



含烃流体与方解石的相互作用模拟实验及其地质意义

靳子濠¹, 远光辉^{1,2*}, 操应长^{1,2†}, 刘可禹¹, 王艳忠¹, 孙建业³, 郝锡萃³, 周玲¹, 魏亦晗¹, 吴姝琪¹

1. 中国石油大学(华东)深层油气重点实验室, 青岛 266580;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071;

3. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

* 通讯作者, E-mail: yuan.guanghui@upc.edu.cn

† 通讯作者, E-mail: caoych@upc.edu.cn

收稿日期: 2021-02-10; 收修改稿日期: 2021-10-09; 接受日期: 2021-11-01; 网络版发表日期: 2021-12-14

国家自然科学基金项目(批准号: 41821002、41872140)、泰山学者青年专家项目(编号: tsqn201909061)和中央高校研究基金项目(编号: 20CX06067A)资助

摘要 深层-超深层含油气盆地埋藏演化过程中, 含烃流体与储层间的相互作用深刻影响着油气和储层的质量演化, 仍是需要进一步研究的科学问题. 文章以烷烃-水溶液-方解石体系为例, 应用熔融石英毛细管实验技术和光谱分析技术, 结合扫描电镜观察等分析手段, 探讨了高温条件下, 有水体系和无水体系中方解石与烃类间相互作用过程与机理. 结果表明, 体系中有水存在时, 将发生广泛的有机-无机相互作用, 且不同的无机组分对烃类裂解有不同的影响. 蒸馏水能够促进自由基热裂解和水氧化反应, 生成更多的低分子量烃类、二氧化碳以及羧酸等有机酸, 并抑制自由基链反应, 生成较少高分子量烃类; 氯化钙盐水中, 由于自由基的生成受到高浓度钙离子的抑制, 烃类气体产量较蒸馏水体系低. 方解石在不同流体环境中的表面反应性不同, 决定着其对烃类裂解的不同催化效果. 在烷烃-无水体系中, 方解石能够促进生成更多裂解气和高分子量烃类, 而在烷烃-有水体系中, 方解石既能促进生成裂解气也能抑制高分子量烃类的生成, 并与有机酸发生表面反应, 导致方解石的溶解. 因此, 深层油气藏埋藏演化过程中, 有机-无机作用除受温度压力控制外, 还将受到地层水丰度、类型、矿化度和矿物等多因素的共同控制, 并导致烃类裂解和储集性能的差异演化.

关键词 含烃流体, 方解石, 有机-无机相互作用, 熔融石英毛细管, 表面反应

中文引用格式: 靳子濠, 远光辉, 操应长, 刘可禹, 王艳忠, 孙建业, 郝锡萃, 周玲, 魏亦晗, 吴姝琪. 2022. 含烃流体与方解石的相互作用模拟实验及其地质意义. 中国科学: 地球科学, 52(4): 714–731, doi: [10.1360/SSTe-2021-0040](https://doi.org/10.1360/SSTe-2021-0040)

英文引用格式: Jin Z, Yuan G, Cao Y, Liu K, Wang Y, Sun J, Hao X, Zhou L, Wei Y, Wu S. 2022. Interactions between hydrocarbon-bearing fluids and calcite in fused silica capillary capsules and geological implications for deeply-buried hydrocarbon reservoirs. Science China Earth Sciences, 65(2): 299–316, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9862-4>

1 引言

流体-岩石相互作用贯穿含油气盆地成烃-成储-成藏及油气藏保存的各个过程,影响着油气和储层质量的演化(Seewald, 2003; van Berk等, 2013; 李忠, 2016),是一个兼具前沿性与勘探指导意义的重要研究领域.近年来,埋藏更深、演化更复杂的深层和超深层油气藏已成为油气勘探的重要领域之一(孙龙德等, 2013; 贾承造和庞雄奇, 2015; 何登发等, 2019; 马永生等, 2020),深层-超深层储层埋藏演化过程中,含烃流体或烃-水-岩体系的相互作用尤其值得重视(Seewald, 2003; 曹剑等, 2012; 李忠, 2016; 刘全有等, 2019; Yuan等, 2019; 袁玉松等, 2019; Wan等, 2021).然而,对高温高压条件下含烃流体与储层矿物间的相互作用机理仍认识不清,致使深层-超深层中烃类演化方向、储层质量演化分析仍存在较大不确定性.

热模拟实验是研究流体-岩石相互作用机理的重要方法(Seewald, 2001, 2003; Hill等, 2003; 赵文智等, 2007; Pan等, 2010; Tian等, 2010; 肖七林等, 2010; 张水昌等, 2011; 彭威龙等, 2018; Yuan等, 2019; 余敏等, 2020),目前开展的“烃-水-岩”体系热模拟实验主要聚焦如下2方面:(1) 储层介质条件下烃类的裂解演化(Lewan, 1997; 田辉等, 2009; Pan等, 2010; 肖七林等, 2010; 王晓涛, 2015; Burklé-Vitzthum等, 2017; 王民等, 2017; Wei等, 2019);(2) 干酪根生烃过程中所排有机酸对矿物的溶解(Hoering, 1984; Eglinton等, 1986; 余敏等, 2014; 丁茜等, 2020).以往相关模拟实验研究更多侧重于对有机反应的分析,而对无机反应以及有机反应与无机反应相关性的分析较少(Yuan等, 2019).因此,加强“烃-水-岩”体系动态实验研究,分析其相互作用过程,更有利于解决相互作用的主控因素和演化规律等问题,从而深入认识有机-无机相互作用机理(Seewald, 2003; Yuan等, 2019).

近年来,随着可视化实验技术的发展及原位光谱分析手段(激光拉曼光谱、荧光光谱、红外光谱、X射线衍射分析等)的进步,熔融石英毛细管实验体系(fused silica capillary capsules, FSCC)已经成为高温、高压条件下研究流体性质及流体-岩石相互作用过程必不可少的实验技术(Chou等, 2008; Wang等, 2011; 倪培等, 2011; Bourdet等, 2014; 王小林等, 2017; Wan等, 2017; Xu和Chou, 2017; Wang等, 2018; Qiu等, 2020;

Wang X等, 2020; Wan等, 2021).如Xu和Chou(2017)在FSCC中进行了300~400°C下加水和不加水的丙烷裂解对比实验,通过激光拉曼光谱检测气体产物组成和水溶液中醇类物质含量,并以此对比不同体系中丙烷的裂解程度;王小林等(2017)应用原位激光拉曼光谱分析技术,结合淬火后的扫描电镜分析等手段,有效分析了富硅质流体与白云石的水岩反应;Bourdet等(2014)在石英毛细管中合成了含烃流体包裹体,并通过显微荧光分析和红外光谱分析原位观察加热过程中残余油荧光成熟度的变化,模拟了甲烷对原油的气洗过程.相较于传统的高温高压反应釜,熔融石英毛细管既能够实现高温高压(最大温度650°C,压力300MPa)的实验条件,也具有良好的光学透过性及可操作性,更易于实现对含烃流体与矿物相互作用的原位分析.

本文应用熔融石英毛细管为反应釜,以储层常见矿物且具有高化学活动性的方解石为例,开展了“烃-水-岩”体系下含烃流体与矿物相互作用的模拟实验,探究其相互作用机理并建立其埋藏条件下的演化路径,以期为深层-超深层油气藏演化过程提供理论依据.

2 实验方法

2.1 实验设计

为模拟深埋环境中含烃流体与方解石发生的相互作用,设计了不同流体-矿物组合类型的一系列“烃-水-岩”体系流体-岩石相互作用模拟实验,对比不同体系中相互作用的过程和特征,以探究封闭地质流体系统中,烃类裂解的有机反应与方解石溶解沉淀的无机反应的变化规律及其相互作用机理(表1).其中,烃类溶液选取气相色谱分析纯度(>99.5%)的正十六烷.实验用水为电阻率大于18.21MΩ cm的去离子水,取自Milli-Q IQ7000超纯水净化系统,并经过二次沸腾处理排除水中溶解的气体.溶液类型参考渤海湾盆地济阳坳陷下古生界地层水资料,配制25000ppm(1ppm=1mg L⁻¹)的氯化钙水溶液以还原其高盐度的地层水环境.矿物样品取自天然冰洲石矿床,X衍射分析结果显示,其矿物组成主要为CaCO₃(>99%).热模拟实验采取温度补偿法,设计在340°C的恒温条件下,连续反应3天、6天和10天,与地层温度为160°C的油气藏中,矿物与烃类埋藏演化约2000年、4000年和7000年有着相

似的实验结果(Palandri和Kharaka, 2004). 此外, 340℃的反应温度也要低于水的超临界温度(纯水374℃), 能够避免超临界水的强反应活性造成的干扰(Haas, 1976; Lewan, 1997).

2.2 样品制备与热模拟过程

关于熔融石英毛细管的制备方法, 前人已做过详细描述(Chou等, 2008; Wang等, 2011), 本次实验通过毛细管样品制作系统(图1), 按照先液态样品后固态样品的顺序, 依次将流体及矿物加入并封存于熔融石英毛细管中. 首先截取6根内径和外径分别是(400±3)μm和(794±12)μm的熔融石英毛细管, 烧去表面涂层后, 用蒸馏水冲洗, 确保毛细管内壁无残渣及其他杂质残留, 再用氢氧焊枪将毛细管的一端焊封. 另取一根外径为200μm的细毛细管, 一端与一次性注射器针头相接, 用AB胶固定并密封, 另一端先用酒精擦拭再从粗毛细管开口端插入并缓慢移动至焊封端底部(Wang等, 2011, 2020a, 2020b; Wan等, 2017; Qiu等, 2020). 利用一次性注射器依次吸取一定量的正十六烷与水溶液, 并注入粗管底部. 总体上, 加入毛细管中的正十六烷与水溶液均在4mm左右(±0.5mm)(表1). 加入矿物颗粒前, 将方解石样品粉碎并用玛瑙研钵研磨, 筛选100~160目的细小方解石颗粒从毛细管开口处加入, 并以3000r min⁻¹的转速离心毛细管使方解石颗粒与底端溶液接触. 通过AS60/220.R2分析天平(误差±0.06mg)记录加入方解石前后毛细管的质量变化, 计算差值得到实际加入毛细管中毛细管的质量(表1). 液态和固态样品加入毛细管后, 将毛细管开口端与制作系统相接并抽真空, 真空度达到-0.99bar(1bar=10⁵Pa)时, 关闭真空泵并向系统中通入2MPa的氮气. 系统中压力稳定后, 关闭氮气阀, 用氢氧焊枪外焰持续灼烧距离毛细管底端9cm处的管壁, 直至内壁熔融封闭. 将毛细管从样品制作系统中取出, 并用陶瓷刀片将熔融段切断, 再用氢氧焊枪灼烧切口处使其平滑. 由于毛细

管中的氮气压力高于大气压, 压力差使焊封过程中氮气向管外逸散并有效防止了氧气的进入. 密封的毛细管管内样品及管壁均无荧光显示(图2a2), 毛细管空腔中的气体仅含有氮气(图2b). 按照上述相同步骤及表1反应物质量配比, 另外制作9根含方解石体系的毛细管, 仅对比分析反应后毛细管中的矿物. 此外, 制作1根含有等量蒸馏水和方解石的石英毛细管作对比研究, 模拟实验温度下(340℃)CaCO₃-SiO₂-H₂O体系中的水岩相互作用, 对比研究方解石自发脱碳反应生成二氧化碳对实验结果的影响(Gordon, 1971; Zhang等, 2000; Milke和Heinrich, 2002; 杨源显等, 2021).

出于安全角度考虑, 先将上述所有已密封的毛细管分别放于内径为4mm的黄铜管中, 再将黄铜管一端密封平放在马弗炉中340℃±2℃恒温加热. 反应分别进行到3天、6天和10天时, 取出黄铜管, 待其完全冷却后, 从黄铜管中取出毛细管并以5000r min⁻¹的转速离心, 分析毛细管中的气体产物、残余液态烃和水溶液. 分析完毕后, 重新置于恒温箱中反应至下一时间检测点. 对于仅作矿物分析的毛细管, 在恒温反应到3天、6天和10天时终止实验. 完全冷却后破开毛细管, 收集矿物颗粒作扫描电镜分析.

