



高温高压下烷烃-CO₂-水混溶过程与模式 ——基于显微可视化热模拟和分子动力学模拟

远光辉^{1,2*}, 吴姝琪¹, 操应长^{1,2†}, 靳子濠¹, 刘可禹¹, 王艳忠¹

1. 中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室, 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

* 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: 2022-05-16; 收修改稿日期: 2022-12-04; 接受日期: 2022-12-15; 网络版发表日期: 2023-06-02

国家自然科学基金项目(批准号: 42222208、41821002)、泰山学者青年专家项目(编号: tsqn201909061)、中央高校创新基金项目(编号: 20CX06067A)和青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项经费项目(编号: 2021QNL020001)资助

摘要 含油气盆地深层-超深层地质流体类型多样, 并在更加高温-高压条件下表现出更强的活跃性和未知性. 本文以25~425°C、5~105MPa条件下的CH₄/C₃H₈/C₆H₁₄/C₈H₁₈-水和C₆H₁₄/C₈H₁₈-CO₂-水体系为例, 利用原位可视化微米石英管模拟系统和分子动力学数值模拟平台, 开展了低温低压到高温高压全过程条件下有机-无机流体混溶过程微观可视化热模式研究, 系统探讨了各体系流体在温度压力增加过程中的混溶过程、规律和微观混溶机理. 结果表明, 不同烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系的混溶不是瞬间完成的, 实验过程中不同物质间的混溶程度整体上都随温压升高而逐渐增强, 根据物理模拟实验可分为明显开始混溶、分段动态混溶和基本完全混溶3大阶段, 结合物理热模拟和分子动力学数值模拟, 又可将烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系的混溶过程分别细分出7个和8个精细混溶阶段. 碳数影响烷烃-水的混溶进程, C₃H₈、C₆H₁₄、CH₄、C₈H₁₈与水混溶所需的温压条件依次增高; CO₂对烷烃和水的混溶起到桥梁作用, CO₂的存在显著降低烃-水的初始、动态和完全混溶所需温度. 成果对研究和认识深层-超深层高温高压体系中复杂地质流体混存状态有重要意义.

关键词 高温高压, 烷烃-水-CO₂, 地质流体混溶过程, 原位可视化热模拟, 分子动力学模拟

1 引言

含油气盆地深层-超深层油气资源丰富, 勘探程度低, 是油气勘探的重要接替领域(Dutton和Loucks, 2010; 贾承造和庞雄奇, 2015; 马永生等, 2020; Pang

等, 2020; 李阳等, 2020). 中国东部4km以深、西部6km以深的深层-超深层油气勘探已在多个大型含油气盆地取得重大突破(贾承造和庞雄奇, 2015; 李阳等, 2020; 操应长等, 2022a). 深层-超深层的典型特点是高温-高压, 中国在东部热盆埋深超过4km、西部冷盆埋

中文引用格式: 远光辉, 吴姝琪, 操应长, 靳子濠, 刘可禹, 王艳忠. 2023. 高温高压下烷烃-CO₂-水混溶过程与模式——基于显微可视化热模拟和分子动力学模拟. 中国科学: 地球科学, 53(7): 1637-1662, doi: 10.1360/SSTe-2022-0149

英文引用格式: Yuan G, Wu S, Cao Y, Jin Z, Liu K, Wang Y. 2023. Mixing processes and patterns of fluids in alkane-CO₂-water systems under high temperature and high pressure—Microscopic visual physical thermal simulations and molecular dynamics simulations. Science China Earth Sciences, 66(7): 1622-1646, <https://doi.org/10.1007/s11430-022-1047-4>

深超过6km的超深层油气储层中钻遇的地层最高温度已达到200℃, 地层流体压力普遍超过40MPa、超压发育时最高可超过130MPa(Pang等, 2020; 操应长等, 2022a). 在深层-超深层高温-高压条件下, 油气藏中复杂的地质流体性质突变, 表现出更强的活跃性、复杂性和未知性(李忠, 2016; Yuan等, 2019; 操应长等, 2022b), 但由于在地层深处或者在实验室高温-高压条件下很难直接原位可视化观察并检测复杂多相流体的相态变化和混溶程度, 目前对高温高压条件下烃-水-CO₂性质和行为的研究多通过热力学计算和分子动力学模拟来开展(Peng和Robinson, 1976; 段振豪等, 2000; Duan等, 2003; Bakker, 2012), 直接对深层-超深层高温-高压条件下复杂地质流体(烃-水-CO₂)混溶过程和混存状态的原位观测研究还相对较少(Balitsky等, 2011a, 2011b).

石英毛细管和金刚石压腔显微原位热模拟实验技术是进行高温高压下流体研究的重要技术, 其中高温高压石英毛细管反应腔(high temperature high pressure optical cell, HTHPOC)具有易于制作、样品消耗少、热传导性能好、透光效率高、耐高温、耐腐蚀等优点(Chou等, 2008; Wang等, 2011; 倪培等, 2011; 王小林等, 2017; Wan等, 2021). 目前利用显微实验开展相对低温低压→高温高压变化过程中单一成分流体和相对简单复合流体体系的相态特征变化以及相对低温条件下油-CO₂-水混溶性的研究有较多成果(Yang等, 2005; Chou等, 2008; 倪培等, 2011; Guo等, 2014; Ou等, 2015; 李宾飞等, 2016; Pruteanu等, 2017), 但对高温-高压条件下不同烃-水-CO₂复杂地质流体体系的研究仍有待加强. 尽管利用显微原位模拟实验研究地质流体在广义的尺度上已较为微观, 但其仍停留在现象表征或通过已有理论对显微现象进行推理分析. 分子动力学模拟是连接理论与实验、微观与宏观尺度的重要工具, 可以为流体体系微观演化过程和机理的探索提供分子或原子水平上的认识(段振豪等, 2000; Lu和Berkowitz, 2004; Headen和Boek, 2011; de Lara等, 2012). 目前, 国内外学者已利用分子动力学模拟对油气藏中典型的含有烃、水和CO₂的地质流体体系开展较多研究, 但主要关注了流体在宽温压范围的物理化学性质(Zhang和Duan, 2005; Zhang等, 2013; 张军等, 2015), 或研究某一较低温压条件下体系界面特征及其随时间的变化(Carpenter和Hehre, 1990; da Rocha等,

2001; Kunieda等, 2010; Zhao等, 2011; Li等, 2013), 而关于烃-水(-CO₂)等地质流体体系在基于实际深层-超深层埋藏条件的高温-高压范围内的微观混溶过程及机理研究仍较少, 也未与显微物理模拟实验相结合.

本文综合运用显微可视化热模拟实验和分子动力学模拟两种方法, 以含油气盆地深层-超深层油气藏中具代表性的流体CH₄、C₃H₈、C₆H₁₄、C₈H₁₈、水和CO₂为例, 探究了低温低压→高温高压全过程条件下不同组合“烷烃-水”和“烷烃-CO₂-水”体系中流体的相态变化和微观混溶过程、规律及混溶机理, 建立了低温低压→高温高压变化过程中复杂地质流体的混溶模式. 成果能为开展地质环境约束的高温高压地质流体-岩石相互作用模拟实验设计和相互作用机理分析提供科学信息, 也能为深层-超深层高温高压油气藏的勘探开发等提供指导.

2 研究对象及方法

2.1 显微可视化热模拟实验

2.1.1 实验材料与装置

深层-超深层油气藏中地质流体组分复杂, 其中烃类以天然气和凝析油气为主、液态烃也有发育(Zhu等, 2019; Pang等, 2020; 朱光有等, 2021; 彭平安和贾承造, 2021); 除了烃类组分, CO₂作为常见的天然气组分也普遍存在于油气藏中, 其含量一般低于5%, 但伴随埋深和温度增加, 深层-超深层油气藏中CO₂含量可达到5~10%(Smith和Ehrenberg, 1989; Seewald, 2003; 操应长等, 2022b), 而在具有深部CO₂来源时, 大量CO₂也可与油气共同聚集成藏(Liu等, 2017; 刘全有等, 2019; 陈红汉等, 2017); 同时孔隙水也普遍存在于油气储层中(赵力彬等, 2018; Yuan等, 2019; 操应长等, 2022b). 为了系统分析不同组合流体体系的混溶过程, 本实验选用高纯度气态烃甲烷(99.999%)和丙烷(99.9%)以及低分子液态烃正己烷(>99.5%)和正辛烷(>99.5%)作为代表性烷烃, 同时选用超纯水和高纯度CO₂(>99.8%)来开展系列混溶实验.

本实验采用如图1所示的原位显微毛细管热模拟实验系统开展了烷烃-水、烷烃-CO₂-水体系在25~425℃、5~105MPa条件下的显微可视化热模拟. 该装置是在调研前人实验设备的基础上(Chou等, 2008; Wang等, 2011; 王小林等, 2017; Xu和Chou, 2017;

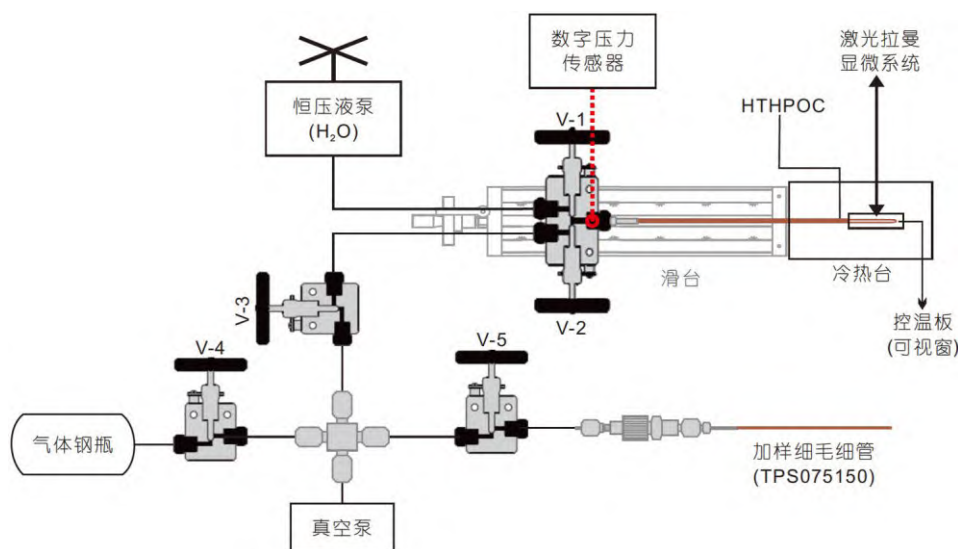


图1 可视化微米石英管热模拟实验装置示意图

Wang等, 2020), 升级改造的一套可用于实时直观观察并原位检测地质流体在高温高压下混溶过程的可视化热模拟实验装置, 主要由高温高压可视化微米石英管热模拟系统(Chou等, 2008; Wang等, 2011)、配套的显微镜、高分辨激光共聚焦显微拉曼光谱仪(LabRam HR Evolution)以及录像软件四大部分组成, 并配有真空泵与和气体钢瓶。其中, 石英管热模拟系统由高温高压石英毛细管反应腔(HTHPOC)、恒压液泵和冷热台(LinkamCAP-500, $-196\sim 500^{\circ}\text{C}$)组成, 前人研究表明, 该型号冷热台中部4cm的范围内温差小于 0.5°C , 温度分布均一(王小林等, 2017); 并通过设计加工将压力传感器($0\sim 1500\text{bar}$)的接口设置在HiP高压针阀(30~15HF4, 30000psi)与HTHPOC的连接处, 以直接测量毛细管内部流体压力。另外, 定制了可以将连接HTHPOC的高压针阀固定其上的手动精密微调手轮滑台(丝杆型号1204), 使实验过程中在冷热台可视窗的有限观测范围内能更便捷和精确地调整HTHPOC的观测视域, 更好地实现原位激光拉曼检测。

2.1.2 样品制备与实验过程

首先使用陶瓷刀截取约25cm长度的粗石英毛细管(TPS200794, 内径 $200\mu\text{m}$ 、外径 $794\mu\text{m}$), 用氢氧火焰枪将毛细管两端焊封, 并将一端表面棕色保护层烧掉, 露出约4cm的透明段便于实验观察和在线检测; 将毛细管另一端插入由3cm左右的高压不锈钢管及其配

套的锥形套筒组成的密封组件, 毛细管端头伸出锥形套筒一端约2mm, 并用AB胶密封固定, 再将此毛细管端头截断, 开口并预留1mm左右便于加样, 至此高温高压石英毛细管反应腔(HTHPOC)制成。然后另截取一根细石英毛细管(TPS075150, 内径 $75\mu\text{m}$ 、外径 $150\mu\text{m}$), 一端插入一次性注射器针头, 并超出针栓, 以防毛细管不慎被黏堵, 再用AB胶固定密封, 另一端不做处理, 用于向粗毛细管HTHPOC中加入液态样品, 为保证样品不受污染, 需制作多组该加样装置, 且每次加样前用酒精擦拭细毛细管。HTHPOC中气体样品的注入, 则需要另截取一根细石英毛细管, 将其中一端与上述粗石英毛细管HTHPOC的开口端进行相同的处理后通过螺丝、接头和高压阀等与气体钢瓶相连。

加样过程分三种: (1) “ $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ -水”样品HTHPOC。用连接了细毛细管的注射器吸取一定量的水, 先将装有水的注射器上的细毛细管插入粗毛细管的封闭底端, 边推压活塞柄边将细毛细管缓慢向外抽出, 直至水将粗毛细管装满; 打开气体钢瓶阀门用相应的气态样品对整个实验装置的管线进行洗气处理, 再将与气瓶相连接的细毛细管插入装有水的器皿中, 通过减压阀将冒泡速度控制在每秒1个泡左右, 以此来避免因出气速度过快导致粗毛细管中的水被全部排出, 之后将细毛细管插入粗毛细管中距离底端约5mm位置处, 缓慢抽出并排出粗毛细管中的水(底部留下约5mm); 细毛细管抽离后将该HTHPOC与置于滑台上的

高压针阀连接并抽真空后, 为了使HTHPOC中有足量的CH₄/C₃H₈样品, 利用系统管线将气体钢瓶中烷烃气体注入HTHPOC并使得压力达到约0.4MPa; 最后再利用恒压液泵向HTHPOC中加水并使得压力达到20MPa(室温烷烃近临界压力), 制备完成测量毛细管底部体系依次为约5mm长度H₂O和约5mm长度CH₄/C₃H₈, 剩余管内充满水溶液(图2a1、2a2). (2) C₆H₁₄/C₈H₁₈-水体系的“液-液”样品HTHPOC. 先用与上述相同的操作将粗毛细管装满水, 再利用同样的操作将细毛细管将液态烷烃注入粗毛细管最底端, 当细毛细管抽出至距离底端约5mm位置处时迅速抽离, 然后将该HTHPOC与置于滑台上的高压针阀连接, 用液氮冷冻封闭端液态烷烃的同时抽真空, 再用恒压液泵加水20MPa待用,

制备完成测量毛细管底部C₆H₁₄/C₈H₁₈烷烃长度约5mm, 剩余管内充满水溶液(图2a3、2a4). (3) “C₆H₁₄/C₈H₁₈-水-CO₂”样品HTHPOC. 先用同样的方法将粗毛细管装满水, 然后将装有液态烷烃的细毛细管插入粗毛细管中距离封闭底端约2mm位置处, 边推压活塞柄边将细毛细管缓慢向外抽出, 当细毛细管抽出至距离液态烷烃加压端一侧约4mm位置处时迅速抽离, 最后采用第一种加“气-液”样品的方法加入CO₂到HTHPOC中并使得压力达到约0.4MPa, 最后再利用恒压液泵向HTHPOC中加水并使得压力达到5MPa(不高于CO₂临界压力), 制备完成测量毛细管底部体系依次为约2mm长度H₂O、2mm长度C₆H₁₄/C₈H₁₈和10mm的CO₂, 剩余管内充满水溶液(图2b1、2b2). 至此样品制备完成,

