelling. Erdol, Erdgas und Kohle, 1996, 112(7/8): 319~ 321

38 Matthew Neurock, Klein M N. Molecular reaction modelling of the thermal pathways and kinetics of heavy hydrocarbon systems. Symposium on Petroleum Chemistry and Processing, Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 210th National Meeting, American Chemical Society. Chicago, IL, August 20~ 25, 1995, 700~ 704

39 Michels R, Langlois E, Ruau O, et al. Evolution of asphaltenes during artificial maturation: a record of the chemical processes. Energy & Fuels, 1996, 10: 39~ 48

40 Wilhelms A, Larter S R. Chracterization of asphaltenes by pyrolysis-field ionization mass spectrometry-some observations. Org Geochem, 1993, 20(7): 1049~ 1062

光合放氧中心结构和放氧机理的新模型

张纯喜 潘 洁 李良璧 匡廷云*
(中国科学院植物研究所, 光合作用研究中心, 北京 100093. * 联系人)

摘要 目前在放氧中心的结构和放氧机理方面均存在许多重要问题待解决. 结合最新研究成果, 提出了放氧中心结构和放氧机理新模型. 在新结构模型中, 2 个 H_2O 分子不对称地结合于"C"形结构开口端 2 个低价的 $Mn_1^{(七)}$ 和 $Mn_4^{(四)}$ 上, 并保持较大距离; 2 个组氨酸的咪唑环通过 N 原子与 2 个高价的 $Mn_2^{(五)}$, $Mn_3^{(五)}$ 结合; Cl 结合于 $Mn_4^{(四)}$, 并与 Ca 相连; Ca 通过 O 桥和 COO^- 相连使 2 个 Mn2O2 单元保持特定空间构型. 整个 Mn 簇的骨架结构不对称. 放氧新机理首次引入水的不对称氧化和结构动态变化及 H 的间接传递等观点. 新机理中, 只有 S_2 状态产生具有高氧化性的 $Mn^{(五)}=O^{\cdot}$; 在 $S_2 \rightarrow S_3$ 过程中包括结构明显变化、分子内 H 原子转移和分子间的 H 原子传递; S_3 对应于 $Mn_1^{(五)}-O\cdots H\cdots O-Mn_4^{(五)}$; 在 $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 过程中, S_4 时形成 O—O 键. Cl 的亲核作用的变化是放氧中心结构变化的关键.

关键词 光合作用 光系统㈦ 放氧中心 放氧机理

光合放氧是高等植物和藻类的光系统㈦(PS㈦)特有的功能[1], PS㈦吸收光能进行原初反应产生具有高氧化性的 $P_{680}^{+\cdot}$, $P_{680}^{+\cdot}$ 从 Tyr_Z 夺取电子产生 $Tyr_Z^{+\cdot}$, 在 $Tyr_Z^{+\cdot}$ 和放氧中心的作用下水

41 Delvaux D, Martin H, Leplat P, et al. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis. Org Geochem, 1990, 16(4~6): 1221~1229
42 Tissot B P, Pelet R, Ungerer P H. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1987, 71(12): 1445~1466
43 Primio R D, Horsfield B. Predicting the generation of heavy oils in carbonate/evaporitic environments using pyrolysis methods. Org Geochem, 1996, 24(10/11): 999~1016
44 彭裕生, 季华生, 梁春秀, 等. 微生物提高石油采收率的矿场研究. 北京: 石油工业出版社, 1997. 1~40
45 唐纳森 E C, 奇林加林 G V, 晏 T F. 微生物提高石油采收率. 金静芷, 王修垣, 秦同洛, 译. 北京: 石油工业出版社, 1995. 1~8, 83~98
46 俞启泰. 论提高油田采收率的战略与方法. 石油学报, 1996, 17(2): 53~61
47 唐纳森 E C, 奇林加林 G V, 晏 T F. 提高石油采收率, 第二分册: 工艺过程和应用. 闫熙照, 张卫国, 译. 北京: 石油工业出版社, 1992. 64~134, 157~309
48 苏尔古切夫··. 二、三次提高原油采收率方法. 卢文瑞, 丘章, 黄希陶, 译. 北京: 石油工业出版社, 1993. 23~85
49 Ekweozor C M. Characterisation of the non-asphaltene products of mild chemical degradation of asphaltenes. Org Geochem, 1986, 10: 1053~1058
50 罗 杰 M. 巴特勒. 重油和沥青的热力开采工艺. 王秉璋, 许建华, 李 静, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1994. 1~19, 74~187
51 格尔布洛夫 A T, 布钦柯夫·H. 碱水驱. 崔耀南, 金衍泰, 译. 北京: 石油工业出版社, 1995. 207
52 王云峰, 张春光, 侯万国, 等. 表面活性剂及其在油气田中的应用. 北京: 石油工业出版社, 1995. 111~290
53 利特马恩 W. 聚合物驱油. 杨普华, 杨育森, 译. 北京: 石油工业出版社, 1991. 47~77
54 Economides M J, Nolte K G. 油藏增产技术. 张宏逵, 翁家乡, 杨义连, 等译. 东营: 石油大学出版社, 1991. 12~30

(1998-12-22 收稿, 1998-04-13 收修改稿)