2.3 分析方法

利用荧光显微镜及荧光光谱、激光拉曼光谱对毛细管中的残余液态烃、气体产物和水溶液进行定性及半定量分析. 其中, 本次研究中应用的是紫外激发波长405nm和配备Leica SP5显微荧光光谱分析仪的偏光显微镜. 为了更好地分析测试实验后有机成分的特征及其热演化过程, 对荧光光谱参数(主峰波长λ_{max}、QF-535及红绿商值Q_{650/500})进行定量分析. 此外, 为避免毛细管内烃类组分荧光干扰, 本次研究中使用配备514nm激发光源的Renishaw inVia显微拉曼光谱仪对毛细管中的气体产物及溶液进行分析, 并取得了他们的激光拉曼光谱图. 由于不同体系所用毛细管规格一

表1 有机-无机相互作用模拟实验反应物组成及质量

体系类型	烷烃	烷烃-蒸馏水	烷烃-盐水	烷烃-方解石	烷烃-蒸馏水-方解石	烷烃-盐水-方解石	蒸馏水-方解石
正十六烷长度(mm)	3.80	4.27	3.82	3.73	4.08	3.83	/
水溶液长度(mm)	/	/	3.62	4.18	4.30	4.67	4.12
方解石(mg)	/	0.37	/	0.39	/	0.40	0.43

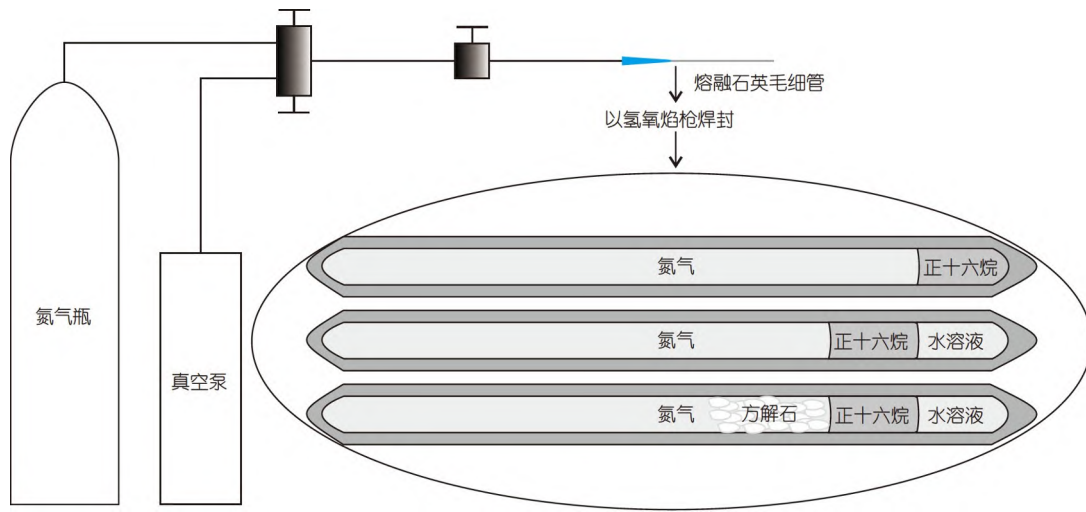


图 1 熔融毛细管装样系统及制备完毕的样品示意图

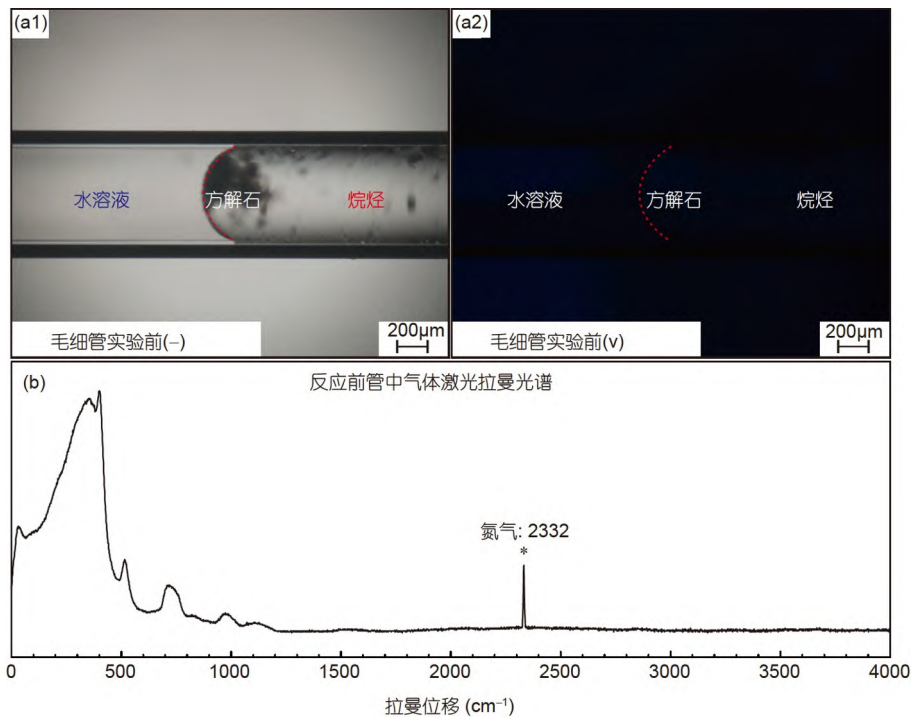


图 2 加热前熔融石英毛细管荧光观察及气体成分拉曼光谱检测

(a1)、(a2) 反应前毛细管内样品显微荧光特征; (b) 反应前毛细管内气体成分拉曼光谱

致且反应过程中无氮气消耗, 实验前后管中氮气的绝对浓度相同. 进而可通过比对毛细管中气体产物(烃类气体、二氧化碳)和氮气的拉曼峰高对反应后气体产物做定性-半定量表征. 因此, 对激光拉曼谱图进行均一化处理, 扣除了荧光背景之后, 将每个光谱数据乘以

某一常数, 使其得到相同的氮气峰高, 以便于比较气体产物的相对浓度. 由于液态烃类荧光对有机组分拉曼信号的强烈压制, 即使尝试266~785nm等不同波段激发光源, 也无法得到反应后残余液态烃的有效拉曼信号(图3), 因此本次研究中不讨论液态烃的激光拉曼光

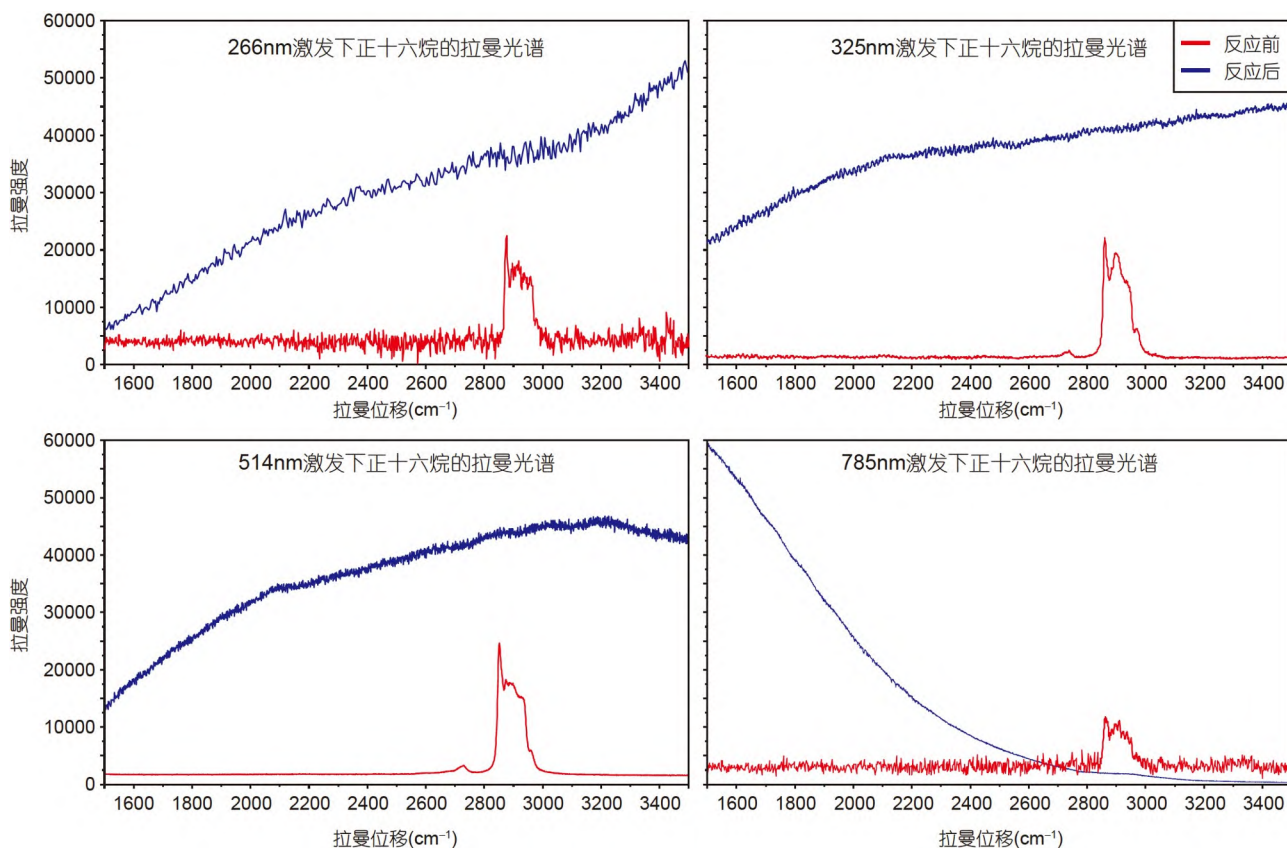


图3 反应前后液态烃类在不同波长激发光源下的激光拉曼光谱

谱特征.

用二氯甲烷和去离子水清洗收集到的方解石颗粒, 去除矿物表面吸附的烃类, 洗净后低温(60℃)烘干. 选取烘干后的矿物颗粒, 用导电胶粘到铝制样品盘上, 放入SPT-20小型离子溅射仪对颗粒表面进行喷金处理. 再用Coxem-30plus扫描电镜观察矿物表面特征及自生矿物(最高分辨率8nm), 设置扫描电镜电压在20kV, 达到1kcps的计数率. 利用XFlasher Detector 430-M能谱仪(检测光斑约1μm)检测矿物的元素组成(误差±0.1%).

3 实验结果

3.1 方解石溶解特征与自生矿物

扫描电镜观察发现, 实验前的方解石粉末表面平整, 棱角尖锐, 仅见少量晶间孔, 未发现明显的溶解孔洞(图4a~4c). 由于受到机械破碎, 方解石颗粒并无完整的菱面体晶型, 且断阶分布无规律. 而对于反应后

的方解石颗粒, 不同体系中的矿物表面特征差异显著(图4).

反应后的烷烃-无水体系中, 方解石矿物形貌与反应前相比无明显差异, 即使反应到10天后, 也未于颗粒表面发现明显的溶解孔隙或次生矿物(图4d~4f). 能谱数据显示矿物表面化学元素组成也未发生变化(图4d~4f).