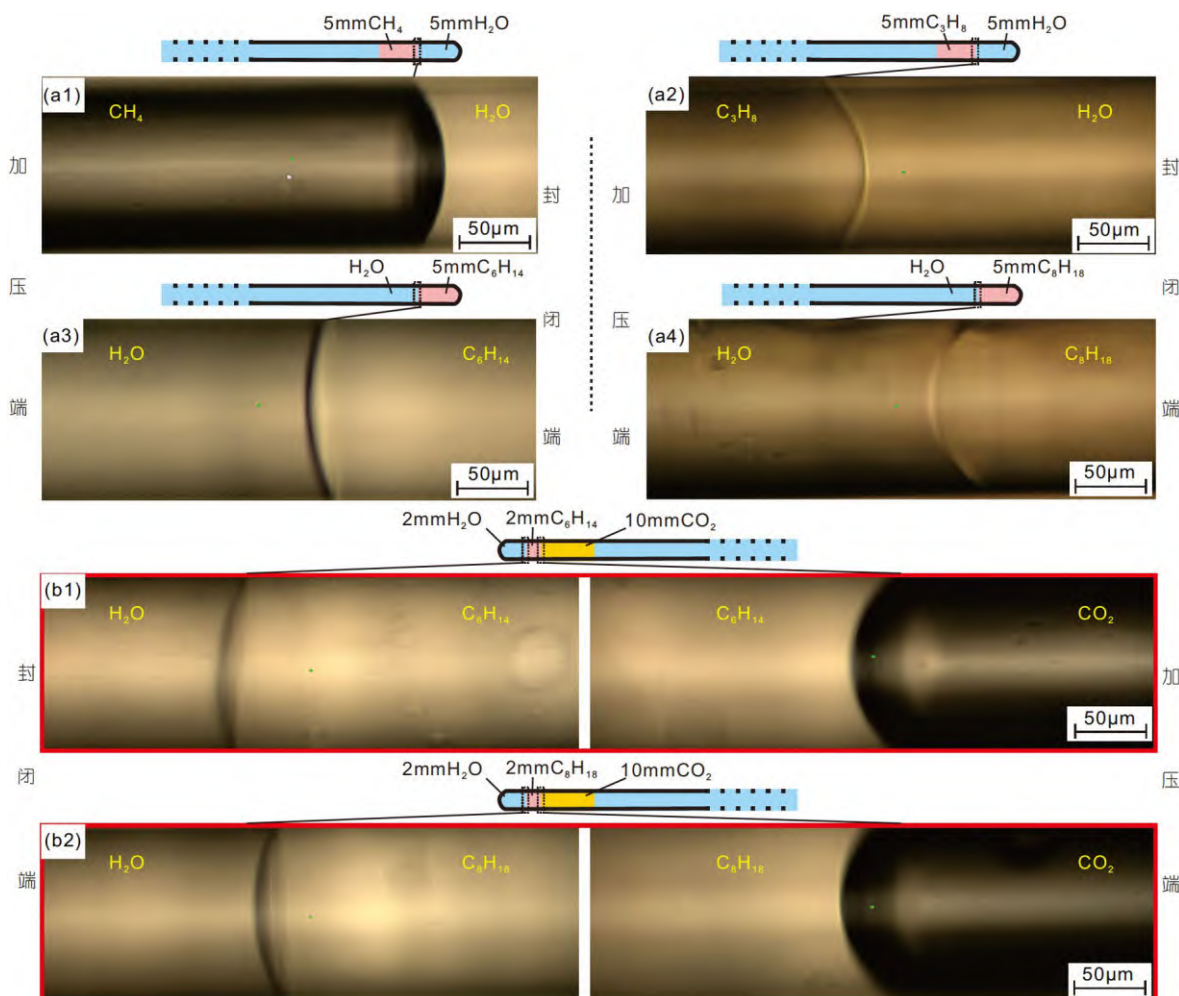


图2 毛细管实验各体系中流体分布特征和初始状态

(a1)~(a4) 烷烃-水体系, 温压条件为25°C/20MPa; (b1)~(b2) 烷烃-CO₂-水体系, 温压条件为25°C/5MPa

HTHPOC中CH₄/C₃H₈/C₆H₁₄/C₈H₁₈-水和C₆H₁₄/C₈H₁₈-CO₂-水体系的初始状态如图2所示,混合流体集中分布在毛细管底部1~1.5cm内,实验过程中始终分布在冷热台相对中部位置,一定程度上保证了毛细管底部流体体系温度的均一性。

将制备好的HTHPOC封闭端插入冷热台中,并使毛细管透明段置于控温板上方,用中部为细长型镂空的银片盖将毛细管固定,防止其抖动或上翘,影响显微镜与激光聚焦。随后利用冷热台和恒压液泵控制实验系统的温度和压力,温压组合根据“热盆”4~4.5°C/100m的地温梯度调整设置,尽可能接近于深层-超深层地质条件。实验过程中,在温度低于150°C时候,达到每个温度/压力组合条件后保持10~20min恒定,在温度高于150°C时候,达到每个重要的温度/压力组合条件后保持2~4h的恒定,以便混合流体的状态能够尽量稳定。在热模拟实验过程中,通过显微拉曼光谱仪采用532nm的绿光光源激发进行原位检测,获得相应的激光拉曼光谱图,对烷烃-水体系界面及界面附近定性分析,同时实时录制体系混存状态。

2.2 分子动力学模拟

2.2.1 模型构建

本文模拟计算工作采用Accelrys公司开发的Materials Studio(MS)软件包进行,运用同时适用于有机分子和无机共价键分子体系的COMPASS力场(Sun等, 1998; Yang等, 2010; Wang等, 2005; Zhong等, 2013),对模拟中的四种正构烷烃、水和CO₂的力场参数进行分配。

首先分别建立单组分体系分子模型并对其进行几何构型优化,随后分别构建各单组分体系分子模型的

盒子。四种正构烷烃为甲烷、丙烷、正己烷和正辛烷,与可视化热模拟实验相对应,烷烃、水和二氧化碳的分子个数、初始密度及单组分体系盒子尺寸的设置如表1所示,其中初始密度来自美国标准库(NIST)提供的实验数据值,盒子尺寸z方向的c值由a、b、分子个数和体系初始密度决定。最后通过简单的复制和平移构建四种烷烃-水和两种烷烃-CO₂-水的多组分体系盒子,盒子尺寸仅x方向的a值增大,且注意设置盒子内的单个分子不随盒子尺寸的增大而增大,具体数值设置依据为能确保其中的各个体系间不相互接触即可。

2.2.2 模拟细节与分析方法

多组分体系盒子初步构建完成后,首先采用Forcite模块中的Geometry optimization对盒子中的整个多组分体系进行几何优化,然后再采用该模块进行初步的Dynamics模拟计算以此构建每种多组分体系的初始结构模型。在模拟计算过程中,截断半径为1nm,模拟时间步长为1fs,每2000ps输出一帧作为体系轨迹文件,模拟体系均采用三维周期性边界条件以消除边界效应影响从而得到更为真实的模拟环境(严六明和朱素华, 2013)。在等温等压系综(NPT)下模拟20ps使烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系分别达到25°C/20MPa和25°C/5MPa的初始温压条件,构建多组分体系的初始结构模型,并分析得出该初始瞬时构型的单组分和多组分的相对浓度分布曲线(图3)。为了防止因周期性边界条件导致该盒子与相邻映射盒子中的粒子在相对界面处跨盒子运动,产生体系分子混溶状态失真的现象,将两种体系模型分别设置为“水-烷烃-水”的对称结构和“水-CO₂-烷烃-水”半对称结构。

在初始结构模型基础上,再以初始温压条件采用

表1 单组分体系分子模型组成^{a)}

分子类型	分子个数	初始密度(g cm ⁻³)	单组分体系盒子尺寸(Å)		
			a(x)	b(y)	c(z)
甲烷(CH ₄)	220	0.000648	30	30	9082.297
丙烷(C ₃ H ₈)	200	0.00181	30	30	8990.150
正己烷(C ₆ H ₁₄)	150	0.655	30	30	35.919
正辛烷(C ₈ H ₁₈)	120	0.698	30	30	35.824
水(H ₂ O)	1200	0.997	30	30	39.886
二氧化碳(CO ₂)	600	0.00178	30	30	24.396

a) T=25°C, P=0.1MPa

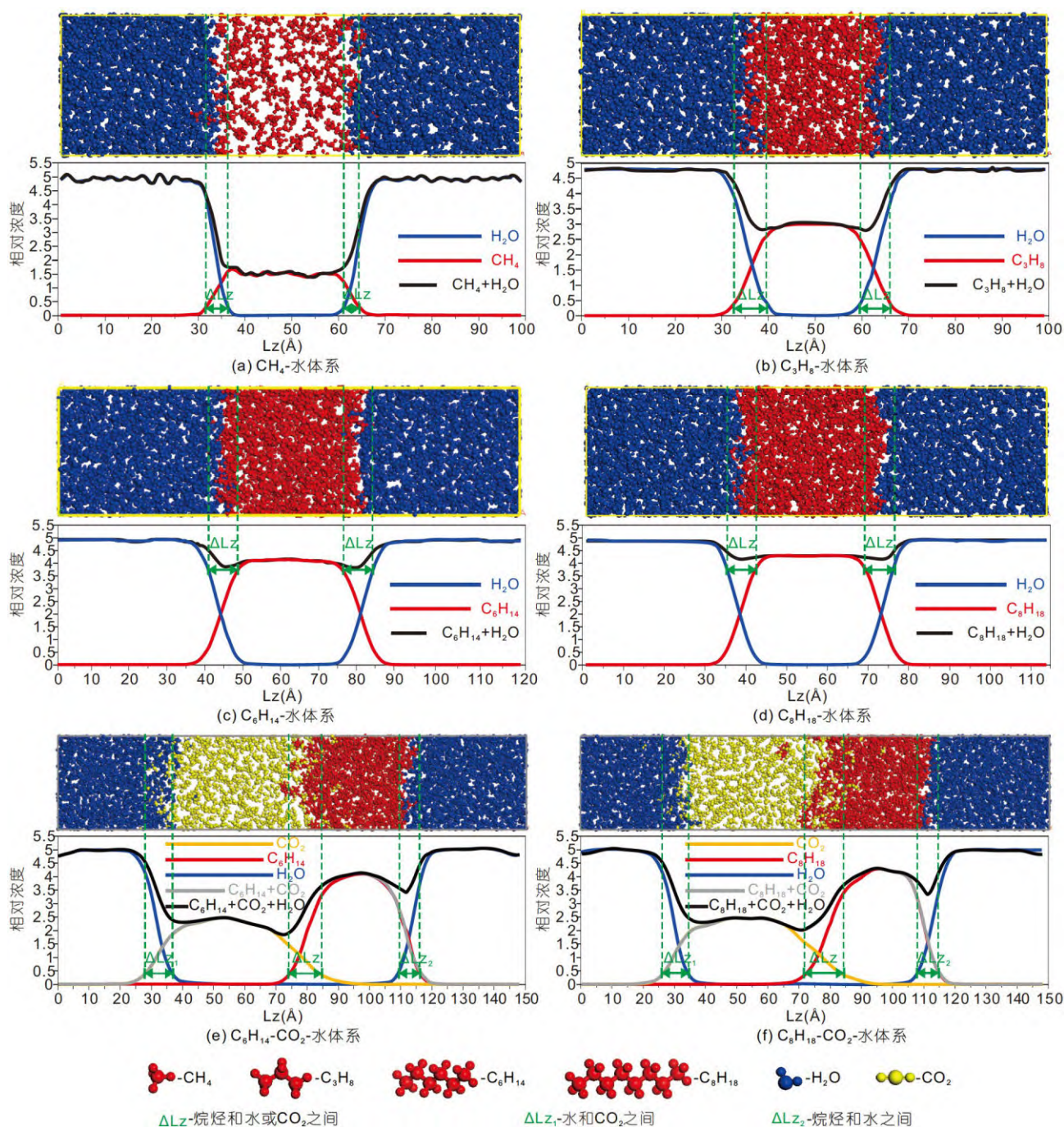


图3 各体系初始构型图和相对浓度分布

(a)~(d) 烷烃-水体系25℃/20MPa, NPT20ps; (e)~(f) 烷烃-CO₂-水体系25℃/5MPa, NPT20ps

NVT系综(恒定原子数、温度和体积)进行200~800ps的分子动力学模拟, 且每隔20000步(20ps)保存一次体系瞬时轨迹用于记录体系演化信息。按照此模拟方式, 即先采用NPT系综模拟20ps, 再采用NVT系综模拟

200~800ps(NPT20ps-NVT200~800ps), 对可视化热模拟实验中相对应的每组温压条件依次进行分子动力学模拟, 得到逐步升高的不同温压条件下烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系混存状态的瞬时构型, 并分析得出每一

瞬时构型的单组分及多组分相对浓度分布曲线。在相对浓度分布曲线上, 根据“10~90”原则(Yuet和Blankschtein, 2010; Zhao等, 2011), 即 x 轴方向上水总浓度的10%对应的烷烃界面位置和烷烃总浓度的10%对应的水界面位置间的距离为烷烃-水体系中的界面宽度, 沿 x 轴方向上水总浓度的10%对应的烷烃+CO₂界面位置与烷烃+CO₂两个峰值浓度的10%分别对应的水界面位置间的距离为烷烃-CO₂-水体系中的界面宽度, 确定各体系在不同温度和压力条件下的界面宽度见表2。

3 模拟结果

3.1 CH₄-水体系

CH₄-水体系在室温及20MPa时油水接触, 有明显的界面(图2a1), 但在水相中已经能检测到明显的CH₄

拉曼信号(图4b1); 在50°C/20MPa时, CH₄中开始出现水珠, 且水珠随着温度升高增多又逐渐聚集变大(图4a1); 当升温至170°C时, 界面附近水相中也出现了极微小的油珠(图4a2、4b1); 温压达到220°C/40MPa时, CH₄中的水珠开始逐渐汇聚成富水段, 随后随着温度和压力的逐渐升高, 富水段和富烃段在聚合和断开的交替变化中每段的体积变小、间距变短(图4a3~4a5); 当升温加压至360°C/90MPa时, 界面处开始出现活跃的油水交换现象(图4a6); 最终在408°C/100MPa条件下瞬间完全混溶(图4a7), 在混溶后的混合液相中能同时检测到显著的CH₄和水的拉曼信号(图4b2)。

在分子动力学模拟中, 温压为50°C/20MPa时, CH₄-水体系可划分为三部分, 纯水区域、界面区域和CH₄区域, 水与CH₄相之间存在明显界面, 仅在靠近界面的CH₄和水区域明显存在极少水分子和CH₄分子(图5a)。当升温至170°C, CH₄-水体系界面仍稳定存在, 但

表2 各体系在不同温压条件下的界面宽度^{a)}

CH ₄ -H ₂ O		C ₃ H ₈ -H ₂ O		C ₆ H ₁₄ -H ₂ O		C ₈ H ₁₈ -H ₂ O	
温压	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)	温压	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)	温压	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)	温压	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)
25°C/20MPa	3.75	25°C/20MPa	6.5	25°C/20MPa	7.25	25°C/20MPa	7.75
50°C/20MPa	4	100°C/20MPa	7	150°C/20MPa	8	150°C/20MPa	8.5
170°C/20MPa	7	200°C/30MPa	8.5	210°C/40MPa	8.5	260°C/70MPa	9.5
220°C/40MPa	12.75	275°C/80MPa	12.75	250°C/60MPa	9.5	300°C/80MPa	10.5
360°C/90MPa	75	300°C/80MPa	16.25	320°C/80MPa	12	375°C/95MPa	13.5
408°C/100MPa	∞100	350°C/85MPa	75	375°C/95MPa	17.75	400°C/100MPa	17.75
		360°C/90MPa	∞100	404°C/100MPa	36	423°C/105MPa	19.5
				450°C/110MPa	∞120	450°C/110MPa	30
						500°C/115MPa	∞130
C ₆ H ₁₄ -CO ₂ -H ₂ O				C ₈ H ₁₈ -CO ₂ -H ₂ O			
温压	ΔLz_1 (Å)	ΔLz_2 (Å)	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)	温压	ΔLz_1 (Å)	ΔLz_2 (Å)	$\overline{\Delta Lz}$ (Å)
25°C/5MPa	8.8	6.4	7.3	25°C/5MPa	8.4	6.2	7.3
25°C/8MPa	11.5	8	9.75	25°C/8MPa	11.2	7.4	9.3
25°C/20MPa	11.2	7.8	9.5	25°C/20MPa	11	7.4	9.2
150°C/20MPa	22.2	13.2	17.7	150°C/20MPa	23.2	10.4	16.8
210°C/40MPa	31.6	18.8	25.2	260°C/70MPa	39.3	31.2	35.25
250°C/60MPa	47.3	23.3	35.3	300°C/80MPa	46.8	43.2	45
320°C/80MPa	50.5	44	47.25	375°C/95MPa	∞155	∞155	
375°C/95MPa		∞158		400°C/100MPa	∞155	∞155	
404°C/100MPa		∞160		423°C/105MPa	∞158	∞158	
430°C/105MPa		∞160		450°C/110MPa	∞160	∞160	

a) $\overline{\Delta Lz}$, 平均界面宽度; ΔLz_1 , 左侧水与CO₂或烷烃+CO₂之间的界面宽度; ΔLz_2 , 右侧水与烷烃或烷烃+CO₂之间的界面宽度

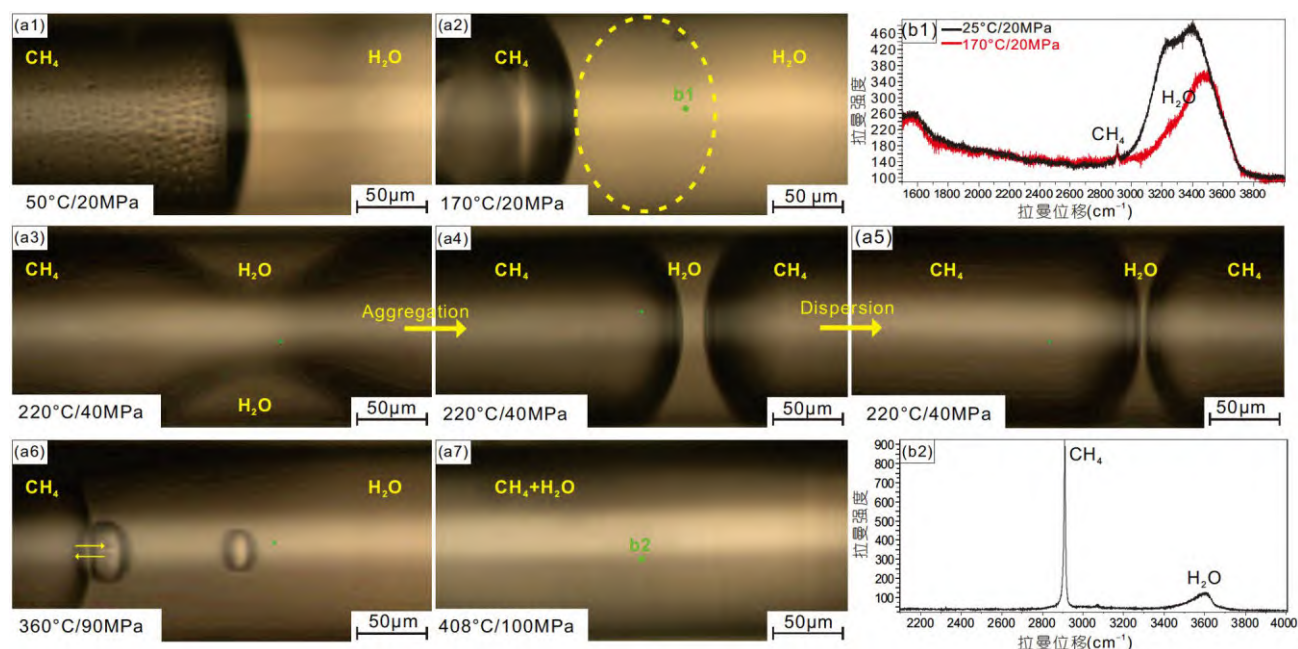


图4 熔融石英毛细管中实时观察的CH₄-H₂O体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

CH₄区域中的水分子明显增多, 纯水区域也混进一些CH₄(图5b)。当温压为220°C/40MPa时, CH₄区域中的水分子与纯水区域中的CH₄分别显著增多, 且同类分子呈现聚集趋势, 该现象可以与热模拟实验中该温压条件下油水分段混溶的现象相对应, 同时CH₄与水之间的界面变得模糊(图5c)。当温压为360°C/90MPa时, CH₄-水体系分子模拟瞬时构型中的界面基本消失(图5d), 但相对浓度分布曲线仍体现出界面的存在(图5f), 结合热模拟实验中该温压条件下两相界面处出现活跃的油水交换这一混溶现象分析, 该“矛盾”的出现是由于分子动力学模拟的空间尺度微小, 仅能反映界面附近的局部现象造成的。而当温压为408°C/100MPa时, CH₄-水体系分子模拟瞬时构型中的界面才真正消失, 表现为两种组分分子实现完全交叠, 且每种相同分子近乎均匀的分布在体系模拟盒子中(图5e), 相对应的单组分及双组分相对浓度分布曲线也均无明显起伏(图5g)。

3.2 C₃H₈-水体系

可视化热模拟实验中, C₃H₈在室温及20MPa的条件下已成为液态, 能观察到液态丙烷与水的明显界面(图2a2)。C₃H₈与水在温压为100°C/20MPa时开始相互混溶, 且油相中的水珠多于水相中的油珠(图6a1); 随

后随着温压增大至200°C/30MPa, 水相中的油珠变得变大且分散分布(图6a2), 在油珠位置处打激光拉曼可同时捕获到显著的C₃H₈与水的拉曼特征峰信号(图6b), 油中的水珠也连成片(图6a3); 当温压达到275°C/80MPa时两相瞬间完全混溶(图6a4), 随后持续出现两相分离又混溶的动态混溶现象(图6a5), 最终实现完全混溶。

在分子动力学模拟中, 温压为100°C/20MPa时, C₃H₈-水体系仍可被划分为三部分——纯水区域、界面区域和C₃H₈区域, 水与C₃H₈相之间存在明显界面, 界面区域一些水分子与C₃H₈分子相互交融(网络版附图S1a, <http://earthcn.scichina.com>)。当温压升高至200°C/30MPa时, C₃H₈区域中的水分子明显增多, 同时也有更多的C₃H₈突破界面溶入纯水区域(附图S1b)。当升温增压至275°C/80MPa时, 虽然C₃H₈区域中的水分子与纯水区域中的C₃H₈均显著增多, 且相同分子呈现聚集趋势, 但体系界面仍明显存在(附图S1c), 整个体系混存状态与其在热模拟实验中275°C/80MPa条件下两相瞬间完全混溶的现象不同; 当模拟进行800ps时, 界面才稍不清晰, 此时较多水分子冲入C₃H₈区域并发生明显聚集, 也有更多的C₃H₈混入纯水区域(附图S1d), 其相对浓度分布曲线也体现出界面的存在(附图S1h), 这种结果差异可能是与分子动力学模拟时间比

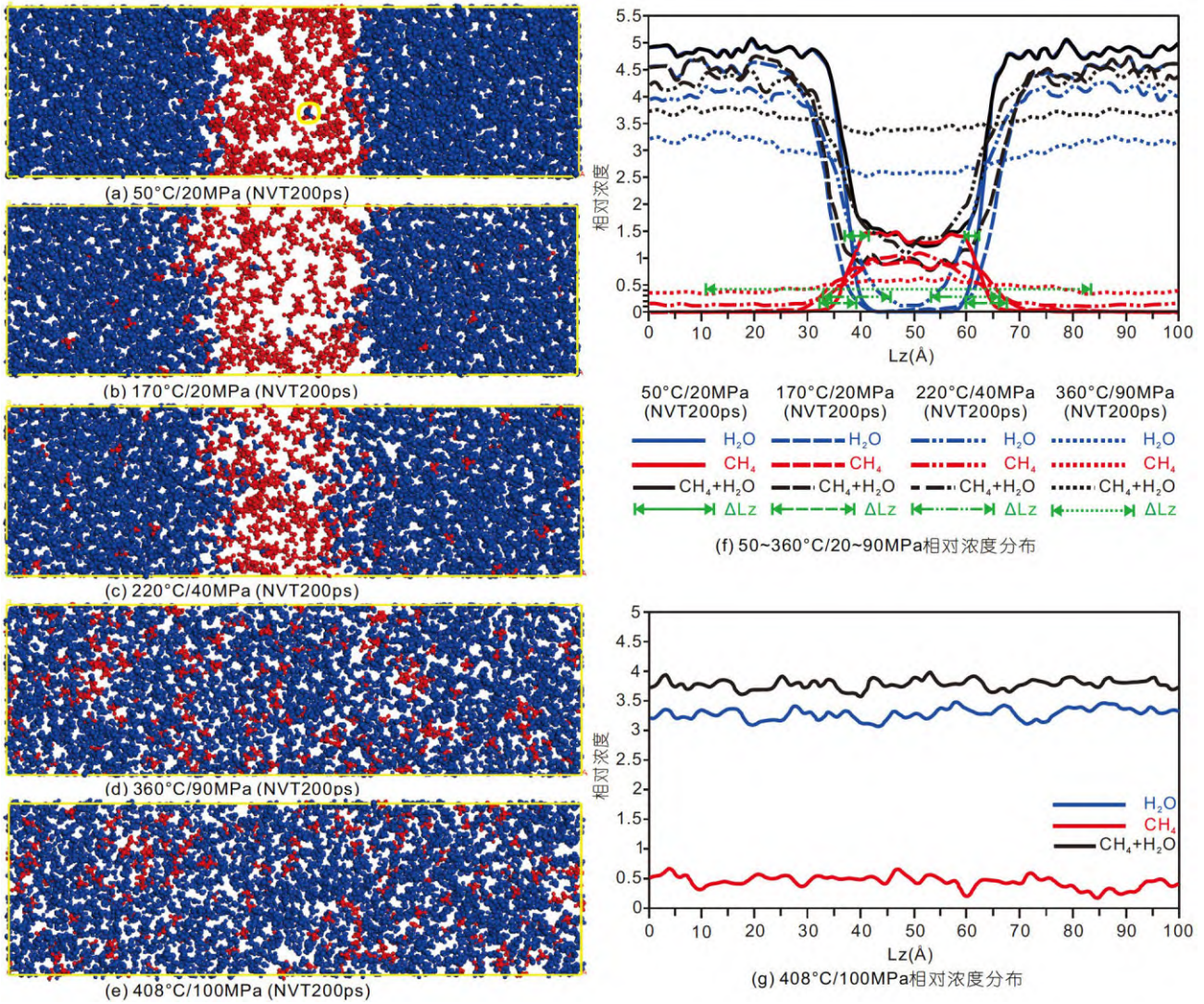


图5 CH₄-H₂O体系分子动力学模拟瞬时构型和相对浓度分布

物理模拟短很多有关. 随后, 对体系继续逐步升温增压进行分子动力学模拟, 随温压升高两类分子交叠分布的程度逐渐增强(附图S1e、S1f), 通过记录瞬时构型与分析相对浓度分布发现, 温压条件直至360°C/95MPa时C₃H₈-水体系才达到完全混溶的状态(附图S1g、S1i).

3.3 C₆H₁₄-水体系

C₆H₁₄-水体系在初始温压条件为25°C/20MPa的基础上(图2a3), 升温至150°C, 此时水相中开始出现极少肉眼可见的微小油珠(图7a1); 当温压升到200°C/30MPa时, 能在油水界面附近的水相中看到一明显的

油珠(图7a2), 在该油珠位置处b1点打拉曼, 其拉曼光谱显示同时具有正己烷和水的拉曼特征峰(图7b1), 且水明显比正己烷的特征峰相对强度要大; 当温压为210°C/40MPa时, 油相的毛细管中部出现明显的瘤状物(图7a3), 经原位激光拉曼测试显示出一个约3630.68cm⁻¹的拉曼特征峰(图7b2), 该峰在拉曼位移为3000~3800cm⁻¹范围内的水的伸缩振动拉曼光谱波带处(Pironon等, 2003; 陈勇等, 2007), 但与水典型的拉曼光谱特征峰不同, 而与Xu等在高温石英管丙烷裂解实验中发现的由加热形成的石英管结构中的H₂O或OH所产生的拉曼特征峰相似(Xu和Chou, 2017), 说明在该温压条件下水确实也混入了油相中, 但量较少, 又可能

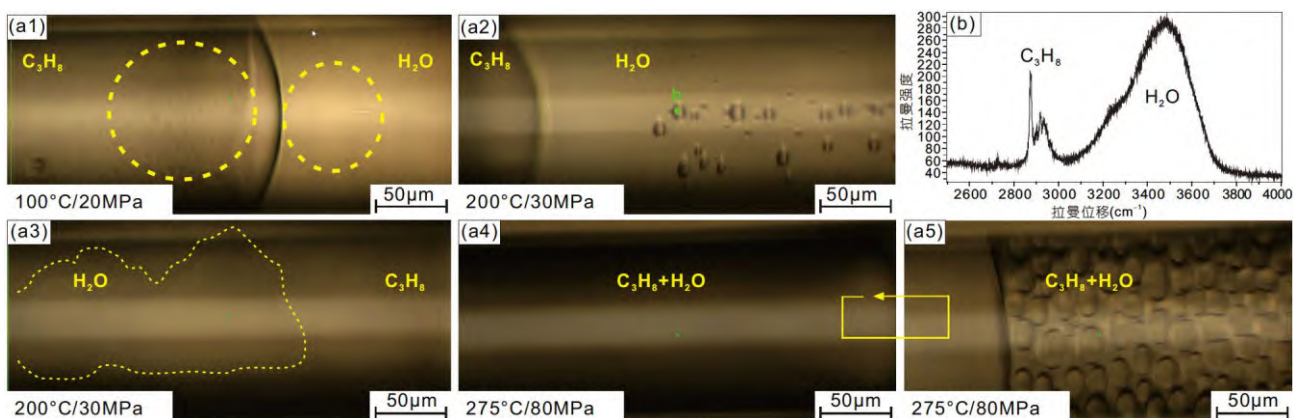


图 6 熔融石英毛细管中实时观察的C₃H₈-H₂O体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

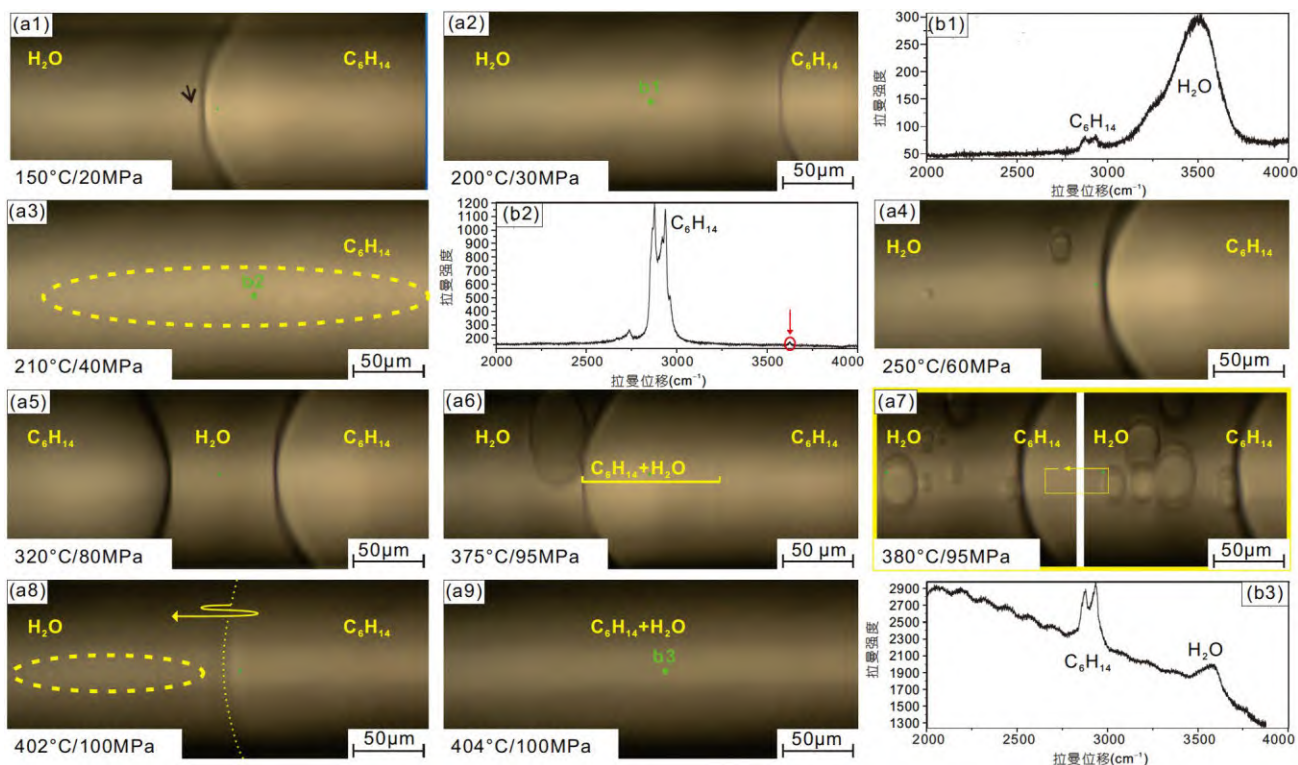


图 7 熔融石英毛细管中实时观察的C₆H₁₄-H₂O体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

由于温压较高而发生了水分子渗入石英毛细管壁的情况。随后随着温压升高至250°C/60MPa, 水相中的油珠逐渐变大(图7a4); 升温增压至320°C/80MPa时, 水开始在油相中聚集成段(图7a5); 当温压达到375°C/95MPa时体系开始在油水界面处出现局部混溶现象, 同时伴随着水相中油珠的持续变大(图7a6); 当继续升温至380°C/95MPa时, 体系界面存在明显的物质交换, 表现