而在烷烃的蒸馏水和盐水体系中, 方解石均发生较强的溶解及沉淀反应, 颗粒表面与烷烃-无水体系有明显不同(图4). 在烷烃-蒸馏水体系中, 恒温反应3天后, 方解石表面受到强烈的溶解, 颗粒表面不规则, 并出现了大量的溶解孔洞及沿解理和晶面缝的溶解扩大(图4g); 反应进行到6天时, 以被溶解的方解石为核心, 新生方解石大量沉淀, 与原始晶面相比有明显不同的晶面方向(图4h). 随着反应的持续进行, 新生成的晶面进一步溶解, 粒径更小的自生方解石充填溶解孔洞(图4h). 反应进行到10天, 仍可观察到新生晶面的溶解与自生方解石的沉淀, 但明显弱于3~6天阶段(图4i). 在烷

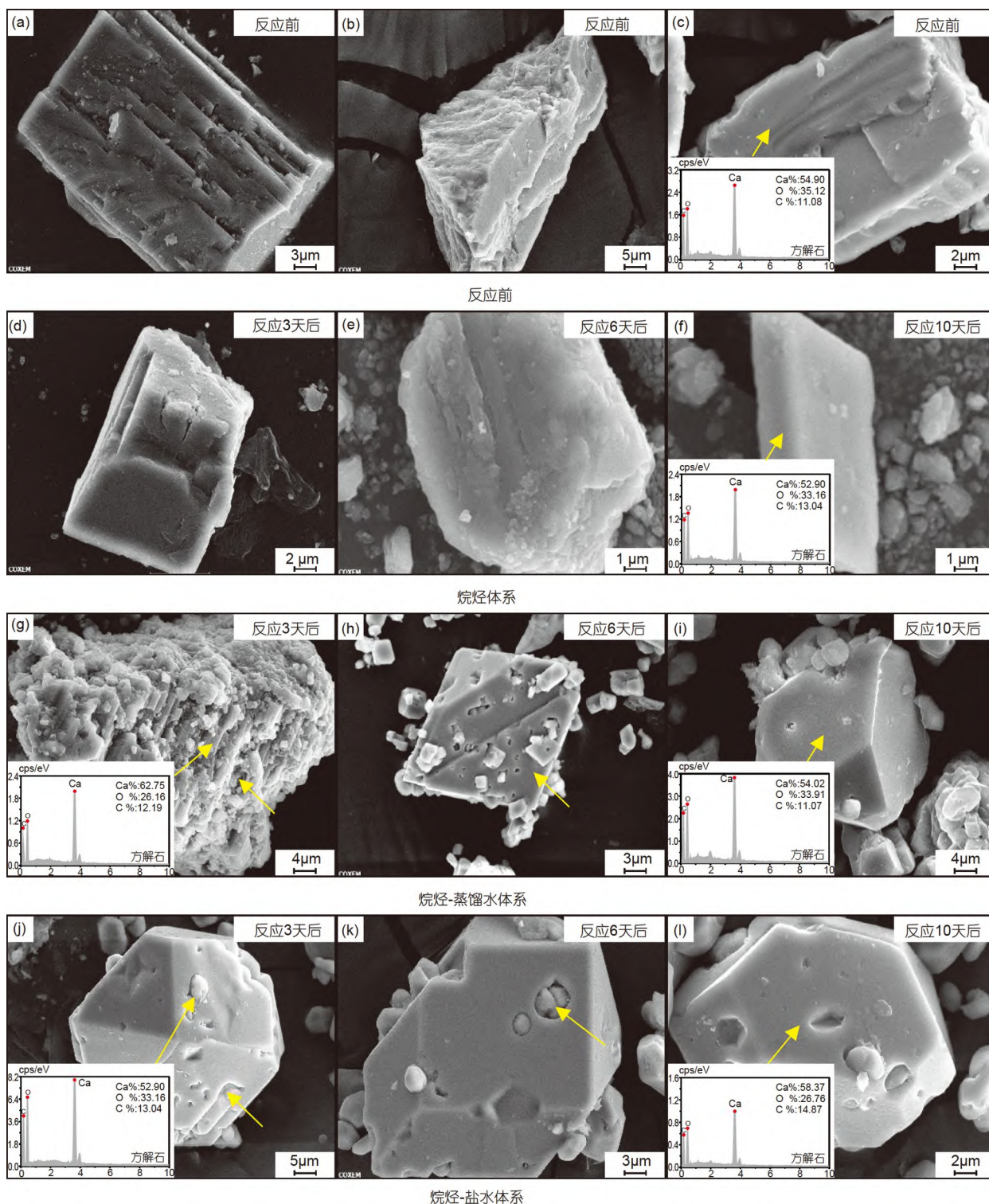


图 4 不同体系中方解石反应前、后微观形貌特征对比

(a)~(c) 反应前方解石形貌特征; (d)~(f) 烷烃-无水体系中解石反应后形貌特征; (g)~(i) 烷烃-蒸馏水体系中解石反应后形貌特征; (j)~(l) 烷烃-盐水体系中解石形貌特征

烃-盐水体系中,除了溶解作用外,反应3天后即出现大量自形方解石的沉淀(图4j),且新生成的方解石表面也可观察到溶解孔洞及细粒方解石颗粒充填(图4j)。随着恒温时间的增加,后期沉淀的方解石较烷烃-蒸馏水体系菱面体结构更完整(图4k、4l)。

3.2 气体产物

前人研究证明,烷烃在高温条件下会发生自由基的热裂解反应,其气体产物中包含甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯等裂解气(Hill等, 2003; Yuan等, 2019)。其中,甲烷以位于 2917cm^{-1} 附近的峰为特征峰;乙烷的拉曼特征峰位于 2902 和 2958cm^{-1} 附近;丙烷在烃类混合气体中可识别出 2932 和 2975cm^{-1} 的特征峰;异丁烷具有拉曼频移 2880cm^{-1} 的特征峰;正丁烷具有

拉曼频移 2889 和 2948cm^{-1} 的特征峰(张文娟, 2013; Magnotti等, 2015)。除上述饱和烃类气体外,乙烯的特征峰位于 3025cm^{-1} (Wang等, 2018)。如图5a1所示,烷烃加热至 340°C 恒温3天后,可以从烷烃的无水体系中检测到上述气体的特征峰;而当恒温至6天后,气相组分中烃类裂解气的拉曼信号已经比较明显,并且随着反应的持续进行,烃类裂解气的信号逐渐增强。相比而言,经过相同反应时间后的烷烃-蒸馏水体系中烃类裂解气的信号最强,烷烃-盐水体系次之,但都要强于烷烃-无水体系(图5a1、5b1、5c1)。当体系中加入方解石后,烃类气体拉曼信号的强度仍随裂解的持续进行而增加(图5a2、5b2、5c2)。体系内相互作用的气体产物相对浓度如表2所示,与不含方解石的体系相比,相同反应时间内,无论是否含水,体系中均有更多的烃类裂

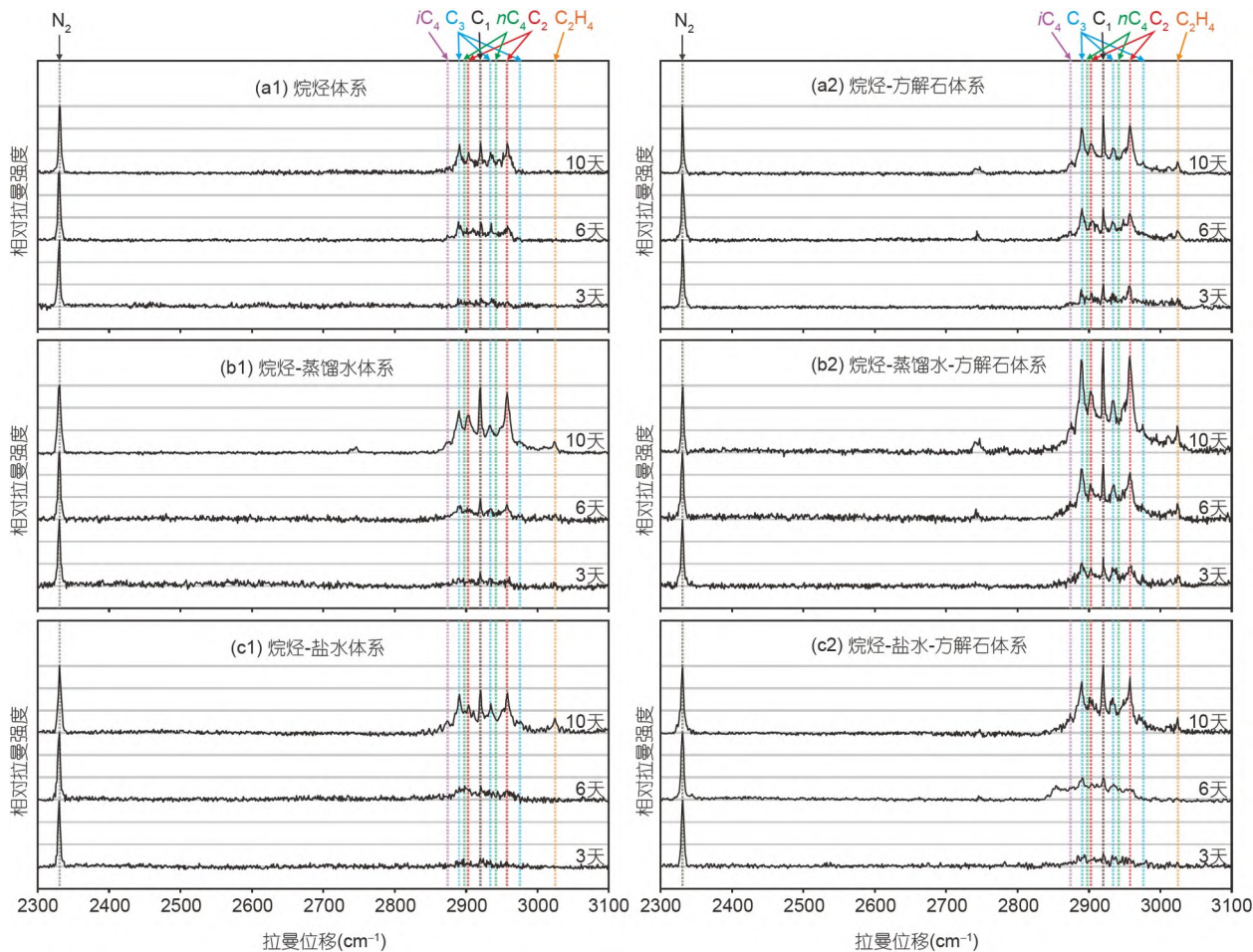


图5 激光拉曼光谱观测不同体系中烃类裂解气生成的过程

(a1) 烷烃-无水体系激光拉曼光谱; (a2) 含方解石的烷烃-无水体系激光拉曼光谱; (b1) 烷烃-蒸馏水体系激光拉曼光谱; (b2) 含方解石的烷烃-蒸馏水体系激光拉曼光谱; (c1) 烷烃-盐水体系激光拉曼光谱; (c2) 含方解石的烷烃-盐水体系激光拉曼光谱

解气生成(表2).

除上述烃类裂解气, 还能够在烷烃-蒸馏水体系和烷烃-盐水体系中检测到二氧化碳的特征峰(1280和1380 cm^{-1}). 如图6所示, 在不含方解石的烷烃-蒸馏水和烷烃-盐水体系中, 反应进行到10天后, 可识别出较微弱的二氧化碳信号(图6b1、6c1). 相比而言, 含方解石的烷烃-蒸馏水体系和烷烃-盐水体系中能够检测到较强的二氧化碳信号. 随着反应的持续进行, 二氧化碳的信号强度逐渐增加, 且其信号强度远高于相同反应时间的不含方解石的烷烃-蒸馏水体系或烷烃-盐水体系(图6b2、6c2). 此外, 含方解石的烷烃-蒸馏水体系中二氧化碳的相对浓度高于含方解石的烷烃-盐水体系. 而在烷烃的无水体系中, 无论是否含有方解石, 都无法在体系中检测出二氧化碳(图6a1、6a2). 在 $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 同样可以检测出二氧化碳信号(图7), 但二氧化碳相对浓度低于相同反应时间内含方解石的烷烃-蒸馏水体系和烷烃-盐水体系.