为界面附近一定范围内水相中明显出现较多的油珠, 且油珠在不断快速的聚散中逐渐变大(图7a7); 当温压达到402°C/100MPa时, 界面开始变模糊且快速左右偏移(图7a8); 最终在温压达到404°C/100MPa的瞬间, 体系界面完全消失(图7a9), 油水两相完全混溶, 此时, 虽然高温高压导致了拉曼光谱基线的严重漂移, 在混溶后的混合液相中仍能同时检测到明显的C₆H₁₄和水的

拉曼特征峰信号(图7b3)。

在分子动力学模拟中, C₆H₁₄-水体系在150°C/20MPa温压条件下仍可被划分为三部分——纯水区域、界面区域和C₆H₁₄区域, 水与C₆H₁₄相之间存在明显界面, 但界面局部位置处的C₆H₁₄与水分子间有轻微

的交融, 且开始出现突破界面进入纯水区域的趋势(图8a), 说明二者在该条件下整体不相溶, 但截面处部分C₆H₁₄分子已经开始向纯水区域混溶。当温压为210°C/40MPa时, 界面附近局部C₆H₁₄区域中的水分子明显增多, 且有一个水分子已进入C₆H₁₄区域内部(图8b), 说明

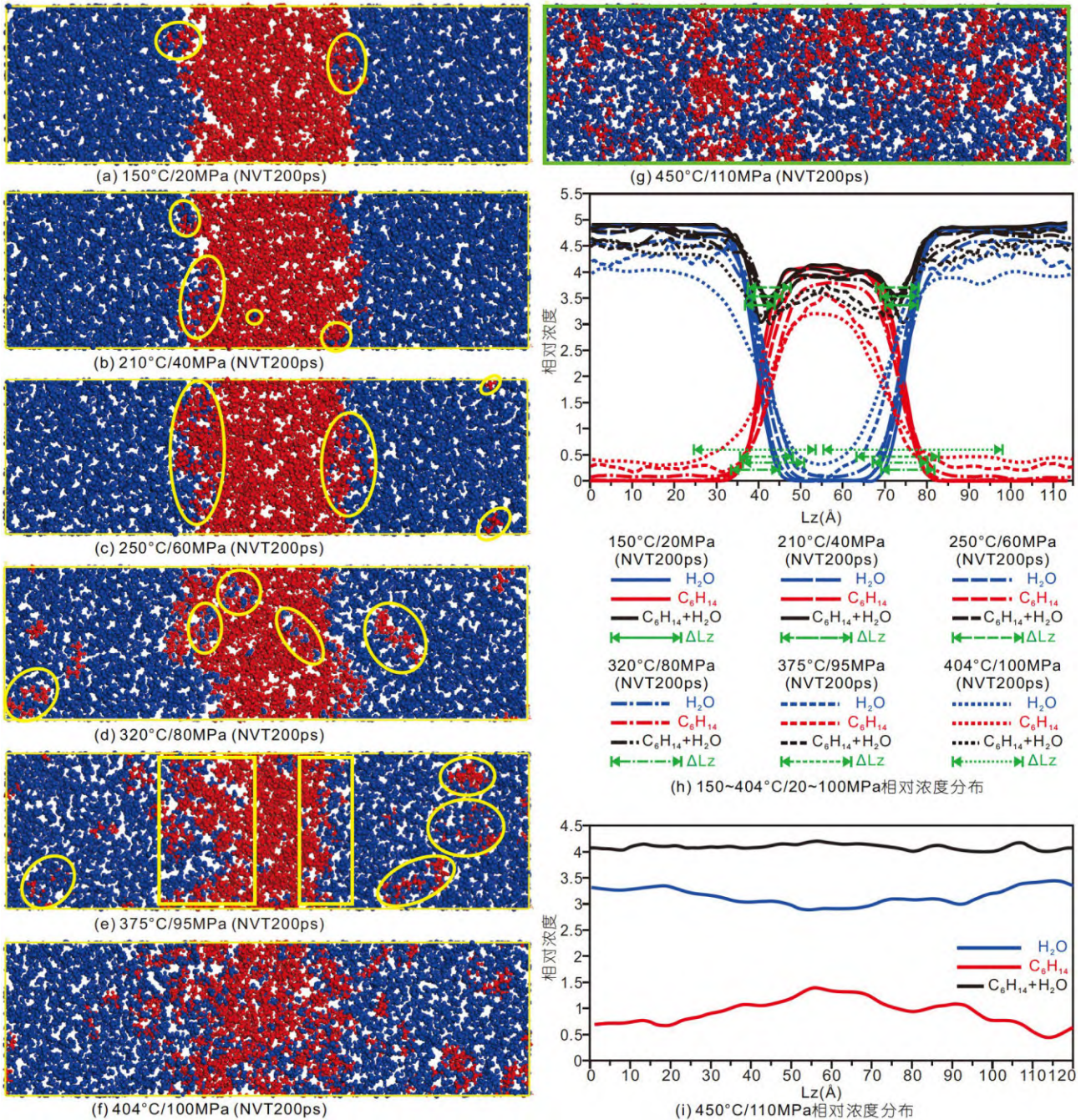


图 8 C₆H₁₄-H₂O体系分子动力学模拟瞬时构型和相对浓度分布

C₆H₁₄和水开始相互部分混溶, 与该阶段热模拟实验中的两相混溶特征相似。随着温压达到250℃/60MPa, C₆H₁₄明显进入纯水区域中, 且体系界面处两种分子的交互更为剧烈, 界面开始出现模糊的趋势(图8c)。当升温增压至320℃/80MPa时, 两种分子均在对方区域中显著增多, 且相同分子在对方区域中呈现聚集趋势, 此时界面更为模糊(图8d), 该现象与热模拟实验中在相同的温压条件下油相中出现了一段水段相对应。继续升温增压至375℃/95MPa, 体系界面区域一定宽度范围的C₆H₁₄与水分子相互交叉叠加分布的程度加强; 同时, 进入纯水区域的C₆H₁₄明显增多且更多的聚集在一起, 这与热模拟实验中此温压条件下开始出现的局部混溶现象及水相中的油珠变大这一特征相对应(图8e)。当继续升高温度至404℃/100MPa时, 两种分子相互混溶段对应的界面宽度范围增大(图8h), 即水分子与C₆H₁₄更多的分布与聚集在C₆H₁₄区域和纯水区域中, 此时体系界面区域虽然还存在但已十分模糊(图8f)。随后对体系继续升温增压, 通过瞬时构型与相对浓度分布得到, C₆H₁₄-水体系中相同分子基本达到无序且近乎均匀的分布在模拟盒子中的状态需要体系升温增压至450℃/110MPa(图8g、8i)。

3.4 C₈H₁₈-水体系

C₈H₁₈-水体系在初始温压条件为25℃/20MPa的基

础上(图2a4), 升温至150℃时, 水相中开始出现极少肉眼可见的微小油珠(图9a1); 当温压为260℃/70MPa时, 油水两相开始相互部分混溶(图9a2); 当温压升高至300℃/80MPa时, 水相中的油珠明显逐渐汇聚变大, 且在界面附近油相中的水珠也明显在剧烈跳动(图9a3), 在油珠位置处打拉曼可同时捕获到C₈H₁₈与水的拉曼峰信号(图9b1); 当升温增压至375℃/95MPa时, 界面处以“冒泡”的形式反映了活跃的油水两相交换现象(图9a4); 当温压为400℃/100MPa时, 油相中聚集了一段水段(图9a5); 继续升温至410℃/100MPa时, 水相及水段中的油珠与油相中的水珠均更加剧烈地不断聚散(图9a6), 反映油水互溶这一过程的频率变快; 最终在温压达到423℃/105MPa时油水两相瞬间完全混溶(图9a7), 在混溶后的混合液相中能同时检测到C₈H₁₈和水的拉曼峰信号(图9b2)。

在分子动力学模拟中, 温压为150℃/20MPa时, 该体系仍可被划分为明显的三部分——纯水区域、界面区域和C₈H₁₈区域, 水与C₈H₁₈相之间存在明显界面, C₈H₁₈区域中仅有一个水分子进入, 说明二者在该条件下整体不相溶(附图S2a)。当温压为260℃/70MPa时, C₈H₁₈区域中水分子明显增多, C₈H₁₈也开始有突破界面进入纯水区域的趋势, 且界面区域的C₈H₁₈和水分子交融更为剧烈, 即界面局部位置处开始出现两者明显相互交叉叠加分布的现象(附图S2b), 说明C₈H₁₈和水

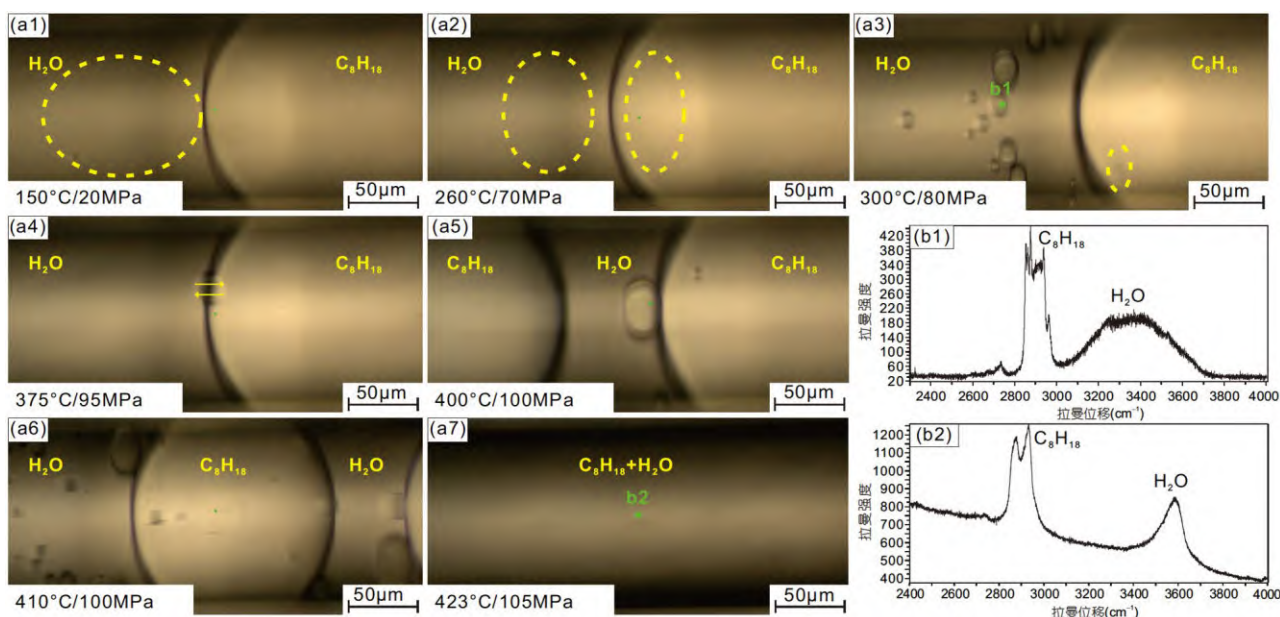


图9 熔融石英毛细管中实时观察的C₈H₁₈-H₂O体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

开始相互混溶. 当升温增压至300°C/80MPa时, C_8H_{18} 明显已经突破界面进入纯水区域, 同时界面区域两者相互交叉叠加分布的程度加剧(附图S2c). 当温压升高至375°C/95MPa时, C_8H_{18} 区域中的水分子与纯水区域中的 C_8H_{18} 均增多, 界面区域两种分子的交替趋势更加明显, 范围也更广(附图S2d), 这与相同温压下热模拟实验中两相界面处以“冒泡”的形式反映了活跃的油水两相交换现象相对应. 继续升温增压至400°C/100MPa时, 纯水区域中的 C_8H_{18} 和 C_8H_{18} 区域中的水分子均明显增多且呈现聚集的趋势(附图S2e), 该现象与热模拟实验中在相同温压下油相中出现了一段水段相对应. 当温压达到423°C/105MPa时, 水分子与 C_8H_{18} 更多的分布与聚集在 C_8H_{18} 区域和纯水区域中, 但体系的界面区域仍明显存在(附图S2f), 其相对应的界面宽度明显增大(附图S2i), 整个体系此时的混存状态与其在热模拟实验中该条件下两相完全混溶的特征不同. 随后继续逐步升温增压, 通过对瞬时构型图与相对浓度分布曲线进行分析发现, 温压直至500°C/110MPa时, C_8H_{18} 与水分子才基本达到相同分子无序且近乎均匀的分布在模拟盒子中, 不同分子间界面完全消失(附图S2h、S2j).

3.5 C_6H_{14} - CO_2 -水体系

将该体系在初始条件25°C/5MPa的基础上(图2a5), 增压至8MPa超过 CO_2 的临界压力7.39MPa时, C_6H_{14} 与 CO_2 两相间界面处开始剧烈活动, 主要表现为在界面附近的 C_6H_{14} 中呈现动态循环的絮状条纹(图10a1), 随后快速互溶为 $C_6H_{14}+CO_2$ 均一混溶相(图10a2); 继续增压至25°C/20MPa时, 混溶相与水相间界面附近的水中出现较多极微小但肉眼可见和一个较大的油气珠(图10a3), 该较大油气珠能同时被检测到水、 CO_2 以及 C_6H_{14} 的拉曼特征峰(图10b1), 其中 CO_2 和 C_6H_{14} 峰强度极其微弱, CO_2 峰受基线严重漂移影响较大, 而 C_6H_{14} 峰强度极其微弱则更可能说明仅有极少量 C_6H_{14} 依附 CO_2 混入水中; 当升温至50°C/20MPa时, 水中较大范围内出现较大数量显著的油气泡, 微小的油气泡在界面处剧烈活动, $C_6H_{14}+CO_2$ 混溶相中靠近界面位置处也明显出现水珠(图10a4); 温度继续升高至100°C/20MPa时, 混溶相中在界面附近一定范围内的水珠逐渐聚集变大(图10a5); 继续升温至150°C/20MPa时, 混溶相中界面附近的水珠逐渐连成片(图10a6); 当加压至150°C/30MPa时, 水相中在界面附近较大范围内出现了连成

串的微小油气泡, 且直至毛细管封闭端顶部处的整段水相中也都存在大大小小的油气泡, 而从混溶相中界面附近开始向右较长的一段距离内则可以观察到流体在流动(图10a7); 当温压为280°C/80MPa时, 界面处各相明显更加活跃, 界面附近水中的油气泡在不断聚散变化中明显变大, 还可以观察到变大的油气泡会因界面张力的差异从界面附近弹出进入水相的更中部, 同时图像显示两相间颜色或明暗的差异也明显变小, 即两相间界面逐渐模糊(图10a8), 从侧面说明 $C_6H_{14}+CO_2$ 相与水相间的混溶程度增强; 继续升温至300°C/80MPa时, 界面较快速向左移动, 仅在封闭端顶部剩余一小段水, 即 $C_6H_{14}+CO_2$ 相在与水相互溶过程中, 将封闭端的水“挤出”, 并使得水相在 $C_6H_{14}+CO_2$ 相中成段聚集(图10a9), 此时 $C_6H_{14}+CO_2$ 相与水相开始分段混溶; 随后在此条件下 $C_6H_{14}+CO_2$ 相中的水段快速变短消失, 实现三相间的完全混溶(图10a10), 在混溶后的混合液相中能同时检测到 CO_2 、 C_6H_{14} 和水的拉曼峰信号(图10b2).