3.3 残余液态烃

3.3.1 显微荧光分析

通过显微镜观察反应前体系中的烷烃发现, 所有体系中的正十六烷在单偏光下均无色透明, 且荧光灯照射下无荧光显示(图2a1、2a2). 而随着烃类裂解的持续进行, 毛细管中残余液态烃的组分发生变化, 并呈现出不同的荧光颜色(图8).

在不含方解石的烷烃-无水体系中, 烃类荧光逐渐从暗蓝色过渡为蓝白色, 并最终呈现白色-黄白色的烃类荧光(图8a1~8a3). 而在含方解石的烷烃-无水体系

中, 烃类荧光由蓝色过渡为蓝白色, 进而变为白色-黄白色(图8b1~b3). 在有水参与的裂解反应中, 残余烃类的荧光颜色与无水体系相比有明显差异, 无论是否含有方解石, 均未见白色-黄白色的烃类荧光, 而以蓝色-蓝白色的荧光为主(图8). 其中, 不含方解石的烷烃-蒸馏水体系中, 液态烃类由暗蓝色逐渐变为蓝色-蓝白色(图8c1~8c3), 含方解石的烷烃-蒸馏水体系虽然荧光强度略有增强, 但荧光颜色无明显变化(图8d1~8d3). 在不含方解石的烷烃-盐水体系中, 残余烃类由暗蓝色荧光变为蓝色荧光, 且荧光强度略强于无方解石的烷烃-蒸馏水体系(图8e1~8e3). 有方解石参与的烷烃-盐水体系中, 残余烃类荧光颜色均表现蓝色-蓝白色荧光, 但荧光强度随反应进行逐渐降低(图8f1~8f3).

3.3.2 荧光光谱分析

裂解后残余烃类的荧光光谱如图9所示, 在不含方解石的烷烃-无水体系中, 随着裂解反应的持续进行, 波长在433nm处的峰型逐渐变得宽缓且峰值逐渐降低, 主峰波长具有明显的红移趋势(图9a). 在含有方解石的烷烃-无水体系中, 残余液态烃的荧光光谱同样具有红移趋势, 主峰波长、红绿商值和QF-535值均逐渐增大, 且在反应进行到10天后增幅显著(图10). 与不含方解石的烷烃-无水体系相比, 反应进行到3天和6天时荧光光谱先蓝移, 之后迅速红移(图9a).

在不含方解石的烷烃-蒸馏水体系中, 烃类荧光光谱较烷烃-无水体系有蓝移的趋势(图9b), 且具有更低的红绿商值和QF-535值, 整体具有较高的烃类成熟度(图10). 而在含有方解石的烷烃-蒸馏水体系中, 主峰

表2 不同体系中气体产物的相对浓度

实验条件	烷烃体系 (不含方解石/含方解石)			烷烃-蒸馏水体系 (不含方解石/含方解石)			烷烃-盐水体系 (不含方解石/含方解石)		
	3天	6天	10天	3天	6天	10天	3天	6天	10天
甲烷	0.20/0.38	0.30/0.50	0.48/0.86	0.27/0.48	0.36/0.82	1.00/1.70	0.22/0.19	0.26/0.39	0.66/1.00
乙烷	0.32/0.64	0.43/0.76	0.83/1.18	0.31/0.69	0.52/1.27	1.50/2.39	0.33/0.44	0.45/0.64	1.10/1.42
丙烷	0.43/0.85	0.70/1.00	0.99/1.30	0.51/1.01	0.62/1.60	1.35/2.67	0.50/0.71	0.62/0.83	1.32/1.68
正丁烷	0.12/0.19	0.17/0.19	0.21/0.23	0.13/0.18	0.17/0.35	0.32/0.60	0.14/0.25	0.16/0.31	0.33/0.43
异丁烷	0.12/0.18	0.14/0.19	0.17/0.22	0.14/0.22	0.14/0.33	0.22/0.50	0.15/0.19	0.23/0.28	0.27/0.36
乙烯	0.13/0.18	0.15/0.19	0.23/0.21	0.13/0.23	0.15/0.29	0.22/0.45	0.14/0.11	0.15/0.11	0.30/0.31
二氧化碳	0/0	0/0	0/0	0.11/0.32	0.14/1.39	0.23/2.34	0.16/0.55	0.19/0.62	0.19/1.73
氮气	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

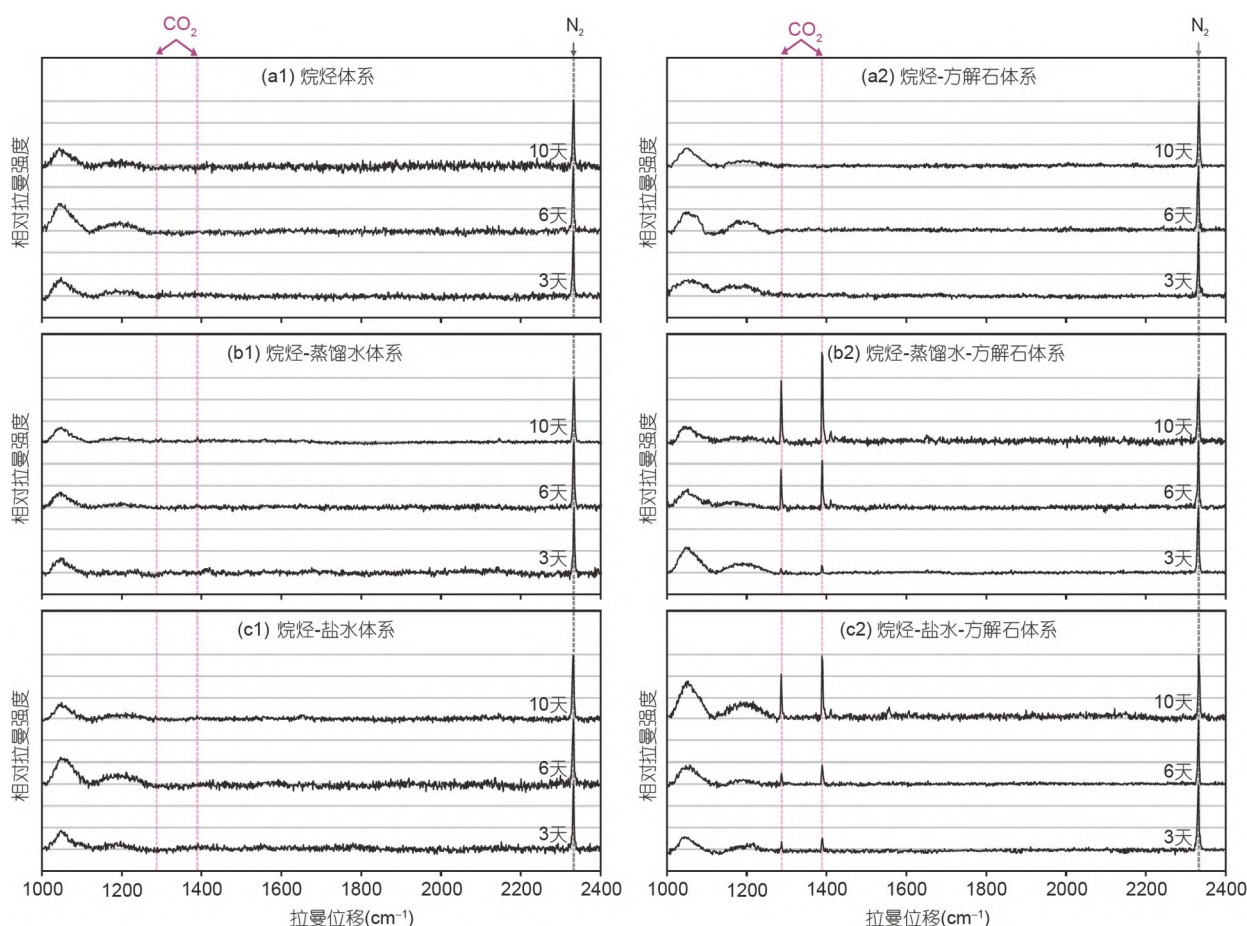


图6 激光拉曼光谱观测不同体系中二氧化碳生成的过程

(a1) 烷烃-无水体系激光拉曼光谱; (a2) 含方解石的烷烃-无水体系激光拉曼光谱; (b1) 烷烃-蒸馏水体系激光拉曼光谱; (b2) 含方解石的烷烃-蒸馏水体系激光拉曼光谱; (c1) 烷烃-盐水体系激光拉曼光谱; (c2) 含方解石的烷烃-盐水体系激光拉曼光谱

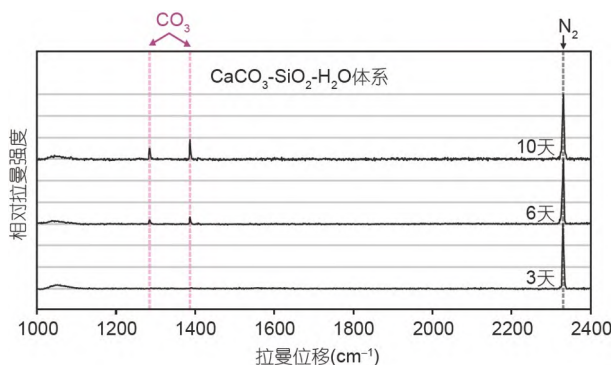


图7 激光拉曼光谱观测CaCO₃-SiO₂-H₂O体系中二氧化碳生成的过程

波长持续降低且在433nm处的相对峰强度显著增加(图9b), 与不含方解石的烷烃-蒸馏水体系相比, 烃类成

熟度更高(图10).

在烷烃-盐水体系中, 残余液态烃荧光光谱与烷烃-无水体系和烷烃-蒸馏水体系均有不同, 烃类荧光光谱具有420nm和507nm的双峰特征, 主峰波长及红绿商值显示荧光光谱具有先蓝移后红移的趋势(图9c、图10). 在含有方解石的烷烃-盐水体系中, 其主峰波长和红绿商值均高于烷烃-盐水体系, 反应进行至10天时, 红绿商和QF-535值显著降低(图10).

3.4 水溶液

烷烃-蒸馏水体系和烷烃-盐水体系经过热解后的水溶液激光拉曼光谱如图11所示. 对比热解前后蒸馏水和盐溶液的激光拉曼光谱成分, 所有烷烃的有水体系中无论是否含有方解石, 都在水溶液中有效识别出

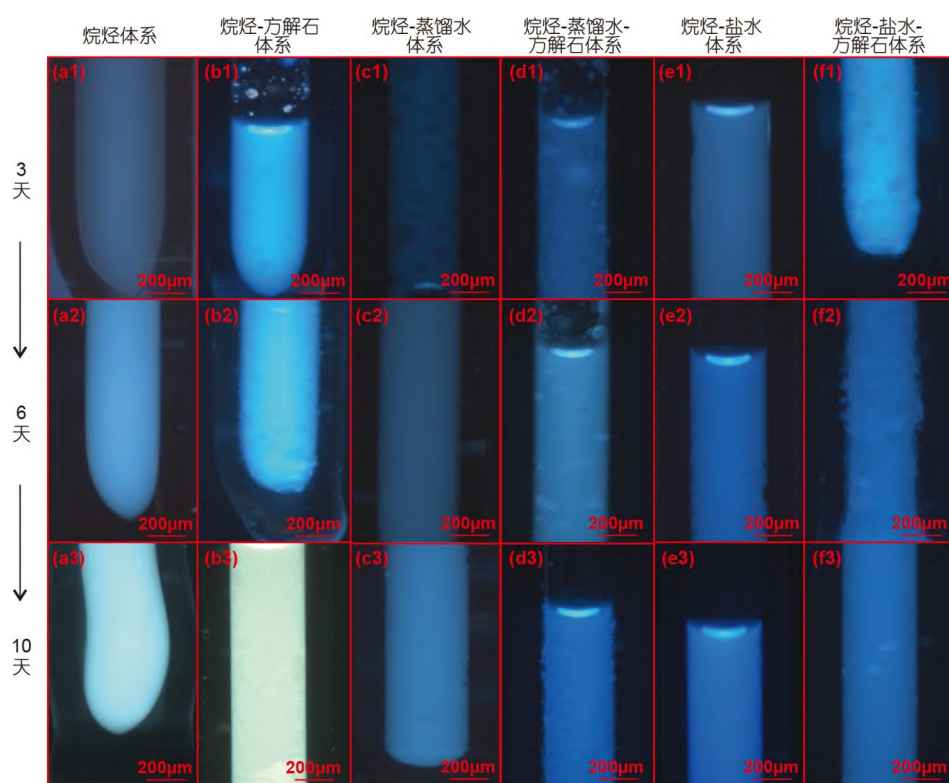


图8 反应过程中不同体系的液态烃荧光特征对比

(a1)~(a3) 烷烃-无水体系; (b1)~(b3) 含方解石的烷烃-无水体系; (c1)~(c3) 烷烃-蒸馏水体系; (d1)~(d3) 含方解石的烷烃-蒸馏水体系; (e1)~(e3) 烷烃-盐水体系; (f1)~(f3) 含方解石的烷烃-盐水体系

甲醇(2885 和 2956cm^{-1})、乙醇(2936 和 2847cm^{-1})(Chou等, 2008; Xu和Chou, 2017; Wang等, 2018)和乙酸(2944cm^{-1})(邹晓艳等, 2007; Chou等, 2008)的拉曼特征峰(图11a~11b)。其中, 乙醇和乙酸的拉曼信号较强, 且随着相互作用的持续进行, 信号强度持续增加, 证明在烷烃的有水体系中持续生成溶于水的含氧有机化合物(图11a)。含方解石的烷烃有水体系与不含方解石的烷烃有水体系相比, 这些含氧有机化合物的信号强度无明显差异(图11a2~a5)。

4 讨论

4.1 水在有机-无机相互作用中的作用

前人研究证明, 烷烃主要通过高活性自由基之间的反应发生裂解(Lewan, 1997; Hill等, 2003; Yuan等, 2019)。在烷烃-无水体系实验中, 低分子量烃类裂解气($\text{C}_1\sim\text{C}_4$)和少量烯烃气体富集(图5a1、表2), 表明烷烃发生了持续的自由基热裂解反应(Hill等, 2003; Yuan

等, 2019)生成低分子量烃类(图12a)。随着裂解程度的增加, 液态烃类荧光光谱红移(图9a), 生成了更多具有白色-黄白色荧光的高分子量烃类(图8a3), 这证明烷烃也发生了自由基的铰链反应(Lewan, 1997; Yuan等, 2019)(图12a)。而在有水条件下, 与烷烃-无水体系相比, 蒸馏水和盐水都能促进烷烃的裂解, 相同反应时间内产生更多的低分子量烃类裂解气($\text{C}_1\sim\text{C}_4$)(图5、表2)。此外, 残余液态烃没有出现白色-黄白色荧光(图8c1~8c3、8e1~8e3), 且荧光光谱具有明显蓝移趋势(图9), 这表明蒸馏水和盐水有效抑制了高分子量液态烃的生成, 同时促进烃类裂解, 产生更多的低分子量液态烃。造成这一现象的原因可能是水在烷烃裂解过程中提供了额外的H(Lewan, 1997; Seewald, 2001, 2003; Yuan等, 2019), 促进自由基热裂解反应并抑制自由基铰链反应(图12a+b)。在烷烃-蒸馏水和烷烃-盐水体系中, 还可以在裂解气中检测到少量二氧化碳(图6、表2), 以及少量溶于水中的甲醇、乙醇和乙酸(图11a2)。这证明在烷烃裂解过程中, 水提供的OH能够取代部分

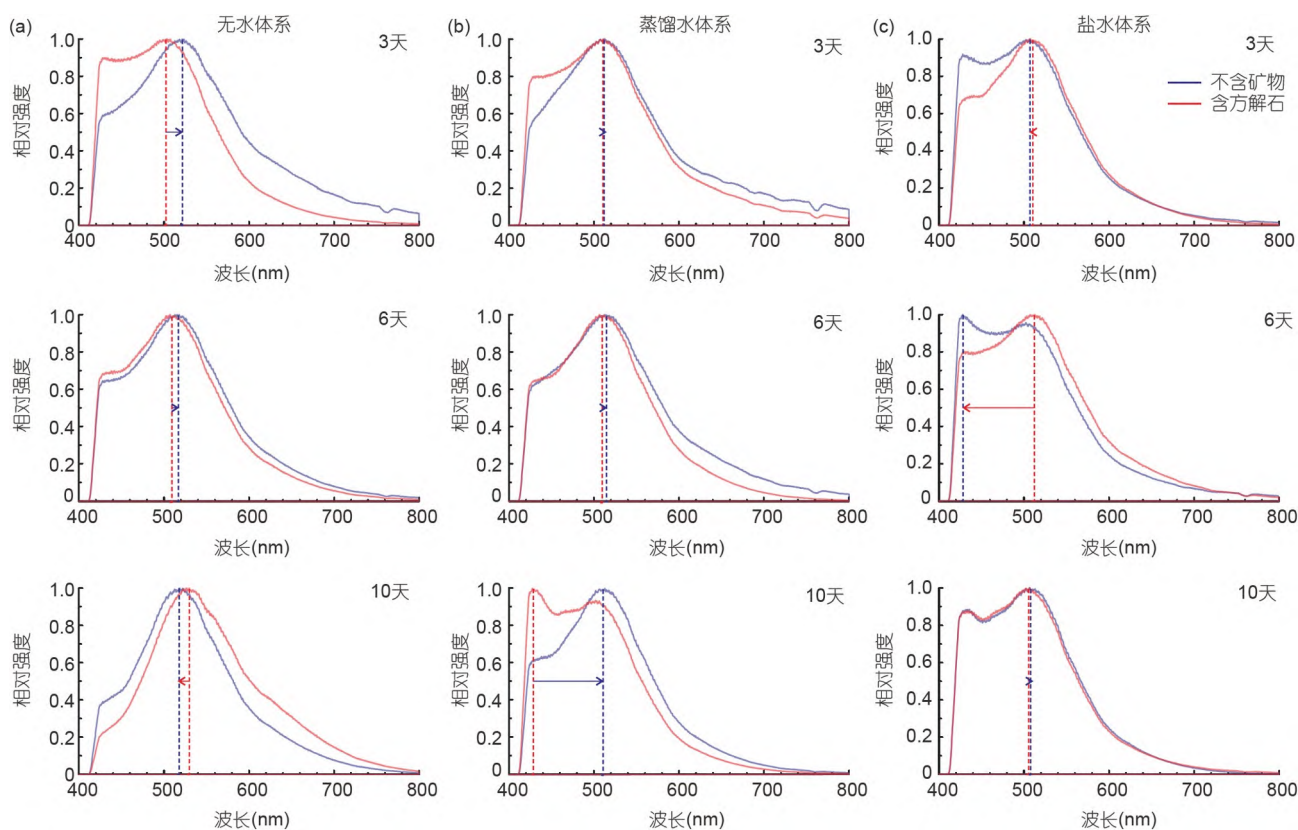


图9 反应过程中不同体系的液态烃荧光光谱

(a) 烷烃-无水体系液态烃荧光光谱; (b) 烷烃-蒸馏水体系液态烃荧光光谱; (c) 烷烃-盐水体系液态烃荧光光谱

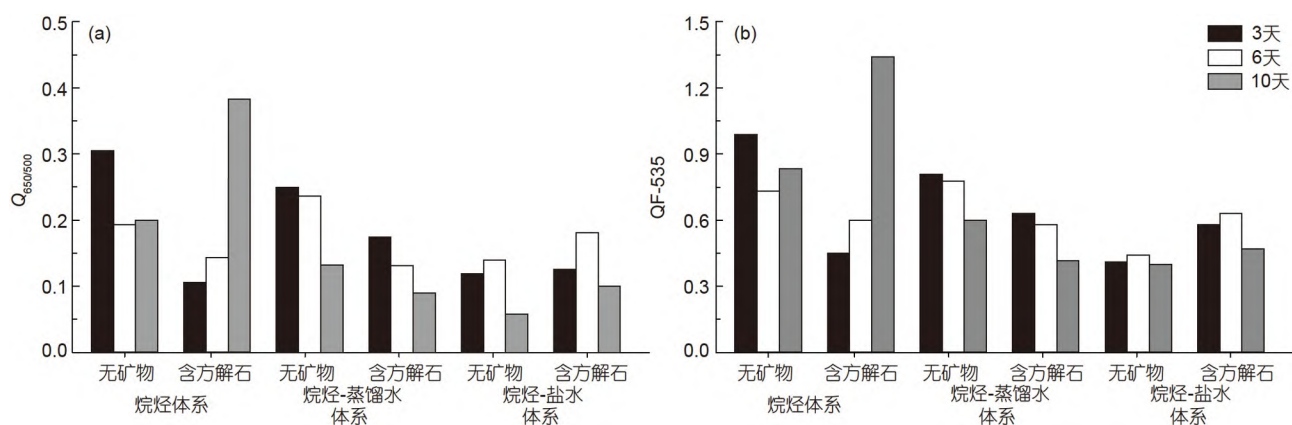


图10 不同体系的液态烃荧光光谱参数对比

(a) 不同体系红绿商值对比; (b) 不同体系QF-535值对比

烷烃中的H, 在裂解过程中发生持续的氧化反应, 产生醇类、羧酸等中间产物, 并发生脱羧反应, 最终生成少量二氧化碳(Seewald, 2003; Yuan等, 2019)(图12a+b). 与烷烃-蒸馏水体系相比, 由于烷烃-盐水体系中过量

钙离子对自由基生成的抑制作用(Kuizenga等, 1987), 水对烷烃裂解过程中发生的一系列自由基反应的促进作用受到抑制, 并最终导致烷烃-盐水体系中低分子量液态烃和裂解气的含量低于蒸馏水体系(表2), 而大分