在分子动力学模拟中, 温度保持在25°C压力调整为8MPa时, C_6H_{14} - CO_2 -水体系仍可被划分为七部分——两侧2个纯水区域、 CO_2 区域、 C_6H_{14} 区域及两两相间3个界面区域, 但由于有大量 CO_2 混入 C_6H_{14} 区域中, 且 C_6H_{14} 区域也在该条件下的体系平衡过程中有一定的扩大, 不少 C_6H_{14} 进入 CO_2 区域中, 导致体系中部 CO_2 与 C_6H_{14} 之间的混存界面区域变宽许多, 区域划分远不如25°C/5MPa条件下的明显(图11a); 同时两侧水分别与 CO_2 、 C_6H_{14} 相之间存在明显界面, 有少量 CO_2 进入两侧纯水区域中, 且进入与 CO_2 直接接触的左侧水中的 CO_2 分子数量明显多于进入与 C_6H_{14} 直接接触的右侧水中的, CO_2 在右侧水与 C_6H_{14} 间的界面处有明显的聚集, 左侧极个别水分子进入到相邻的 CO_2 区域中, 而右侧水分子仅有进入 C_6H_{14} 区域的趋势(图11a). 温度不变, 增压至20MPa时, 体系的混存状态变化不大, 只是两侧水与 CO_2 、 C_6H_{14} 相之间的界面宽度以及 CO_2 与 C_6H_{14} 间的界面宽度均略有增大, 各相混溶程度均较上一条件下的增强(图11b).

随着升温至150°C, CO_2 全面混入 C_6H_{14} 区域中, C_6H_{14} 也大量混入 CO_2 区域中, 两者混溶程度明显增大; 同时两侧水中的 CO_2 均增多, 与左侧水相邻的 CO_2 中的水分子明显增多, 并与同样混入其中的 C_6H_{14} 互溶, 而与局部 $CO_2+C_6H_{14}$ 混溶相相邻的右侧水则表现为在界

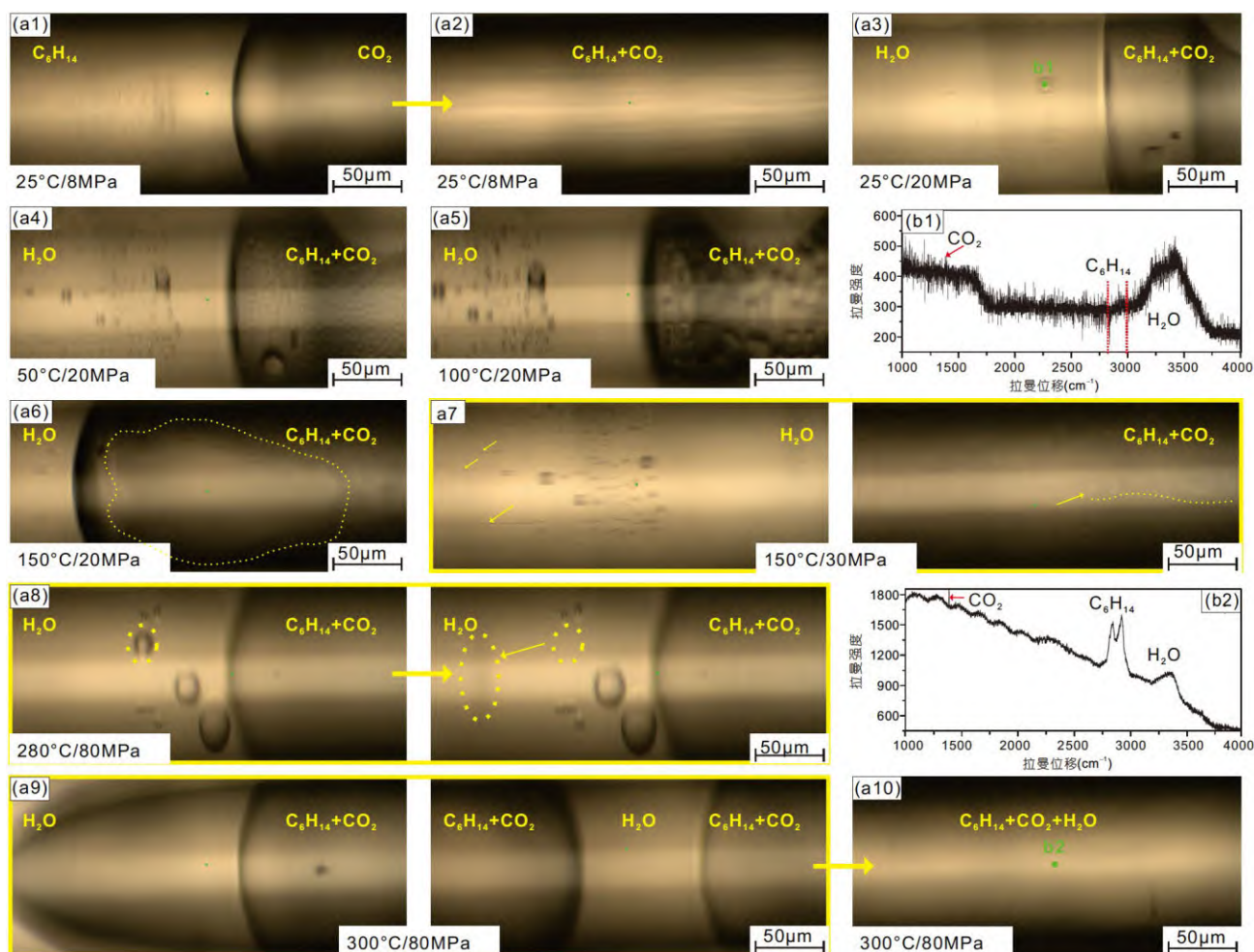


图 10 熔融石英毛细管中实时观察的C₆H₁₄-CO₂-H₂O体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

面区域混溶程度有所增大, 有极个别水分子进入相邻的CO₂+C₆H₁₄混溶相(图11c)。当温压升高至210°C/40MPa时, 两侧水中的CO₂均明显增多, 也有更多的水分子进入中间区域, 极个别C₆H₁₄分子突破边界进入两侧水中, 而CO₂与C₆H₁₄更是近乎完全混溶(图11d), 但从两者的相对浓度分布曲线来看, CO₂和C₆H₁₄此时还未完全混溶(图11j)。升温增压至250°C/60MPa时, 结合相对浓度分布曲线判断, 体系中的CO₂与C₆H₁₄才真正实现完全混溶(图11j), 同时两侧水中的CO₂也明显增多, 两侧可视为H₂O+CO₂混溶相, 进入该混溶相中的C₆H₁₄分子也略有增加, 尤其是左侧的; 而两侧的水分子也明显向中部CO₂+C₆H₁₄相混溶, 且水分子间有聚集趋势, 可视为开始进入分段混溶阶段(图11e)。当温压达到320°C/80MPa时, 进入H₂O+CO₂相的C₆H₁₄继

续增多, 进入CO₂+C₆H₁₄相的水分子也明显增多, 但两种混溶相间的界面仍存在(图11f)。随着温压的持续增大, CO₂+C₆H₁₄混溶相不断向两侧扩散, 同时来自两侧的水分子也越来越多的混入其中, 两种混溶相之间的界面逐渐模糊(图11g、11h)。最终当温压升高至430°C/105MPa时, 结合相对应的单组分及多组分相对浓度分布曲线均无明显起伏判断, C₆H₁₄-CO₂-水体系的各界面才真正消失, 整个三相体系实现完全混溶(图11i、11k)。

3.6 C₈H₁₈-CO₂-水体系

将该体系在初始条件25°C/5MPa的基础上(图2a6), 增加压力至8MPa时, C₈H₁₈与CO₂两相间界面附近开始剧烈活动(图12a1), 快速互溶为C₈H₁₈+CO₂均一混溶相

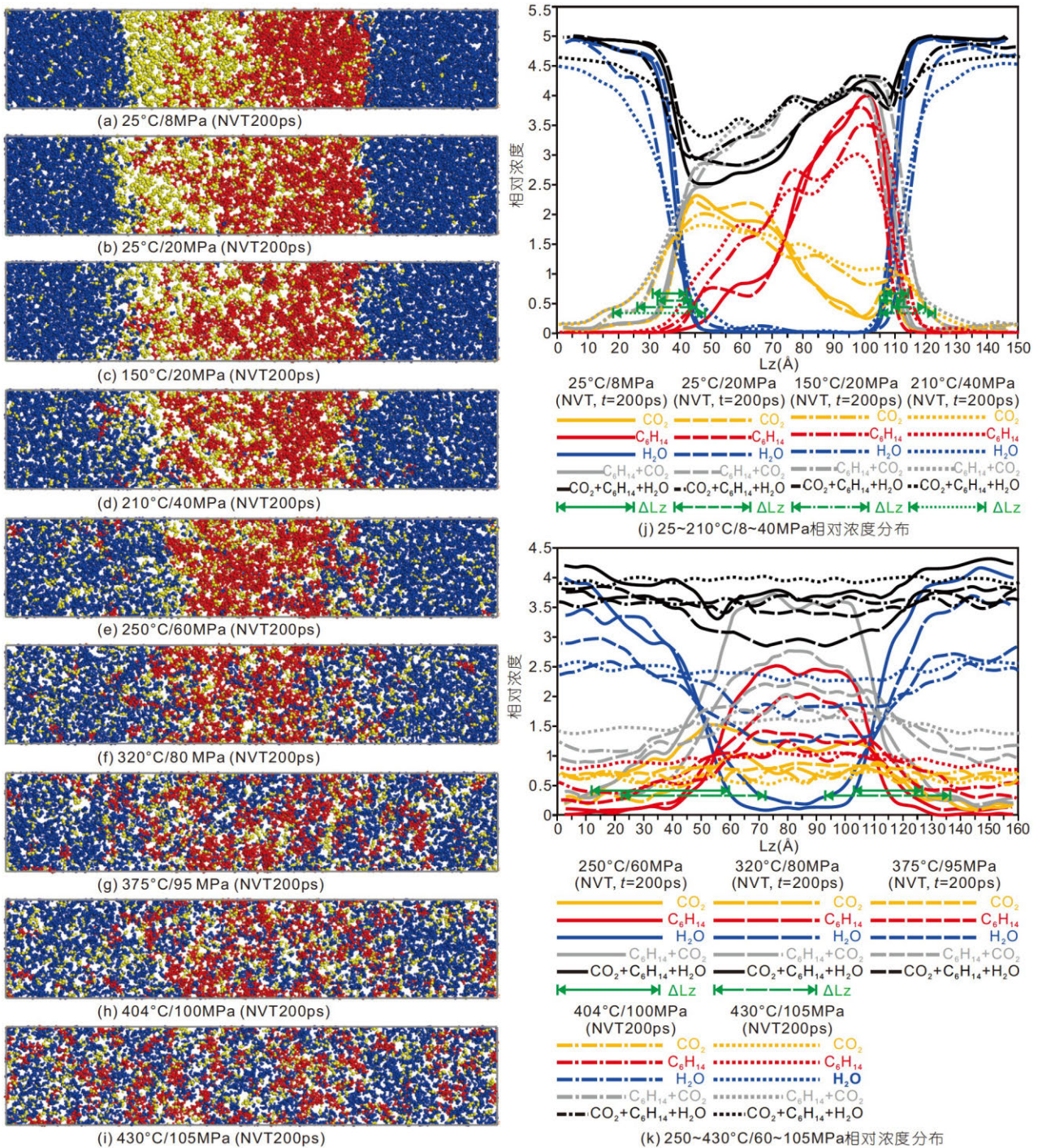


图 11 C_6H_{14} - CO_2 - H_2O 体系分子动力学模拟瞬时构型和相对浓度分布

(图12a2), 但在封闭端界面右侧和加压端界面左侧分别取点打拉曼发现能同时检测到 CO_2 与 C_8H_{18} 的拉曼特征峰, 而前者的 C_8H_{18} 拉曼峰相对强度明显大于后者(图12b1、12b2), 说明此时混溶相并不均匀; 继续增压

至25°C/20MPa时, 油气两相界面初始位置处的波动向两侧扩展, 混溶相段逐渐稳定, 界面附近的水中出现微小但肉眼可见的油气珠(图12a3), 此时在界面左侧水相中能同时检测到水、 CO_2 以及 C_8H_{18} 的拉曼特征

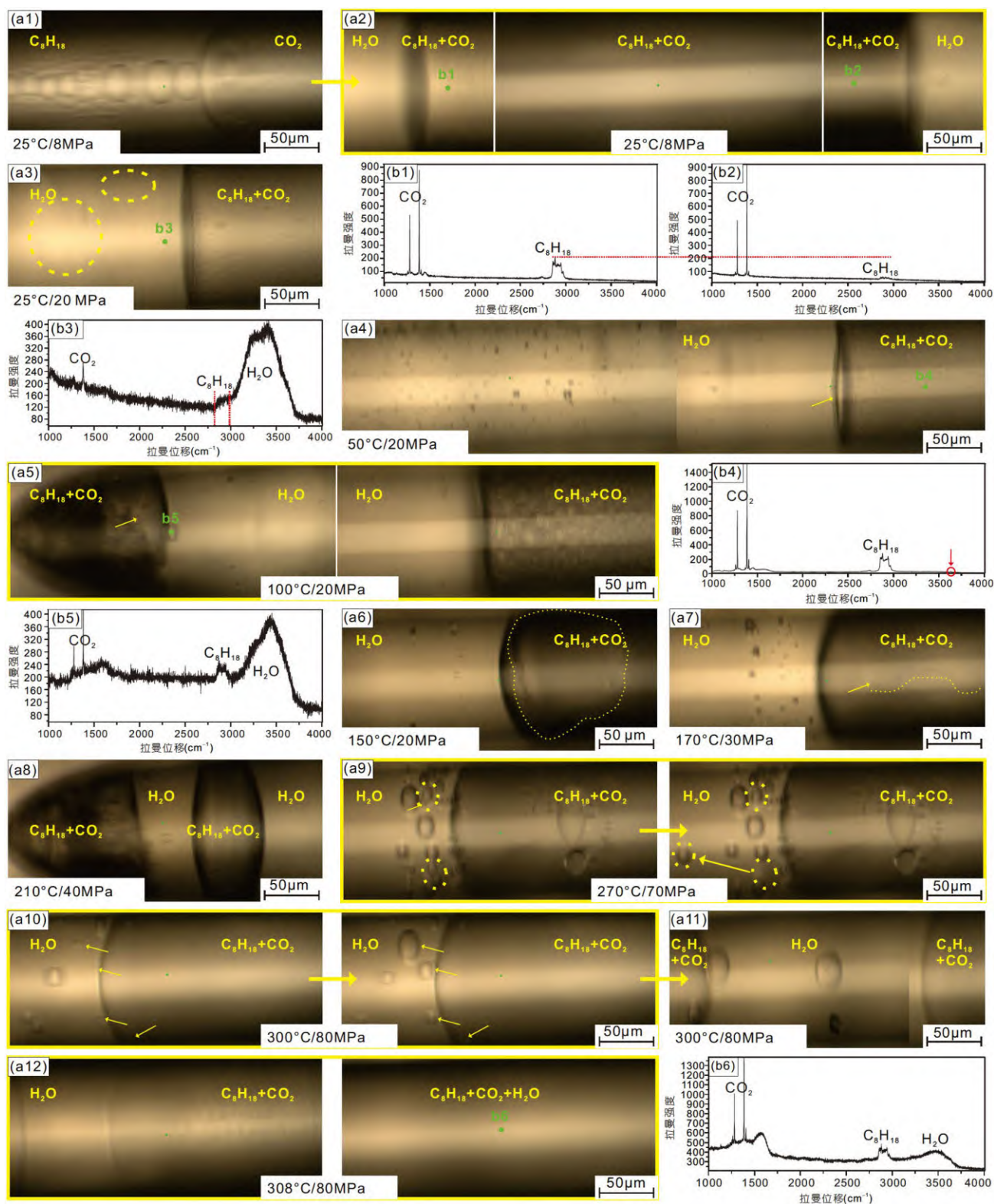


图 12 熔融石英毛细管中实时观察的 C_8H_{18} - CO_2 - H_2O 体系混溶特征及拉曼光谱原位检测

峰(图12b3), 其中 C_8H_{18} 峰强度极其微弱, 说明此时有不少 CO_2 混入水中, 仅有极少量 C_8H_{18} 依附 CO_2 混入水中; 当升温至 $50^\circ C/20MPa$ 时, 水中较大范围内出现较大量显著的油气泡, 微小的油气泡在界面处剧烈活动, $C_8H_{18}+CO_2$ 混溶相中靠近界面位置处也出现疑似水珠的珠状物(图12a4), 在该处获得的拉曼光谱上除了有 CO_2 与 C_8H_{18} 的拉曼特征峰, 还在约 $3630.68cm^{-1}$ 的拉曼位移处出现了一个表示加热过程中形成的石英管结构中的 H_2O 或 OH 所产生的拉曼特征峰(图12b4), 说明目前 CO_2 与 C_8H_{18} 混入水相的程度比水混入混溶相的大得多, $C_8H_{18}+CO_2$ 相与水相之间开始相互混溶. 当体系继续升温至 $100^\circ C/20MPa$ 时, 界面附近一定范围内混溶相中的水珠逐渐聚集变大, 且已有 $C_8H_{18}+CO_2$ 相明显在封闭端顶部聚集取代了原有的水(图12a5), 同时对该处界面右侧水中的油气泡进行拉曼原位检测, 也确实采集到 CO_2 、 C_8H_{18} 和水的拉曼特征峰(图12b5); 继续升温至 $150^\circ C/20MPa$ 时, 混溶相中界面附近的水珠逐渐连成片(图12a6); 升温加压至 $170^\circ C/30MPa$ 时, 从水和混溶相的界面向混溶相中较长的一段距离内流体在流动(图12a7); 当温压升高至 $210^\circ C/40MPa$ 时, 在封闭端顶部 $C_8H_{18}+CO_2$ 相中形成一小段水段(图12a8); 当温压达到 $270^\circ C/70MPa$ 时, 界面处以“冒泡”的形式反映了油气与水相间活跃的交流现象, 且水中的油气泡在较快且不断聚散的变化中明显变大, 同时还可以观察到变大的油气泡会因界面张力的差异从界面附近弹入水相的中部, 界面也逐渐向左移动(图12a9); 当温压为 $300^\circ C/80MPa$ 时, 界面附近各相明显更加活跃, 界面处“冒泡”的速度更快, 水中油气泡聚散速度也更快(图12a10), 界面快速向左移动直至封闭端顶部后消失, 水相在 $C_8H_{18}+CO_2$ 相中成段, 水段中也包含着油气泡(图12a11), 此时 $C_8H_{18}+CO_2$ 相与水相间才真正开始分段混溶, 同时图像显示两相间颜色或明暗的差异也明显变小, 从侧面说明 $C_8H_{18}+CO_2$ 相与水相间的混溶程度增强; 继续升温至 $308^\circ C/80MPa$ 时, $C_8H_{18}+CO_2$ 相与水相间界面处瞬间开始剧烈活动, 界面快速模糊的同时, 水段两侧 $C_8H_{18}+CO_2$ 相迅速与之互溶, 水段快速变短直至消失, 最终在该条件下实现三相间的完全混溶(图12a12), 在混溶后的混合液相中能同时检测到 CO_2 、 C_8H_{18} 和水的拉曼峰信号(图12b6).

在分子动力学模拟中, 压力调整为 $8MPa$ 时, 该体系同样仍可被划分为七部分, 各部分的混溶状态与

$C_6H_{14}-CO_2$ -水体系在该条件下的相似, 只是混入 C_8H_{18} 区域中的 CO_2 分子数量明显较少, 且仅有少量 C_8H_{18} 分子进入 CO_2 区域中(附图S3a). 温度不变, 增压至 $20MPa$ 时, 体系的混存状态变化不大, 只是两侧水分别与 CO_2 、 C_8H_{18} 相之间的界面宽度均略有增大, 而 CO_2 与 C_8H_{18} 间的界面宽度则略有减小(附图S3b), 这可能由于仅压力增大时会明显压缩液态烷烃体系体积, 而该压力已远超过 CO_2 的临界压力, 接近水的临界压力, 所以在此条件下接近超临界状态的 CO_2 扩散能力较强, 液态水的体积则受影响不大. 升温至 $150^\circ C/20MPa$ 时, CO_2 全面混入 C_8H_{18} 区域中, C_8H_{18} 也大量混入 CO_2 区域中, 两者混溶程度明显增大; 同时两侧水中的 CO_2 均增多, 与左侧水相邻的 CO_2 中的水分子明显增多, 并与同样混入其中的 C_8H_{18} 互溶, 而与局部 $C_8H_{18}+CO_2$ 混溶相相邻的右侧水则表现为在界面区域混溶程度有所增大, 仅有极个别水分子进入 $C_8H_{18}+CO_2$ 混溶相(附图S3c). 升温增压至 $260^\circ C/70MPa$ 时, 体系中部的 CO_2 与 C_8H_{18} 完全混溶, 同时两侧水中的 CO_2 均明显增多, 两侧可视为 H_2O+CO_2 混溶相, 极个别 C_8H_{18} 分子进入该混溶相中, 而两侧的水分子也明显向中部 $C_8H_{18}+CO_2$ 相混溶, 且水分子间开始有聚集的趋势, 但中间与两侧混溶相间仍存在明显界面(附图S3d). 当温压达到 $300^\circ C/80MPa$ 时, 两种混溶相间的界面仍存在, 进入 H_2O+CO_2 相的 C_8H_{18} 略有增多, 而进入 $C_8H_{18}+CO_2$ 相的水分子明显增多且在多个局部位置聚集(附图S3e), 这一现象与热模拟实验中 $220^\circ C/45MPa$ 条件下混溶相中开始出现水段的状态相对应. 随着温压的持续增大, $C_8H_{18}+CO_2$ 混溶相不断向两侧扩散, 同时也有越来越多的水分子混入其中, 两混溶相间的界面逐渐模糊(附图S3f~S3h). 最终当温压升高至 $450^\circ C/110MPa$ 时, 结合相对应的单组分及多组分相对浓度分布曲线均无明显起伏判断, $C_8H_{18}-CO_2$ -水体系的各个界面才真正消失, 整个体系三相间才实现完全混溶(附图S3i、S3k).

对比各体系分子动力学模拟与显微可视化热模拟实验结果发现, 仅 CH_4 -水体系在两种方法中的混溶过程和特征基本一致, 其他5个体系在模拟后期的高温高压阶段, 分子动力学达到同一互溶阶段所需温度均高于热模拟实验, 说明高温高压阶段复杂流体混溶的分子动力学模拟仍需要更多的高温高压热模拟实验参数来约束.

4 讨论

4.1 温压对混溶的影响

低温低压-高温高压全过程条件下, 烷烃-水体系和烷烃-CO₂-水体系的系列可视化热模拟实验结果表明, 在所有体系中, 有机-无机流体的混溶程度均随着温压的升高呈现逐渐增强的趋势, 并在特定的温度-压力条件下达到完全的混溶状态(图4、6、7、9、10、12). 结合对分子动力学模拟瞬时构型图的分析, 并根据基于瞬时构型图获得的单组分和多组分相对浓度分布曲线(图5、8、11; 附图S1~S3), 遵循“10~90”原则(Yuet和Blankschtein, 2010; Zhao等, 2011), 得到各温压条件下混合体系中界面的平均宽度(表2), 绘制得到4条烷烃-水和2条烷烃-CO₂-水体系混溶的平均界面宽度随温压变化的趋势线(图13). 总体来说, 尽管不同体系中界面宽度增长的速率有一定的差异, 但随温压升高, 各相间混溶界面的平均宽度逐渐增大, 表明混溶程度增强, 且其增长速率呈现显著的先慢后快的指数型增长特征. 对比不同体系的界面宽度变化曲线可以看出, 烷烃-水体系中混溶界面宽度增长曲线存在明显拐点, 即增长速率突变点, 而烷烃-CO₂-水体系中混溶

界面宽度增长曲线的拐点不如烷烃-水体系显著. 在指数增长前期的慢增长阶段, 烷烃-CO₂-水体系混溶界面宽度增加速率快于烷烃-水体系, 且指数增长后期的快速增长阶段也比相应烷烃-水体系的要更早开始, 即慢增长阶段较短, 平均界面宽度随温压变化的增长速率相对更快地进入后期的快速增长阶段.

总之, 混合流体各相间的混溶程度会随温压整体的升高而加剧, 其原因可能为升高温度会使分子的热运动加剧, 导致分子间距离增大, 从而有利于其自扩散系数的增大, 促进其运动扩散(王磊, 2014; 张军等, 2015); 本质上又可归因于温度的升高会引起水中部分氢键断裂, 从而促进烷烃分子进入水中, 使其在水中的溶解度增大(Dubessy等, 1999).

4.2 碳数对混溶的影响

首先, 图13表明, 在相对较低的温压条件下, 即温度155~210℃以下, 200ps模拟时间内, 不同烷烃与水混溶的平均界面宽度相差较小不超过10Å, 但呈现出随碳数增加而增大的特征, 说明在该条件下, 碳数越大的烷烃与水的混溶程度越强. 而超过此温度范围后, 虽然在一定温压范围内气态烷烃CH₄与水的混溶平均

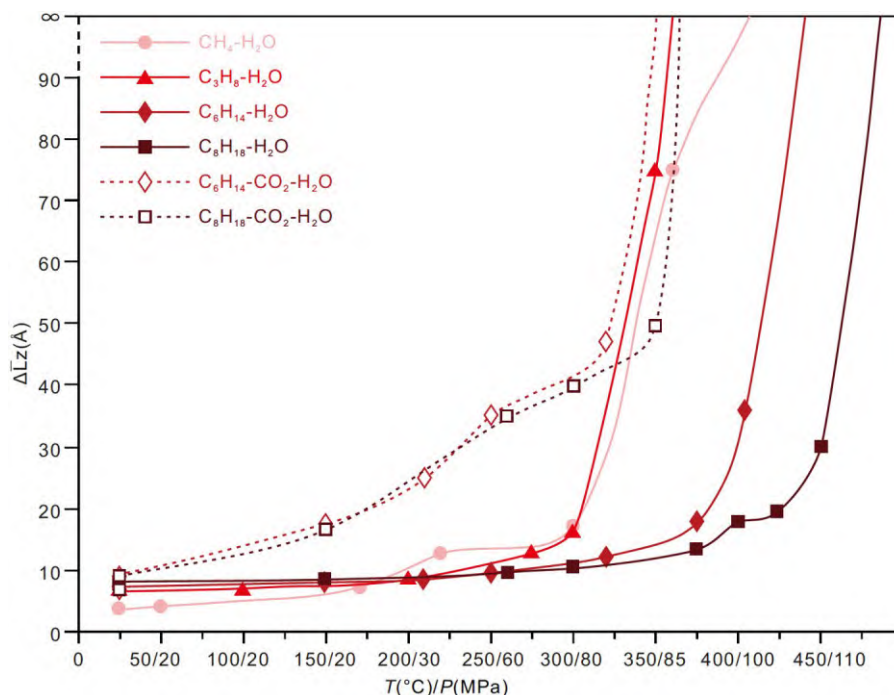


图13 烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系混溶过程的平均界面宽度随温压变化曲线
温度 T 对应的压力 P 与表2中相同; ∞ 表示无限接近于各体系在该温压条件下体系模拟盒子 x 方向的 a 值

界面宽度比 C_3H_8 与水的稍大, 但整体上 C_3H_8 与水比 CH_4 与水的混溶平均界面宽度要大, 尤其是温压超过 $300^\circ C/80MPa$ 后, 说明在高温高压条件下, 碳数大的气态烷烃与水的互溶度较碳数小的气态烷烃与水的更强. 液态烷烃在温压超过 $300^\circ C/80MPa$ 后的高温高压条件下则表现为碳数小的 C_6H_{14} 比碳数大的 C_8H_{18} 与水之间混溶的平均界面宽度随温压上升而增大的速度更快, 说明碳数小的液态烷烃与水的互溶度较碳数大的液态烷烃与水的更强.

其次, 从四种烷烃-水体系不同混溶阶段的温压随碳数变化的趋势线中(图14)可以看出, 不管是在热模拟实验和还是分子动力学模拟中, 明显开始混溶和分段(动态)混溶所需的温压条件基本均随碳数的增加而增大. 在热模拟实验中, C_3H_8 、 C_6H_{14} 、 CH_4 、 C_8H_{18} 与水实现基本完全混溶所需的温压条件依次增高, 其中 C_6H_{14} 、 CH_4 与水完全混溶所需温压基本相同; 而在分子动力学模拟中, C_3H_8 、 CH_4 、 C_6H_{14} 、 C_8H_{18} 与水实现基本完全混溶所需的温压条件依次增高.

综上, 烷烃- (CO_2) -水体系各相间的混溶能力随碳数增加而减弱, 只有两种气态烷烃-水体系在最终基本完全混溶阶段的规律与之相反. 从更为微观的角度分析该规律产生的机理, 可能是由于烷烃碳数的增加实际上就是链长的增长, 而随着烷烃链长变长, 分子体积增大, 从而导致分子间的扩散运动减慢(王静, 2010); 且烷烃与 CO_2 间的范德华作用能及其中起根本作用的色散力也随烷烃链长的增加而减小(王磊,

2014; 张军等, 2015); 同时, 烷烃的体积膨胀系数随其链长的增加而降低(李孟涛等, 2006; Yang等, 2012).

4.3 CO_2 在烃-水混溶中的桥梁作用

根据 C_6H_{14}/C_8H_{18} -水与 $C_6H_{14}/C_8H_{18}-CO_2$ -水体系的热模拟实验与分子动力学模拟结果, 对初始混溶、分段动态混溶、完全混溶三个关键混溶阶段所需温压条件对比(图15), 结果表明: 烷烃- CO_2 -水体系无论是明显开始混溶, 还是分段动态混溶, 以及最终实现基本完全混溶所需达到的温压条件均显著低于相应的缺少 CO_2 的烷烃-水体系, 说明 CO_2 充当了烷烃与水之间混溶的“桥梁”, 在一定程度上促进烷烃与水之间的混溶; 同时, 在 CO_2 存在体系中, 烃-水界面宽度增加速率显著快于无 CO_2 体系(图13), 也是 CO_2 桥梁作用的直接体现.