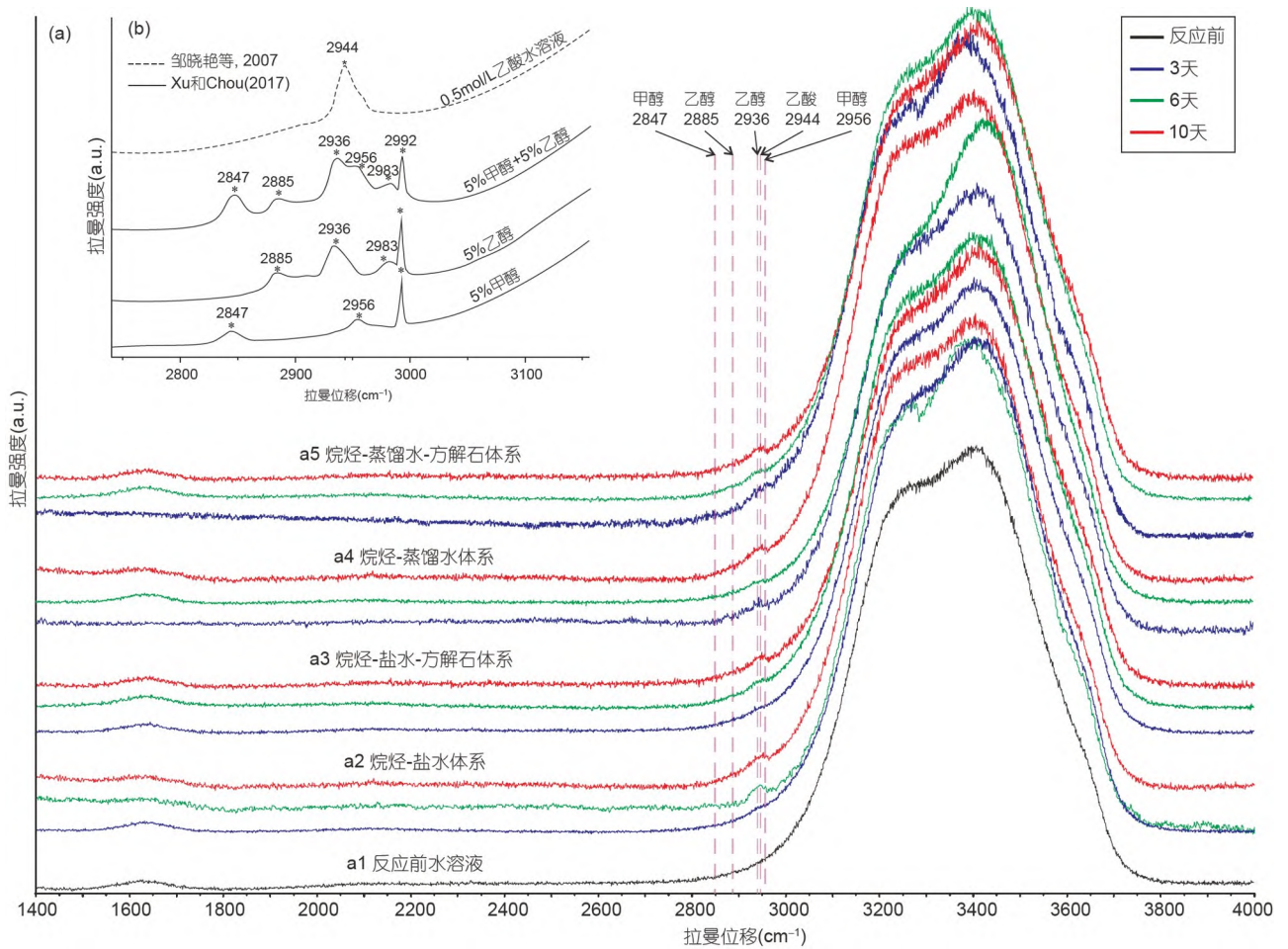


图 11 烷烃的有水体系中水溶液激光拉曼光谱图

(a) 实验中水溶液激光拉曼图版; (b) 甲醇、乙醇、乙酸水溶液标准激光拉曼谱图(据邹晓艳等, 2007; Xu和Chou, 2017有修改)

子量液态烃的含量高于蒸馏水体系(图9)。这也证明, 水中盐离子可能通过影响参与烷烃裂解反应的自由基数量产生不同的催化/抑制效果。

反应前后方解石的扫描电镜特征及能谱分析结果证明, 在烷烃-无水体系中, 伴随烃类的持续裂解, 方解石始终未与烃类等发生物质交换, 并在烃类裂解过程中保持化学性质的稳定(图4)。在含方解石的烷烃-无水体系中, 无法检测到二氧化碳(图6a2、表2), 进一步证明在没有水参与的烷烃、方解石相互作用中, 烷烃无法直接促进方解石中的C-O键的断裂。而当体系中含有蒸馏水或氯化钙盐水溶液时, 如前所述, 方解石则发生不同程度的溶解, 且有自形方解石的沉淀(图4g~4l)。在这些含方解石的烷烃-有水体系中, 与不含方解石的烷烃-有水体系相比产生了更多二氧化碳(表

2), 且同样能够检测到溶于水的醇类和羧酸(图11a3、a5)。这表明水对烷烃的持续氧化作用依然存在, 产生羧酸和二氧化碳等促进了体系内酸性流体的富集, 一定程度上促进了方解石的溶解。此外, 与CaCO₃-SiO₂-H₂O体系对比发现, 体系中二氧化碳相对浓度远小于含方解石的烷烃-蒸馏水体系(图6b2、图7)。因此, 反应后体系中富集的二氧化碳可能更多来源于酸性流对方解石的溶蚀和脱羧反应(Seewald, 2001, 2003), 而非完全来自方解石在水溶液中的脱碳反应(Milke和Heinrich, 2002; 杨源显等, 2021)。

因此, 在“烃-水-岩”体系中, 烃类裂解的有机反应与矿物溶解沉淀的无机反应以水为物质交换桥梁, 发生有机-无机相互作用, 并最终达到动态平衡(Seewald, 2003; Yuan等, 2019)。水的存在改变了烷烃裂解的反应

路径(图12a+b)。一方面, 水提供的H能够促进烷烃的自由基热裂解, 生成更多的低分子量液态烃和烃类裂解气(图5b1、图8); 另一方面, 水抑制了自由基铰链反应, 使烷烃发生以自由基热裂解反应为主的裂解过程, 体系中大分子量液态烃的含量降低(图8)。此外, 水提供的OH能够取代烷烃中的H, 在裂解过程中发生持续的氧化反应, 产生醇类等中间产物(图11), 最终生成以羧基为主的含氧基团, 促进矿物的溶蚀(Seewald, 2003; Yuan等, 2019)。

4.2 方解石与含烃流体相互作用的机理

在含方解石的烷烃-无水体系中, 与烷烃的无水体系相比, 生成了更多的烃类裂解气(图5、表2)和具有白色-黄白色荧光的高分子量液态烃(图8b3), 荧光光谱红移趋势更明显(图9a)。这表明方解石的存在同时促进了自由基的热裂解反应和自由基铰链反应, 这与前人研究结果一致(Eglinton等, 1986; 肖七林等, 2010)。而在含方解石的烷烃-蒸馏水和烷烃-盐水体中, 方解石发生溶解, 并产生自形方解石的沉淀(图4)。与不含矿物的烷烃-有水体系相比产生更多的烃类裂解气(图5; 表2), 更多低分子量液态烃类聚集(图8、10), 荧光光谱整体具有蓝移趋势(图9)。这表明方解石

的溶解促进了烷烃的自由基热裂解并抑制烷烃的自由基铰链反应。

方解石在不同流体环境中对烃类裂解的催化/抑制效果不同, 造成这一现象的原因与方解石表面反应性密切相关(吴大清等, 2000a, 2000b, 2001a, 2001b; Marcano等, 2020)。方解石主要成分为CaCO₃, 表面活性基团主要是盐基>CO₃H和金属离子基>CaOH(吴大清等, 2000b; 王杰等, 2017), 在水溶液中可以自发地解离或聚合, 并与介质中溶质和溶剂分子或离子发生反应(Chai等, 2021; Marcano等, 2020)。因此, 对于烷烃-蒸馏水体系和烷烃-盐水体而言, 蒸馏水和氯化钙盐水的存在为方解石和烃类有机分子间的离子交换提供条件。前人通过原子力显微镜和X射线吸收光谱观察方解石与水的相互作用面, 结果证明界面反应中CaOH和CO₃H普遍存在(Chai等, 2021; Marcano等, 2020)。与水接触并离子化了的方解石表面, 能够与介质中有机络离子发生配合反应或与其他无机离子发生以下配位反应:

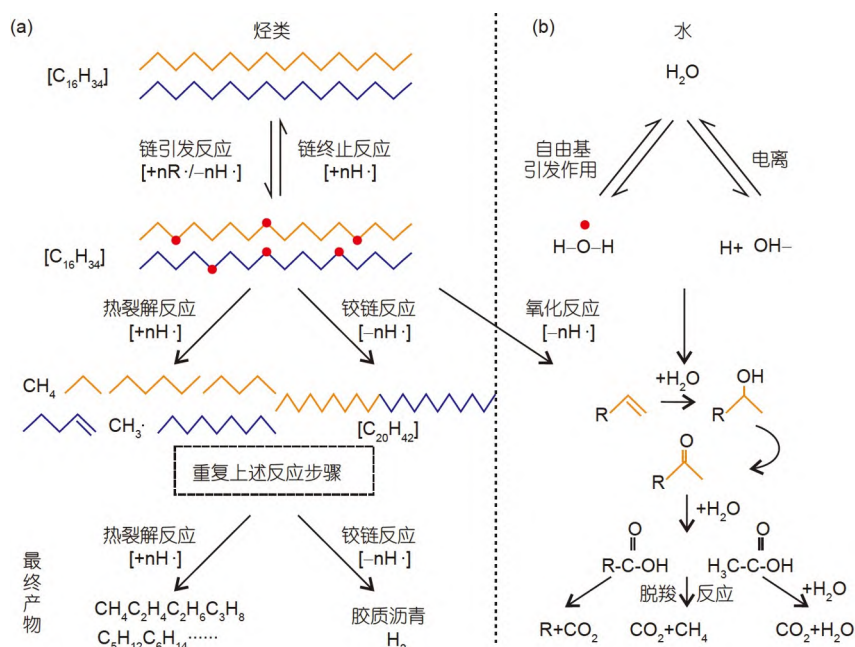
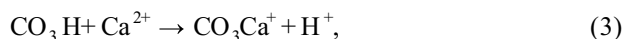
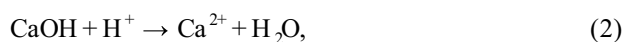


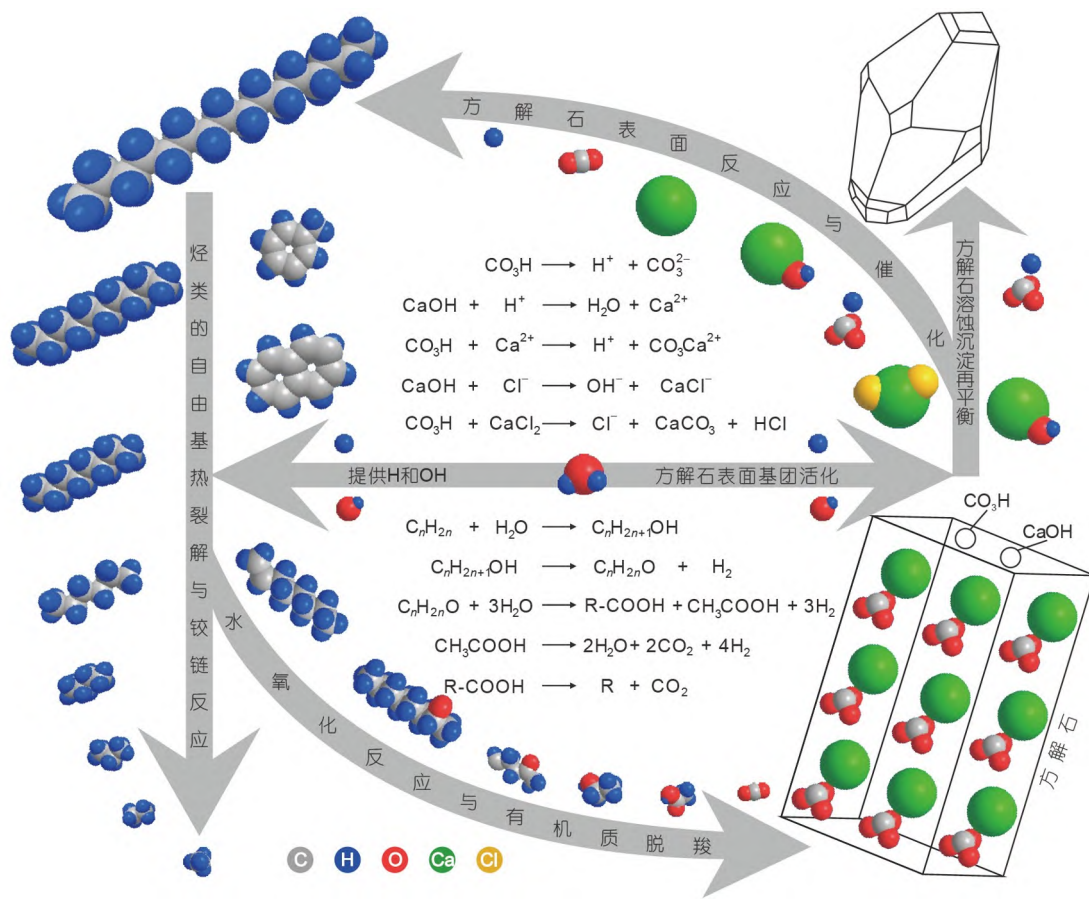
图12 烷烃-无水体系(a)和烷烃-有水体系((a)+(b))中烃类裂解反应路径图
据Yuan等(2019)修改