CO_2 的这一“桥梁”作用与高温高压下近临界-超临界 CO_2 的特性直接相关, 并在三相体系微观混溶过程上有所体现. 其原因为: 一方面, 相对中低温阶段体系中大量近临界-超临界的 CO_2 与烷烃会先完成混溶(图10、图12a1~12a4; 图11a~11b; 附图S3a~S3b), 这是由于短链烷烃的C-C间相互作用要弱于烷烃与 CO_2 的C- CO_2 间的相互作用, 使得烷烃容易向超临界 CO_2 中快速溶解扩散, 进一步分析又可能是范德华力中的色散力(色散力是指分子相互靠拢时, 它们的瞬时偶极矩之间产生的很弱的吸引力)在烷烃与 CO_2 混溶的过程中起决定性作用(王磊, 2014; 张军等, 2015); 另一方面, 大量 CO_2 在升温升压过程中溶于水(图11b~11d; 附图

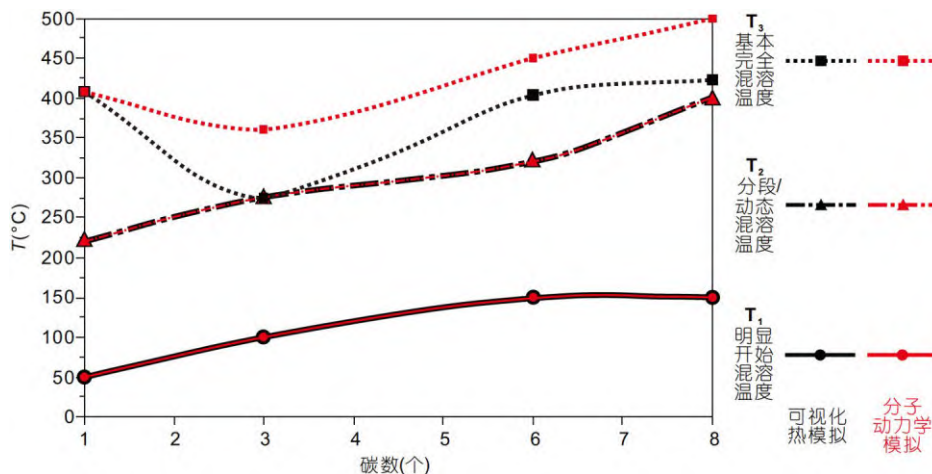


图 14 烷烃-水体系不同混溶阶段的温压随碳数变化曲线

温度 T 对应的压力 P 与表2中相同

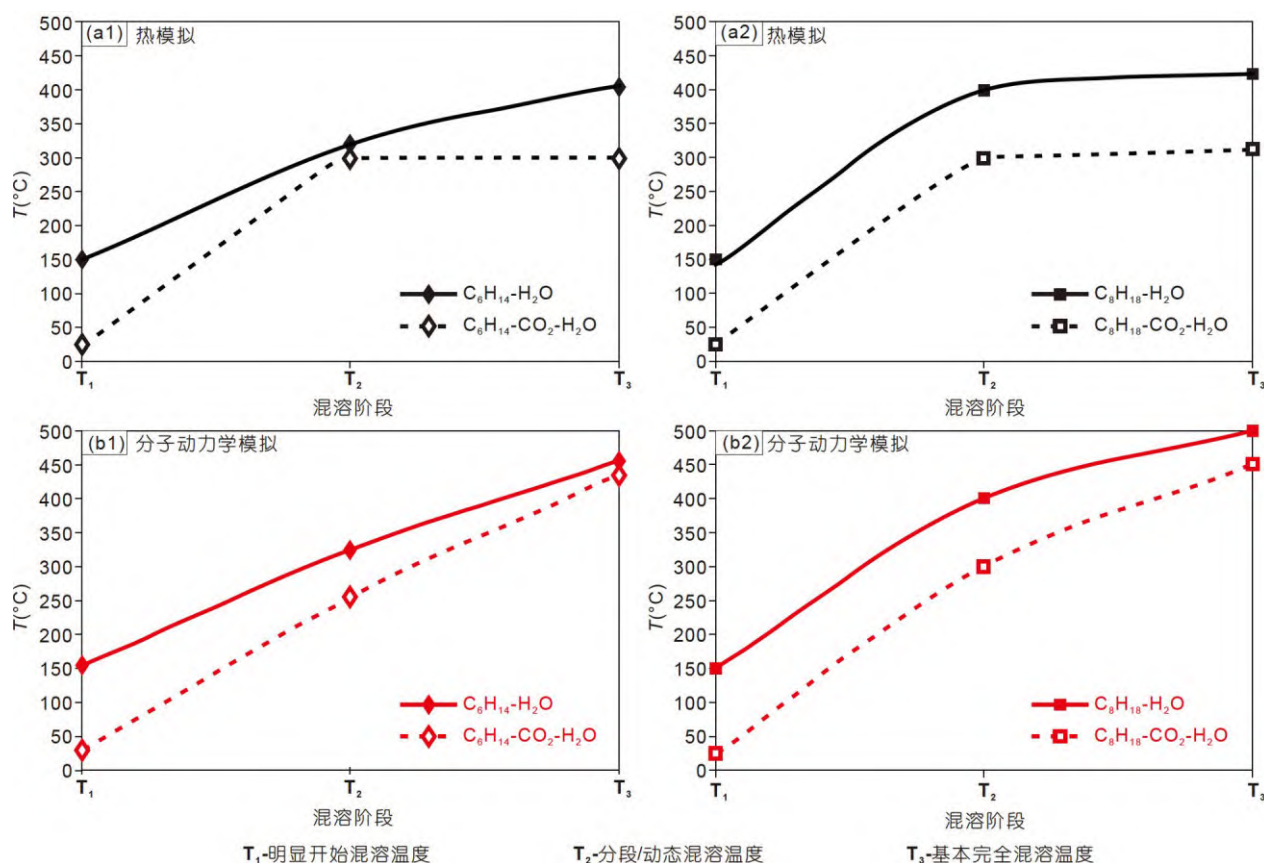


图 15 实验与模拟中C₆H₁₄/C₈H₁₈-H₂O和C₆H₁₄/C₈H₁₈-CO₂-H₂O体系各混溶阶段所需温压的对比
 温度T对应的压力P与表2中相同; C₆H₁₄-CO₂-H₂O和C₈H₁₈-CO₂-H₂O体系的T₁(25℃)对应的压力均为20MPa

S3b~S3d), 这些溶于水的CO₂也易于与烷烃结合, 形成有利的混溶通道, 使得烷烃-CO₂的混溶相(图11d~11i; 附图S3d~S3i)更易于与含CO₂的水溶液互溶。另外, 烷烃-CO₂-水体系混溶初期CO₂分子在烷烃与水相间界面处靠近烷烃一侧的聚集可能是由于烷烃-CO₂与烷烃-水和CO₂-水界面组合之间存在界面张力的差异所导致的。

4.4 混溶过程与混溶模式

4.4.1 烷烃-水体系混溶模式

可视化显微物理热模拟和分子动力学数值模拟实验表明, 从低温低压到高温高压过程中, 烷烃与水混溶过程显著受到温度和压力的影响。根据对四种烷烃-水体系在可视化热模拟实验中随温压变化的混溶过程的实时观察, 同时结合不同温压条件下数值模拟瞬时构型图的分析, 将低温低压→高温高压条件下烷烃-水体系的混溶分为七个阶段(图16):

(1) 烷烃和水不互溶阶段。油-水体系中存在明显烃-水界面, 发育纯水区域、烃-水界面和烷烃区域(图16a), 界面处没有明显的互溶作用。

(2) 界面处烷烃和水开始互溶阶段。物理热模拟中界面附件的烷烃和水中分别出现极少肉眼可见的微小水珠和油珠, 分子动力学模拟中表现为水分子和烷烃分子跨过界面分别进入烷烃与纯水区域(图16b)。

(3) 界面处烷烃和水互溶加剧阶段。物理热模拟中界面附近一定范围内油和水中的水珠和油珠逐渐变大, 分子动力学模拟中表现为多个同类分子在异相区域中逐渐增多并聚集(图16c)。

(4) 烷烃和水分段混溶阶段。物理热模拟中表现为水在油中汇聚成段, 且水段在聚合和断开的交替变化中体积不断变小、间距不断变短, 分子动力学模拟中表现为同类分子的聚集(图16d)。

(5) 分段的烷烃和水界面处混溶加剧阶段。物理热模拟中烷烃和水界面处混溶段逐渐变宽, 在分子动力

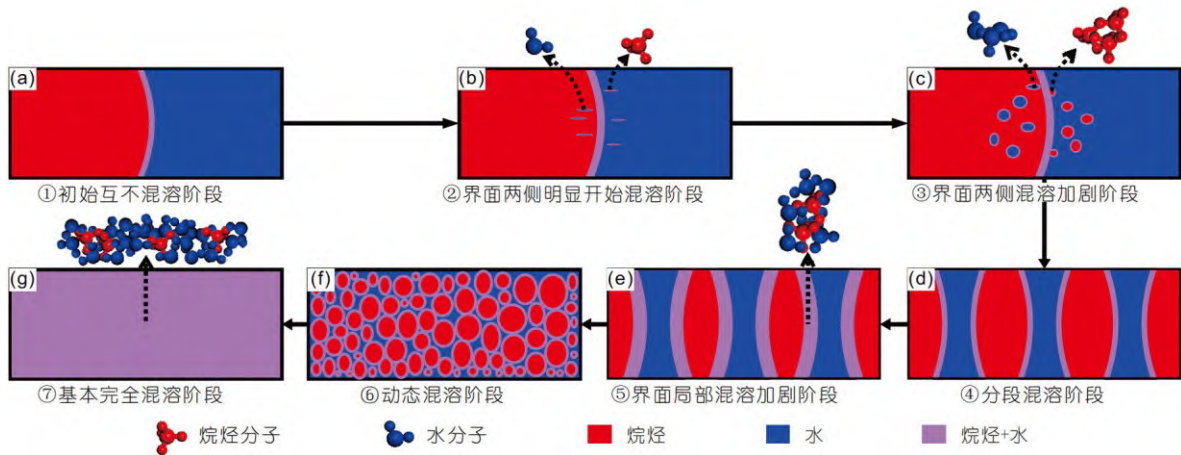


图 16 低温低压→高温高压条件下烷烃-水体系混溶过程模式图

学模拟中表现为界面因不同分子的相互交叉叠加分布而逐渐模糊(图16e).

(6) 烷烃和水动态混溶阶段. 物理热模拟中表现为达到一定温压条件时油水两相瞬间完全混溶, 随后持续出现两相分离又混溶的动态混溶现象, 在分子动力学模拟中则表现为同一温压条件下随着模拟时间的增长, 相同分子分散分布与聚集分布这两种状态交替出现(图16f).

(7) 烷烃和水完全混溶阶段. 烷烃和水互溶为均一相并稳定存在, 分子动力学模拟中表现为相同分子均匀分布在模拟盒子中, 不同分子间界面完全消失(图16g).

4.4.2 烷烃-CO₂-水体系混溶模式

烷烃-CO₂-水体系的混溶过程也受到温度和压力的影响. 根据对不同温压条件下烷烃-CO₂-水体系的瞬时构型图的分析, 结合C₆H₁₄-CO₂-水和C₈H₁₈-CO₂-水体系热模拟实验显微混溶过程, 低温低压→高温高压过程中烷烃-CO₂-水体系的混溶分为八个阶段(图17):

(1) 烷烃、水和CO₂不明显互溶阶段. 烷烃、水和CO₂三相间不存在明显的混溶, 任意两相间存在明显界面, 存在烷烃区域、纯水区域和CO₂区域以及和界面区域, 界面处没有明显的互溶作用(图17a).

(2) 烷烃-CO₂部分混溶、水-CO₂开始混溶阶段. CO₂向烷烃中扩散实现烷烃-CO₂的部分混溶, CO₂与水则刚开始混溶, 在CO₂和水中的界面附近均出现极少肉眼可见的微小水珠和气泡, 分子动力学模拟中表

现为原来的烷烃区域位置处已有大量CO₂和烷烃分子混合分布; 同时, 两侧水中靠近界面处均有个别CO₂分子进入, 其中左侧水中的多于右侧的, 而CO₂区域的界面附近也有个别水分子进入(图17b).

(3) 烷烃-CO₂烷烃完全混溶、水-CO₂混溶加剧阶段. 体系中形成基本均一的烷烃+CO₂混溶相, 且CO₂与水的混溶程度也加剧, 尤其是水和CO₂直接接触的区域, 分子动力学模拟中表现为烷烃和CO₂最初独立分布的区域为CO₂和烷烃分子的混合分布; 同时, 两侧水中靠近界面处均有大量CO₂分子进入, 特别左侧水中多于右侧, 而原来CO₂区域的界面附近也有多个水分子进入(图17c).

(4) 水和CO₂形成混溶水+CO₂相、水+CO₂相与烷烃+CO₂相初步混溶阶段. CO₂完全混入烷烃和水中, 形成水+CO₂相与烷烃-CO₂相, 两个混溶相开始互溶, 表现为水珠在烷烃+CO₂相中逐渐汇聚变大, 水+CO₂相中开始出现极少的微小油珠, 在分子动力学模拟中表现为CO₂与烷烃和水分子分别混合; 同时, 烷烃+CO₂相中开始混入水分子, 水+CO₂相中混入烷烃分子(图17d).

(5) 水+CO₂相开始在烷烃+CO₂相中汇聚成段阶段. 进入烷烃+CO₂相中的水和CO₂开始汇聚成水+CO₂段, 而两侧CO₂+水相中的油珠逐渐变大, 在分子动力学模拟中表现为大量CO₂和水在烷烃+CO₂相中聚集分布, 且两侧CO₂+水相中靠近界面附近的烷烃分子也开始聚集在一起(图17e).

(6) 水+CO₂相与烷烃+CO₂相分段混溶阶段. 水

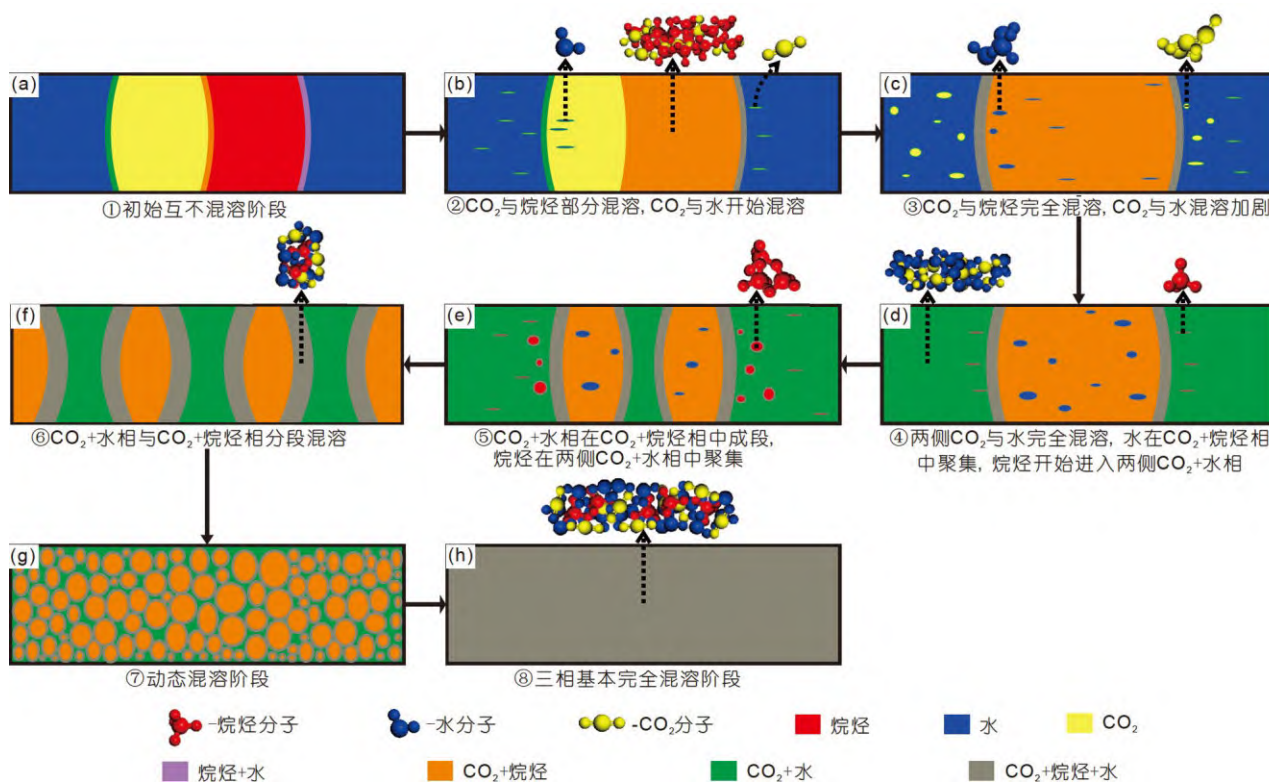


图 17 低温低压→高温高压条件下烷烃-CO₂-水体系混溶过程模式图

+CO₂相与烷烃+CO₂相分段存在,同时两混溶相间界面处局部混溶段也逐渐变宽,在分子动力学模拟中表现为水和CO₂、烷烃和CO₂分子之间分别聚集在一起,而两混溶相间界面处各单一类型的相同分子又均聚集分布(图17f)。

(7) CO₂+水相与烷烃+CO₂相间动态混溶阶段. 达到一定温压条件时两种混溶相之间瞬间完全混溶,随后持续出现两混溶相分离又混溶的动态混溶现象,在分子动力学模拟中表现为同一温压条件下,单一类型分子分别分散分布及CO₂+水相与烷烃+CO₂分别在多处聚集分布这两种状态交替反复出现(图17g)。

(8) 烷烃、水、CO₂完全混溶阶段. 烷烃、水和CO₂互溶为均一相并稳定存在,分子动力学模拟表现为每种同类分子均匀分布在体系模拟盒子中,不同分子间界面完全消失(图17h)。