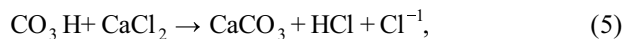
离子化的方解石表面基团能够提供H, 从而促进自由基的热裂解并抑制自由基的铰链反应(图13). 在含方解石的烷烃-蒸馏水体系中, 更多高分子量烃类和极性分子吸附于方解石表面(Al-Busaidi等, 2019; Marcano等, 2019), 易于与方解石表面活性基团接触, 一方面增强了方解石表面基团的催化活性, 另一方面促进大分子有机烃类向低分子烃类的转化, 并最终导致含方解石的烷烃-蒸馏水体系中, 烃类裂解气和低分子量烃类含量均高于不含方解石的烷烃-蒸馏水体系, 而残余较少的高分子量烃类(图13). 对于烷烃-盐水体系而言, 过量的钙离子与氯离子可与方解石表面基团直接发生反应(3)、(4)(Alghamdi等, 2017; Wang J等, 2021), 一定程度上削弱了方解石表面基团对烃类裂解的催化作用. 过量钙离子抑制自由基的生成(Kuizenga等, 1987), 延缓了含方解石的盐水体系中低分子量烃类的生成, 导致与不含方解石的盐水体系相比,

荧光光谱具有先红移后蓝移的趋势. 而对于无水体系中的方解石而言, 由于缺少水的离子化作用, 方解石表面基团活性较低, 其对自由基裂解和铰链反应的促进作用可能源于Ca²⁺或C-O键, 作用机理仍有待深入研究.

扫描电镜观察及气体产物中二氧化碳相对浓度表明, 烷烃-有水体系中更易发生方解石的溶解-沉淀现象, 而烷烃-无水体系中的方解石则未见明显溶解及自生方解石的沉淀. 这一现象证明表面基团反应控制着方解石的溶解-沉淀过程. 在方解石与水相接触时, 更有利于有机酸对方解石的溶解, 从而于矿物表面产生溶解孔洞. 此外, 方解石的溶解速率还与其表面CO₃H表面位浓度的二次方成正比(吴大清等, 2000; Alghamdi等, 2017), 其溶解过程是通过表面质子化反应减弱碳酸根基团和Ca离子的束缚力, 从而促进Ca²⁺从矿物表面进入溶液. 随着反应的持续进行, 体系中钙离子浓度增加, 将与CO₃H发生表面反应, 进而进入晶格,



导致方解石的重新沉淀. 而在含方解石的烷烃-盐水体中, 由于钙离子的过饱和, 还将发生以下反应:



使得盐水体中, 更快出现自生方解石的沉淀.

4.3 模拟实验的油气地质意义

本研究中不同“烃-水-岩”体系中的反应路径和产物特征表明, 深层油气藏埋藏演化过程中的有机-无机作用显著受到矿物、地层水丰度、类型及矿化度等影响(Pan等, 2010; 肖七林等, 2010; Yuan等, 2019), 且只要有水存在, 控制储层和油气质量演化的相互作用在高温下就不会停止(Molenaar等, 2008; Yuan等, 2019; Liu等, 2019). 实验结果证明, 在不考虑矿物组成的前提下, 含水较少的油层中, 烃类降解可能生成更多的高分子量多环芳烃和胶质沥青. 而油水过渡带中, 由于地质流体在相互作用中的纽带作用则可能产生更多的烃类裂解气和低分子量液态烃(图5、9、11; 表2)(Yuan等, 2019). 此外, 油水过渡带中持续进行的有机-无机相互作用对水的消耗(Seewald, 2003; Yuan等, 2019; Liu等, 2019), 也将导致初始充注含油饱和度较低的油藏随着埋藏温度的升高, 逐渐演化为含油饱和度较高的油气藏. 而对相对封闭环境下的碳酸盐岩储层而言, 由于方解石在不同流体环境中对烃类裂解的催化/抑制程度不同, 终将导致储层质量及油气品质的差异演化. 在油水过渡带中, 方解石更能促进液态烃的裂解演化, 导致古油藏发生大规模裂解、原位聚集, 形成裂解气藏. 地层流体也可能会因为TSR或烃类热解生酸等地质作用发生改变, 虽然大量酸性流体富集有利于碳酸盐岩储层的二次溶解, 但由于体系中钙离子趋于饱和, 碳酸盐矿物趋于沉淀, 溶解形成的储层规模有限(杨云坤等, 2014; 余敏等, 2020). 而在含油饱和度相对较高的油层中, 烃类与碳酸盐矿物间的相互作用受到抑制, 在不考虑断层和超压破裂等引起的烃类物理散失条件下, 古油藏得以保存, 但降解为重质油.

本次模拟实验中, 不同流体和矿物组合的体系中, 正十六烷经历的热裂解路径不同, 反应后的残余液态烃荧光颜色及烃类组成差异显著(图8、9). 因此, 在实际油气藏中, 可能出现具有相同烃源的油充注于不同介质环境的储层中. 在经历了广泛的有机-无机作用后, 烃类组分和性质发生变化(Barker和Takach, 1992;

Xu和Chou, 2017; Wang等, 2018), 这将会增加深层油气储层油源对比及油气充注史研究的难度. 例如, 在不同的区带(油层、油水过渡层、水层)中, 由于含水饱和度的不同, 相同初始成分的油会经历不同的有机-无机演化路径, 即使具有相同的埋藏史-热史, 现今油气组成及性质也可能不同(Bourdet等, 2014). 即使在同一区带具有相近的含水饱和度, 受到矿物的影响, 粒间残余油和矿物捕获的含烃流体包裹体荧光特征也可能不同. 因此, 我们在应用包裹体荧光颜色及均一温度判断油气充注史时需谨慎(Bourdet等, 2014; Liu等, 2014; Cheng等, 2019; Ping等, 2019).

本次模拟实验以烷烃-水溶液-方解石体系为例, 在不破坏原有实验体系的前提下, 完成了以氮气为内标的气体产物定性-半定量表征及烃类裂解过程中的荧光成熟度特征分析, 结合破开毛细管后矿物的收集与微观特征观察, 探讨了封闭体系中方解石与含烃流体的作用机制、过程和控制因素, 为有机-无机相互作用的模拟实验研究提供了新思路. 实验结果证明, 在深层油气藏埋藏演化过程中, 原油和储层矿物间的相互作用不会终止, 这一过程除受温度压力控制外, 还将受到储层含水饱和度、地层水类型及矿化度等多因素共同控制, 并最终导致烃类裂解和储集性能的差异演化. 因此, 对于深层-超深层油气藏的评价与预测, 除了沉积盆地的埋藏史与烃类充注史外, 有机-无机相互作用造成的油气藏油气保存条件的改变也至关重要.

在今后利用熔融石英毛细管开展“烃-水-岩”有机-无机相互作用研究时, 需关注毛细管内流体压力及毛细管反应活性等问题(Chou等, 2008; 王小林等, 2017; Wan等, 2017). 目前, 将毛细管一端封闭, 另一端与压力控制系统相连, 能够实现对毛细管内流体压力的精确控制(Wang等, 2011; Wan等, 2017; Wang等, 2020a, 2020b; Qiu等, 2020; Wang X等, 2021). 而对于两端密封的毛细管中压力测算, 仍有待突破, 尤其是反应过程中气体分压的变化. 此外, 熔融石英毛细管主要成分为 SiO_2 , 其溶解度随温度升高而增大, 在碱性溶液中则具有更高的溶解度(王小林等, 2017; 史训立, 2019). 因此, 在应用熔融石英毛细管作为反应釜开展有机-无机相互作用模拟实验时, 既要考虑到实验条件下 SiO_2 的反应活性可能降低毛细管稳定性, 也要考虑 SiO_2 的溶蚀-沉淀过程对实验结果解释的影响.

5 结论

(1) 熔融石英毛细管实验装置和光谱分析技术相结合, 能够模拟并再现不同烃-水-岩体系下含烃流体与方解石之间的相互作用过程, 实验现象更为直观, 实验结果更接近实际。

(2) 水在有机-无机相互作用中起到催化和物质传递的桥梁作用。一方面, 水的存在促进烷烃的自由基热裂解并抑制烷烃的铰链作用, 生成更多烃类裂解气和低分子量液态烃; 另一方面, 水促进烷烃的氧化反应及有机质脱羧, 生成羧酸和二氧化碳等酸性流体, 导致方解石的溶解及再沉淀。

(3) 由于不同地质流体中方解石的表面反应性不同, 其对烷烃裂解的催化或抑制效果也有区别。在烷烃的无水体系中, 方解石促进烃类的自由基热裂解和铰链反应, 生成更多裂解气并保留更多大分子烃类。在烷烃的蒸馏水和盐水体系中, 方解石促进烃类自由基热裂解抑制自由基铰链, 生成大量低分子液态烃和裂解气。由于过饱和的 Ca^{2+} 抑制水中自由基的生成, 从而一定程度抑制相互作用。

(4) 对于深层-超深层油气藏的评价与预测, 除了沉积盆地的埋藏史与烃类充注史外, 有机-无机相互作用造成的油气藏油气保存条件的改变也至关重要。储层中较高的含油饱和度有利于液态烃的保存。而储层中较高的含水饱和度则有利于油藏向气藏演化, 并有利于储层的二次溶解。

致谢 王小林教授和一位匿名审稿专家认真阅读了文稿并提出了建设性意见, 在此一并致谢。

参考文献

- 曹剑, 王绪龙, 胡文瑄, 张越廷, 唐勇, 向宝力. 2012. 准噶尔盆地油层无机地球化学响应与识别. 石油学报, 33: 361-366
- 丁茜, 何治亮, 王静彬, 朱东亚. 2020. 生烃伴生酸性流体对碳酸盐岩储层改造效应的模拟实验. 石油与天然气地质, 41: 223-234
- 何登发, 马永生, 刘波, 蔡勋育, 张义杰, 张健. 2019. 中国含油气盆地深层勘探的主要进展与科学问题. 地学前缘, 26: 1-12
- 贾承造, 庞雄奇. 2015. 深层油气地质理论研究进展与主要发展方向. 石油学报, 36: 5-17
- 李忠. 2016. 盆地深层流体-岩石作用与油气形成研究前沿. 矿物岩石地球化学通报, 35: 6-8, 17

- 刘全有, 朱东亚, 孟庆强, 刘佳宜, 吴小奇, 周冰, Fu Q, 金之钧. 2019. 深部流体及有机-无机相互作用下油气形成的基本内涵. 中国科学: 地球科学, 49: 499-520
- 马永生, 黎茂稳, 蔡勋育, 徐旭辉, 胡东风, 曲寿利, 李根生, 何登发, 肖贤明, 曾义金, 饶莹. 2020. 中国海相深层油气富集机理与勘探开发: 研究现状、关键技术瓶颈与基础科学问题. 石油与天然气地质, 41: 655-672, 683
- 倪培, 丁俊英, Chou I M, Dubessy J. 2011. 一种新型人工“流体包裹体”: 融合二氧化硅毛细管技术. 地学前缘, 18: 132-139
- 彭威龙, 胡国艺, 刘全有, 贾楠, 房忱琛, 龚德瑜, 于聪, 吕玥, 王鹏威, 冯子齐. 2018. 热模拟实验研究现状及值得关注的几个问题. 天然气地球科学, 29: 1252-1263
- 余敏, 蒋义敏, 胡安平, 吕玉珍, 陈薇, 王永生, 王莹. 2020. 碳酸盐岩溶蚀模拟实验技术进展及应用. 海相油气地质, 25: 12-21
- 余敏, 寿建峰, 沈安江, 朱吟, 郑兴平. 2014. 从表生到深埋藏环境下有机酸对碳酸盐岩溶蚀的实验模拟. 地球化学, 43: 276-286
- 史训立. 2019. CO_2 和石英等矿物在常见水盐体系中的溶解度模型研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学
- 孙龙德, 邹才能, 朱如凯, 张云辉, 张水昌, 张宝民, 朱光有, 高志勇. 2013. 中国深层油气形成、分布与潜力分析. 石油勘探与开发, 40: 641-649
- 田辉, 肖贤明, 杨立国, 肖中尧, 郭利果, 申家贵, 卢玉红. 2009. 原油高温裂解生气潜力与气体特征. 科学通报, 54: 781-786
- 王杰, 张覃, 邱跃琴, 李龙江, 叶建军, 崔伟勇. 2017. 方解石晶体结构及表面活性位点第一性原理. 工程科学学报, 39: 487-493
- 王民, 黄靖轩, 卢双舫, 王永兴, 薛海涛, 李吉君, 杨金秀, 张亮, 张宏. 2017. 我国不同原油裂解成气动力学研究. 海相油气地质, 22: 8-16
- 王小林, 万野, 胡文瑄, 尤东华, 曹剑, 朱东亚, 李真. 2017. 白云石与富硅流体的水-岩反应实验及其储层地质意义. 地质论评, 63: 1639-1652
- 王晓涛. 2015. 储层中原油裂解的模拟实验研究. 硕士学位论文. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所). 1-85
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 王林江, 袁鹏. 2001b. 环境矿物界面反应动力学. 岩石矿物学杂志, 20: 395-398, 404
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 袁鹏. 2000b. 矿物表面基团与表面作用. 高校地质学报, 6: 225-232
- 吴大清, 刁桂仪, 袁鹏, 王林江. 2001a. 矿物表面活性及其量度. 矿物学报, 21: 307-311
- 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 魏俊峰. 2000a. 沉积 CaCO_3 与金属离子界面反应动力学研究. 地球化学, 29: 56-61
- 肖七林, 孙永革, 张永东. 2010. 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. 科学通报, 55: 2844-2851
- 杨源显, 陈强路, 丘膺, 尤东华, 王小林. 2021. 方解石与含硅流体的水-岩反应实验及其对“硅化碳酸盐岩”储层成因的启示. 高校地质学报, 27: 218-228

- 杨云坤, 刘波, 秦善, 罗平, 张单明, 周明辉, 石开波, 田永净. 2014. 基于模拟实验的原位观察对碳酸盐岩深部溶蚀的再认识. *北京大学学报(自然科学版)*, 50: 316–322
- 袁玉松, 胡文瑄, 陈书平, 王国建. 2019. 超深层油气保存主控因素及评价思路. *海相油气地质*, 24: 47–56
- 张水昌, 朱光有, 何坤. 2011. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制. *岩石学报*, 27: 809–826
- 张文娟. 2013. 基于遗传算法的烃类气体激光拉曼光谱定量分析方法研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学. 1–82
- 赵文智, 王兆云, 张水昌, 王红军. 2007. 不同地质环境下原油裂解生气条件. *中国科学D辑: 地球科学*, 37(S2): 63–68
- 邹晓艳, 吕新彪, 何谋春. 2007. 常见酸根离子浓度的激光拉曼光谱定量分析岩矿测试. 26: 26–28
- Al-Busaidi I K, Al-Maamari R S, Karimi M, Naser J. 2019. Effect of different polar organic compounds on wettability of calcite surfaces. *J Pet Sci Eng*, 180: 569–583
- Alghamdi A O, Alotaibi M B, Yousef A A. 2017. Atomistic simulation of calcite interaction with ionic species and oil components in water-flooding. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Aspects*, 529: 760–764
- Barker C, Takach N E. 1992. Prediction of natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs. *AAPG Bull*, 76: 1859–1873
- Bourdet J, Burruss R C, Chou I M, Kempton R, Liu K, Hung N V. 2014. Evidence for a palaeo-oil column and alteration of residual oil in a gas-condensate field: Integrated oil inclusion and experimental results. *Geochim Cosmochim Acta*, 142: 362–385
- Burklé-Vitzthum V, Bounaceur R, Michels R, Scacchi G, Marquaire P M. 2017. Kinetic parameters for the thermal cracking of simple hydrocarbons: From laboratory to geological time-temperature conditions. *J Anal Appl Pyrolysis*, 125: 40–49
- Chai R, Liu Y, Liu Q, Gu W. 2021. Experimental and molecular dynamic simulation study on calcite-organic molecule-water interaction mechanism. *J Pet Sci Eng*, 197: 108114
- Cheng P, Tian H, Xiao X, Liu D, Zhang Y, Huang B, Zhou Q, Gai H, Li T. 2019. Fluorescence lifetimes of crude oils and oil inclusions: A preliminary study in the Western Pearl River Mouth Basin, South China Sea. *Org Geochem*, 134: 16–31
- Chou I M, Song Y, Burruss R C. 2008. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 5217–5231
- Eglinton T I, Rowland S J, Curtis C D, Douglas A G. 1986. Kerogen-mineral reactions at raised temperatures in the presence of water. *Org Geochem*, 10: 1041–1052
- Gordon T M. 1971. Some observations on the formation of wollastonite from calcite and quartz. *Can J Earth Sci*, 8: 844–851
- Haas J L. 1976. Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the HO component in boiling NaCl solutions. *Geology Survey Bulletin* 1421-A
- Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. 2003. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. *Org Geochem*, 34: 1651–1672
- Hoering T C. 1984. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Org Geochem*, 5: 267–278
- Kuizenga A, Van Haeringen N J, Kijlstra A. 1987. Inhibition of hydroxyl radical formation by human tears. *Invest Ophth Vis Sci*, (28): 305–313
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 3691–3723
- Liu K, George S C, Lu X, Gong S, Tian H, Gui L. 2014. Innovative fluorescence spectroscopic techniques for rapidly characterising oil inclusions. *Org Geochem*, 72: 34–45
- Liu Q, Wu X, Wang X, Jin Z, Zhu D, Meng Q, Huang S, Liu J, Fu Q. 2019. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: A review of genetic identification of natural gas. *Earth-Sci Rev*, 190: 247–272
- Magnotti G, Kc U, Varghese P L, Barlow R S. 2015. Raman spectra of methane, ethylene, ethane, dimethyl ether, formaldehyde and propane for combustion applications. *J Quant Spectrosc Ra*, 163: 80–101
- Marcano M C, Kim S, Becker U. 2020. Surface interaction of crude oil, maltenes, and asphaltenes with calcite: An atomic force microscopy perspective of incipient wettability change. *Appl Geochem*, 113: 104501
- Marcano M C, Kim S, Taylor S D, Becker U. 2019. Exploring wettability by imaging the adsorption of crude oil, re-dissolved asphaltene, and phenol solutions onto calcite. Implications to sorption mechanisms and molecular structure of surface-active compounds in crude oil. *Chem Geol*, 525: 462–478
- Milke R, Heinrich W. 2002. Diffusion-controlled growth of wollastonite rims between quartz and calcite: Comparison between nature and experiment. *J Metamorph Geol*, 20: 467–480
- Molenaar N, Cyziene J, Sliupa S, Craven J. 2008. Lack of inhibiting effect of oil emplacement on quartz cementation: Evidence from Cambrian reservoir sandstones, Paleozoic Baltic Basin. *Geol Soc Am Bull* 120: 1280–1295
- Palandri J L, Kharaka Y K. 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. Menlo Park: USGS
- Pan C, Jiang L, Liu J, Zhang S, Zhu G. 2010. The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments. *Org Geochem*, 41: 611–626
- Ping H, Chen H, George S C, Li C, Hu S. 2019. Relationship between

- the fluorescence colour of oil inclusions and thermal maturity in the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China: Part 2. Fluorescence evolution of oil in the context of petroleum generation, expulsion and cracking under geological conditions. *Mar Pet Geol*, 103: 306–319
- Qiu Y, Wang X L, Liu X, Cao J, Liu Y F, Xi B B, Gao W L. 2020. *In situ* Raman spectroscopic quantification of CH₄-CO₂ mixture: Application to fluid inclusions hosted in quartz veins from the Longmaxi Formation shales in Sichuan Basin, southwestern China. *Pet Sci*, 17: 23–35
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426: 327–333
- Seewald J S. 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 1641–1664
- Tian H, Xiao X, Wilkins R W T, Gan H, Guo L, Yang L. 2010. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim basin, NW China: Implications from the pyrolysis of marine kerogens and crude oil. *Int J Coal Geol*, 82: 17–26
- van Berk W, Schulz H M, Fu Y. 2013. Controls on CO₂ fate and behavior in the Gullfaks oil field (Norway): How hydrogeochemical modeling can help decipher organic-inorganic interactions. *AAPG Bull*, 97: 2233–2255
- Wan Y, Bourdet J, Hu W, Kang X, Heath C, Qiu Y, Gao W, Wang X. 2021. Experimental investigations on the thermochemical oxidation of n-alkane and alcohol compounds by MnO₂ and Fe₂O₃ at temperatures up to 325°C. *Chem Geol*, 559: 119982
- Wan Y, Wang X, Chou I M, Hu W, Zhang Y, Wang X. 2017. An experimental study of the formation of talc through CaMg(CO₃)₂-SiO₂-H₂O interaction at 100–200°C and vapor-saturation pressures. *Geofluids*, 2017: 1–14
- Wang J, Bai Y, Sui H, Li X, He L. 2021. Understanding the effects of salinity on bitumen-calcite interactions. *Fuel Processing Tech*, 213: 106668
- Wang X, Chou I M, Hu W, Burruss R C, Sun Q, Song Y. 2011. Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 4080–4093
- Wang X, Qiu Y, Chou I M, Zhang R, Li G, Zhong R. 2020b. Effects of pH and salinity on the hydrothermal transport of tungsten: Insights from *in situ* Raman spectroscopic characterization of K₂WO₄-NaCl-HCl-CO₂ solutions at temperatures up to 400°C. *Geofluids*, 2020: 1–12
- Wang X, Qiu Y, Lu J, Chou I M, Zhang W, Li G, Hu W, Li Z, Zhong R. 2020a. *In situ* Raman spectroscopic investigation of the hydrothermal speciation of tungsten: Implications for the ore-forming process. *Chem Geol*, 532: 119299
- Wang X, Song Y, Chou I M, Qiu Y. 2018. Raman spectroscopic characterization of cracking and hydrolysis of n-pentane and n-octadecane at 300–375°C with geological implications. *Energy Explor Exploitation*, 36: 955–970
- Wang X, Wan Y, Chou I M. 2021. Fate of sulfate in seafloor hydrothermal systems: Insights from *in situ* observation of the liquid-liquid phase separation in hydrothermal fluids. *Solid Earth Sci*, 6: 1–11
- Wei L, Gao Z, Mastalerz M, Schimmelmann A, Gao L, Wang X, Liu X, Wang Y, Qiu Z. 2019. Influence of water hydrogen on the hydrogen stable isotope ratio of methane at low versus high temperatures of methanogenesis. *Org Geochem*, 128: 137–147
- Xu X, Chou I M. 2017. Raman spectroscopic study of cracking and hydrolysis of propane in fused silica capillary capsules between 300 and 400°C. *J Raman Spectrosc*, 48: 1420–1425
- Yuan G, Cao Y, Zan N, Schulz H M, Gluyas J, Hao F, Jin Q, Liu K, Wang Y, Chen Z, Jia Z. 2019. Coupled mineral alteration and oil degradation in thermal oil-water-feldspar systems and implications for organic-inorganic interactions in hydrocarbon reservoirs. *Geochim Cosmochim Acta*, 248: 61–87
- Zhang S, FitzGerald J D, Cox S F. 2000. Reaction-enhanced permeability during decarbonation of calcite+quartz→wollastonite+carbon dioxide. *Geology*, 28: 911–914

(责任编辑: 刘全有)