4.5 地质意义和展望

研究表明,从低温低压到高温高压过程中,不同有机-无机流体的混溶不是瞬间完成的,其混溶程度

随着温压升高逐渐增强,烃类与水的混溶过程具有显著的阶段性的. 含油气盆地深层-超深层高温高压储层中油-气-水共存(Helgeson等, 1993; Lewan, 1997; Seewald, 2003; Yuan等, 2019, 2022; 操应长等, 2022b), 在目前勘探的深层-超深层油气藏所具有的高温高压范围内(一般不超过200℃), 油气中大部分烃类并未与水发生完全混溶,而是发生部分混溶. 这种不完全混溶造成的非均一流体体系能够促使在同一个成岩期可以形成烃类包裹体、含烃盐水包裹体和盐水包裹体等不同类型的流体包裹体(Ramboz等, 1982; 陈勇等, 2009, 2011; Liu等, 2017; Chi等, 2021), 这也导致即便是同一期次捕获形成的流体包裹体,其均一温度也可能具有较大范围,且均一温度与捕获温度通常具有一定差值(Ramboz等, 1982; Chi等, 2021; 杨鹏等, 2022; 张宇等, 2022)。

含油气盆地深层-超深层地层中,特别是深部热液发育的背景下,地层中除了烃类和孔隙水,还常含有一定量的CO₂(Smith和Ehrenberg, 1989; Seewald, 2003; Liu等, 2017; 刘全有等, 2019), 高温高压条件下烃类-

水-CO₂的混溶,对油气的生成、运移和保存都会产生深刻影响.一方面,深部高温孔隙水的存在及其与有机物的混合,特别是大规模高温热流体的侵入,能够为高温条件下有机-无机复合生烃作用提供热源和氢源,扩大“生油窗口”,促进生成低分子烃类(刘全有, 2022);另一方面,深层超临界CO₂本身能够有效萃取烃源岩中的烃类流体并促进其运移,同时CO₂的“桥梁”作用又促使原油和孔隙水在更低的温压条件下的发生部分或动态混溶,能够有效降低深层多孔岩石窄小孔隙处的毛管阻力,促进烃类流体在超深层致密条件下从烃源岩向储集层的高效运移,并使得与CO₂伴生的原油通常含有更多的轻质油组分(Liu等, 2017; 刘全有等, 2019; Zhu等, 2018; 刘全有, 2022).此外,高温高压条件下超深层油气藏中烃类与水混溶并发生有机-无机相互作用,对油气保存和储层质量产生重要影响,CO₂的“桥梁”作用可促使烃类与水发生更程度度的混溶,从而抑制烃类沥青化、促进烃类裂解生低分子烃类作用过程和烃类水氧化生酸作用进程(Seewald, 2003),烃类水氧化生成更多CO₂进一步促进烃类与水的互溶,酸性流体也促进矿物溶解生成更多的次生孔隙,改善油气储层质量(Yuan等, 2019, 2022; 靳子濠等, 2022).

论文综合利用显微原位热模拟实验和分子动力学模拟探讨了高地温背景下正构烷烃、水和CO₂的混溶过程与模式,初步形成了高温高压条件下复杂流体混存状态的研究方法.实际油气盆地中,地温场差异显著,除了东部的高地温梯度热盆,还有西部的低地温梯度的超压冷盆.另外,实际油气藏中油气成分更加复杂,除了正构烷烃,还有性质差别较大的芳烃和异构烷烃等组分,其与水和CO₂的混溶过程也会影响油气与水和CO₂的混溶,这些都需要开展进一步的深入研究.

5 结论

(1) 低温低压→高温高压,不同烷烃-水和烷烃-CO₂-水体系的混溶不是瞬间完成的.混溶过程整体分为初步混溶、分段(动态)混溶和完全混溶3大阶段,烷烃-水和烷烃-CO₂-水的混溶过程又分别可细分7个和8个小的阶段.

(2) 温度显著影响油气藏中烷烃、水和CO₂的混

溶过程.随温度增加,烷烃-水-CO₂混溶性增强,烷烃-水混溶界面宽度随温度增加呈指数样式增大.碳数影响烷烃-水的混溶过程,不同烷烃与水的初始、动态和完全混溶温度存在较大差异.

(3) 高温高压条件下,CO₂对烷烃和水的混溶起到桥梁作用,CO₂的存在能够显著降低烃-水初始混溶、动态混溶和基本完全混溶所需温度.

致谢 中国石油大学(华东)陈勇教授和南京大学王小林教授在高温石英毛细管实验设备建设和改进方面给予了帮助和支持,中国石油大学(华东)王森副教授在分子动力学模式实验方面给予了帮助,对各位专家表示诚挚的感谢;同时感谢两位评审专家对稿件提出的非常有益的建议和意见,这对稿件质量的提升起到了很大的作用.

参考文献

- 操应长,远光辉,王艳忠,管念民,靳子濠,刘可禹,葱克来,魏亦晗,孙沛沛. 2022b. 典型含油气盆地深层富长石碎屑岩储层长石溶蚀接力成孔认识及其油气地质意义. 中国科学: 地球科学, 52: 1694-1725
- 操应长,远光辉,杨海军,王艳忠,刘可禹,管念民,葱克来,王健. 2022a. 含油气盆地深层-超深层碎屑岩油气勘探现状与优质储层成因研究进展. 石油学报, 43: 112-140
- 陈红汉,米立军,刘妍鹤,韩晋阳,孔令涛. 2017. 珠江口盆地深水CO₂成因、分布规律与风险带预测. 石油学报, 38: 119-134
- 陈勇,葛云锦,周瑶琪,刘超英,周振柱,毛龠. 2009. 实际储层温压条件下成功合成碳酸盐岩烃类包裹体及其启示意义. 地学前缘, 16: 11-16
- 陈勇,葛云锦,周振柱. 2011. 实验研究碳酸盐岩储层烃类包裹体不混溶捕获行为. 地球化学, 40: 536-544
- 陈勇,周瑶琪,查明,林承焰,王强. 2007. CH₄-H₂O体系流体包裹体拉曼光谱定量分析和计算方法. 地质评论, 53: 814-823
- 段振豪,吕万军,李思田,张文淮,解习农. 2000. 地质流体热力学性质的计算机模型与分子动力学模拟. 中国科学基金, 14: 112-117
- 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: 1457-1469
- 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: 714-731
- 李宾飞,叶金桥,李兆敏,冀延民,刘巍. 2016. 高温高压条件下CO₂-原油-水体系相间作用及其对界面张力的影响. 石油学报, 37: 1265-1272, 1301
- 李孟涛,单文文,刘先贵,尚根华. 2006. 超临界二氧化碳混相驱油机理实验研究. 石油学报, 27: 80-83

- 李阳, 薛兆杰, 程喆, 蒋海军, 王濡岳. 2020. 中国深层油气勘探开发进展与发展方向. 中国石油勘探, 25: 45–57
- 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: 807–816
- 刘全有. 2022. 深部流体作用下油气成藏机理. 北京: 科学出版社. 345
- 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
- 彭平安, 贾承造. 2021. 深层烃源演化与原生轻质油/凝析油气资源潜力. 石油学报, 42: 1543–1555
- 王静. 2010. 烷烃自扩散及其在超临界二氧化碳中无限稀释自扩散和结构性质的分子动力学模拟研究. 硕士学位论文. 广州: 中山大学. 1–106
- 王磊. 2014. 超临界二氧化碳剥蚀原油机理的分子模拟研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东). 1–74
- 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
- 严六明, 朱素华. 2013. 分子动力学模拟的理论与实践. 北京: 科学出版社. 256
- 杨鹏, 刘可禹, Li Z, Alexander M B I, 刘建良. 2022. 塔里木盆地跃参地区YJ1X井超深层油藏演化. 石油勘探与开发, 49: 262–273
- 张军, 房体明, 王业飞, 王磊, 沈跃, 刘冰. 2015. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟. 中国石油大学学报(自然科学版), 39: 124–129
- 张宇, 唐名鹰, 李永刚, 陆丽娜, 卢欣祥, 朱德全, 何玉良, 彭翼, 黄斐, 王炜晓. 2022. 华北克拉通北缘柴胡栏子金矿富甲烷流体包裹体的发现及地质意义. 地质学报, 96: 1321–1339
- 赵力彬, 张同辉, 杨学君, 郭小波, 饶华文. 2018. 塔里木盆地库车坳陷克深区块深层致密砂岩气藏气水分布特征与成因机理. 天然气地球科学, 9: 500–509
- 朱光有, 李婧菲, 张志遥. 2021. 深层油气相态多样性成因与次生地球化学作用强度评价——以塔里木盆地海相油气为例. 地球科学, 2021: 1–17
- Bakker R J. 2012. Thermodynamic properties and applications of modified van-der-Waals equations of state. In: Morales-Rodriguez R, ed. Thermodynamics-Fundamentals and its Application in Science. New York: Cambridge University Press. 163–190
- Balitsky V S, Penteley S V, Balitskaya L V, Novikova M A, Bublikova T M. 2011a. Visual *in-situ* monitoring of the behavior and phase states of water-hydrocarbon inclusions at high temperatures and pressures. *Petrology*, 19: 653–674
- Balitsky V S, Pironon J, Penteley S V, Novikova M A, Balitskaya L V. 2011b. Phase states of water-hydrocarbon fluid systems at elevated and high temperatures and pressures: Evidence from experimental data. *Dokl Earth Sc*, 437: 383–386
- Carpenter I L, Hehre W J. 1990. A molecular dynamics study of the hexane/water interface. *J Phys Chem*, 94: 531–536
- Chi G, Diamond L W, Lu H, Lai J Q, Chu H X. 2021. Common problems and pitfalls in fluid inclusion study: A review and discussion. *Minerals*, 11: 7
- 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
- da Rocha S R P, Johnston K P, Westacott R E, Rossky P J. 2001. Molecular structure of the water-supercritical CO₂ interface. *J Phys Chem B*, 105: 12092–12104
- Duan Z, Møller N, Weare J H. 2003. Equations of state for the NaCl-H₂O-CH₄ system and the NaCl-H₂O-CO₂-CH₄ system. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 671–680
- Dubessy J, Moissette A, Bakker J, Frantz D, Zhang Y. 1999. High-temperature Raman spectroscopic study of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures in synthetic fluid inclusions: First insights on molecular interactions and analytical implications. *Eur J Mineral*, 11: 23–32
- Dutton S P, Loucks R G. 2010. Reprint of: Diagenetic controls on evolution of porosity and permeability in lower Tertiary Wilcox sandstones from shallow to ultradeep (200–6700 m) burial, Gulf of Mexico Basin, U.S.A. *Mar Pet Geol*, 27: 1775–1787
- Guo H, Chen Y, Hu Q, Lu W, Ou W, Geng L. 2014. Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high-pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO₂ solubility in water from 273.15 to 573.15 K and from 10 to 120 MPa. *Fluid Phase Equilib*, 382: 70–79
- Headen T F, Boek E S. 2011. Potential of mean force calculation from molecular dynamics simulation of asphaltene molecules on a calcite surface. *Energy Fuels*, 25: 499–502
- Helgeson H C, Knox A M, Owens C E, Shock E L. 1993. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs. *Geochim Cosmochim Acta*, 57: 3295–3339
- Kunieda M, Nakaoka K, Liang Y, Miranda C R, Ueda A, Takahashi S, Okabe H, Matsuoka T. 2010. Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding. *J Am Chem Soc*, 132: 18281–18286
- de Lara L S, Michelon M F, Miranda C R. 2012. Molecular dynamics

- studies of fluid/oil interfaces for improved oil recovery processes. *J Phys Chem B*, 116: 14667–14676
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 3691–3723
- Li X, Ross D A, Trusler J P M, Maitland G C, Boek E S. 2013. Molecular dynamics simulations of CO₂ and brine interfacial tension at high temperatures and pressures. *J Phys Chem B*, 117: 5647–5652
- Liu Q, Zhu D, Jin Z, Meng Q, Wu X, Yu H. 2017. Effects of deep CO₂ on petroleum and thermal alteration: The case of the Huangqiao oil and gas field. *Chem Geol*, 469: 214–229
- Lu L, Berkowitz M L. 2004. Molecular dynamics simulation of a reverse micelle self assembly in supercritical CO₂. *J Am Chem Soc*, 126: 10254–10255
- Ou W, Geng L, Lu W, Guo H, Qu K, Mao P. 2015. Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high-pressure phase equilibria: Part II. Accurate determination of CH₄ solubility in water from 273 to 603 K and from 5 to 140 MPa and refining the parameters of the thermodynamic model. *Fluid Phase Equilib*, 391: 18–30
- Pang X Q, Jia C Z, Zhang K, Li M, Wang Y, Peng J, Li B, Chen J. 2020. The dead line for oil and gas and implication for fossil resource prediction. *Earth Syst Sci Data*, 12: 577–590
- Peng D Y, Robinson D B. 1976. Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water. *Can J Chem Eng*, 54: 595–599
- Pironon J, Grimmer J O W, Teinturier S, Guillaume D, Dubessy J. 2003. Dissolved methane in water: temperature effect on Raman-quantification in fluid inclusions. *J Geochem Explor*, 78-79: 111–115
- Pruteanu C G, Ackland G J, Poon W C K, Loveday J S. 2017. When immiscible becomes miscible—Methane in water at high pressures. *Sci Adv*, 3: 1–5
- Ramboz C, Pichavant M, Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. *Chem Geol*, 37: 29–48
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426: 327–333
- Smith J T, Ehrenberg S N. 1989. Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: Relationship to inorganic chemical equilibrium. *Mar Pet Geol*, 6: 129–135
- Sun H, Ren P, Fried J R. 1998. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes. *Comput Theor Polym Sci*, 8: 229–246
- 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
- Wang X Y, Veld P J, Lu Y, Freeman B D, Sanchez I C. 2005. A molecular simulation study of cavity size distributions and diffusion in para and meta isomers. *Polymer*, 46: 9155–9161
- Wang X, Chou I M, Hu W, Burrusse R C, Sun Q, Song Y C. 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. 2020. 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
- Xu X C, 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
- Yang D, Tontiwachwuthikul P, Gu Y. 2005. Interfacial tensions of the crude oil+reservoir brine+CO₂ systems at pressures up to 31 MPa and temperatures of 27°C and 58°C. *J Chem Eng Data*, 50: 1242–1249
- Yang J, Ren Y, Tian A, Sun H. 2010. COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases. *J Phys Chem B*, 104: 4951–4957
- Yang Z, Li M, Peng B, Lin M, Dong Z. 2012. Dispersion property of CO₂ in oil. I. volume expansion of CO₂+alkane at near critical and supercritical condition of CO₂. *J Chem Eng Data*, 57: 882–889
- 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
- Yuan G H, Jin Z H, Cao Y C, Liu K Y, Gluyas J, Wang Y Z, Xi K L. 2022. Evolution of *n*C₁₆H₃₄-water-mineral systems in thermal capsules and geological implications for deeply-buried hydrocarbon reservoirs. *Geosci Front*, 13: 101322
- Yuet P K, Blankschtein D. 2010. Molecular dynamics simulation study of water surfaces: Comparison of flexible water models. *J Phys Chem B*, 114: 13786–13795
- Zhang J, Pan Z, Liu K, Burke N. 2013. Molecular simulation of CO₂ solubility and its effect on octane swelling. *Energy Fuels*, 27: 2741–2747
- Zhang Z, Duan Z. 2005. Prediction of the PVT properties of water over

- wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. [Phys Earth Planet Inter](#), 149: 335–354
- Zhao L, Lin S, Mendenhall J D, Yuet P K, Blankschtein D. 2011. Molecular dynamics investigation of the various atomic force contributions to the interfacial tension at the supercritical CO₂-water interface. [J Phys Chem B](#), 115: 6076–6087
- Zhong J, Wang X, Du J, Wang L, Yan Y, Zhang J. 2013. Combined molecular dynamics and quantum mechanics study of oil droplet adsorption on different self-assembly monolayers in aqueous solution. [J Phys Chem C](#), 117: 12510–12519
- Zhu D, Meng Q, Liu Q, Zhou B, Jin Z, Hu W. 2018. Natural enhancement and mobility of oil reservoirs by supercritical CO₂ and implication for vertical multi-trap CO₂ geological storage. [J Pet Sci Eng](#), 161: 77–95
- Zhu G, Zhang Z, Zhou X, Li T, Han J, Sun C. 2019. The complexity, secondary geochemical process, genetic mechanism and distribution prediction of deep marine oil and gas in the Tarim Basin, China. [Earth-Sci Rev](#), 198: 102930

(责任编辑: 刘全有)