

储层介质环境对原油裂解生气影响的实验研究

王晓涛¹, 王铜山², 李永新², 陈媛¹, 李芸¹, 熊永强^{1*}

(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, 广东 广州 510640; 2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 采用封闭黄金管高压釜体系, 在恒温(365 °C)、恒压(50 MPa)条件下模拟不同储层介质环境下原油的裂解生气过程。实验结果表明: (1) 在模拟实验条件下, 水、矿物基质对原油裂解具有促进作用, 使得气体产率有所提高, 其中气态烃产率大约提高 1 倍, H₂、CO₂ 产率也有所提高; (2) 硫酸镁溶液的存在可导致原油热解体系发生明显的硫酸盐热化学还原反应(TSR), 产生大量 H₂S 气体, 同时烃类气体产率也有大幅提高, 气体干燥系数明显增大; 气体碳同位素数据表明 TSR 反应使甲烷、乙烷、丙烷相对富集 ¹³C; (3) 一定量氯化钠溶液的存在会促进 TSR 反应, 使得气态烃与非烃产率明显提高, 同时造成烃类气体碳同位素组成的偏重(富集 ¹³C), 乙烷的增重尤其明显, 最大变化可达 4%。因此, 储层介质环境对原油裂解具有显著的影响, 在利用气体化学和同位素组成对原油裂解气进行研究时需要考虑储层介质环境可能存在的影响。

关键词: 原油裂解生气; 热模拟实验; 储层介质环境; TSR

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)02-0178-11

Experimental study on the effects of reservoir mediums on crude oil cracking to gas

WANG Xiao-tao¹, WANG Tong-shan², Li Yong-xin², CHEN Yuan¹, LI Yun¹ and XIONG Yong-qiang^{1*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China

Abstract: The cracking of crude oil in different medium conditions was simulated by using a confined gold tube-autoclave system and a heating method of constant temperature (365 °C) and constant pressure (50 MPa). The experiment results show that: (1) Water and minerals can promote the cracking of crude oil and lead to obvious increase of gas yields, in which gaseous hydrocarbon yield increases about 2 times and the yields of H₂ and CO₂ also increase to some extent. (2) The adding of magnesium sulfate solution can trigger the thermochemical sulfate reduction (TSR) in this reaction system and lead to significant increase in the yields of hydrocarbon gases and non-hydrocarbon gas, such as H₂S. At the same time, TSR makes hydrocarbon gas become dryer and enriched in ¹³C. (3) sodium chloride solution can promote the TSR, which leads to the yield increase of hydrocarbon gas and non-hydrocarbon gas and the ¹³C-enrichment of gaseous hydrocarbons, especially for ethane, its $\delta^{13}\text{C}$ variation reaching up to 4%. Therefore, the influences of reservoir mediums should be taken into consideration when chemical and carbon isotopic compositions of gases were used into gas-source rock correlation.

Key words: oil cracking to gas; pyrolysis simulation experiment; reservoir medium; thermochemical sulfate reduction

收稿日期(Received): 2014-05-09; 改回日期(Revised): 2014-07-17; 接受日期(Accepted): 2014-11-10

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-32); 中国地质调查局地质调查工作项目([2014]03-030-003)

作者简介: 王晓涛(1990-), 男, 硕士研究生, 有机地球化学专业。E-mail: 232082827@qq.com

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

0 引言

随着油气勘探的进一步发展, 深部油气藏的研究得到了广泛的关注以及重视^[1-4], 原油裂解是深层油气藏经历的一个重要演化过程。油气地化专家早在 20 世纪 90 年代早期就开展了大量封闭体系下的原油热解模拟实验, 在原油裂解成气机理、生气潜力及动力学模拟等方面取得了很大的进展^[5-7]。

有关原油裂解生气影响因素的模拟实验目前做的较多, 其中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^[8-10]。近年来, 深部介质环境对油气生成的影响已被人们逐渐意识到, 尤其是一些无机介质如水、矿物等, 会以反应物或催化剂的形式参与到油气生成和改造的整个过程中^[11-12]。

Lewan *et al.*^[13]开展过封闭体系无水和含水条件下型干酪根的裂解实验。之后 Behar *et al.*^[5]运用褐煤(型干酪根)在无水和含水实验条件下进行对比热解实验, 结果表明裂解产物无论是 C₆~C₁₄ 烃类, C₁₅₊ 组分亦或是沥青质部分, 无水与含水系统的结果均不尽相同。在此研究基础上, Lewan *et al.*^[14]也开展了

型干酪根在这两种条件下的封闭模拟实验, 详细描述了水对烃源岩生气的影响。然而, 有关储层介质环境对于原油热裂解生气影响的研究还相对较少^[15]。在我国的塔里木盆地发现了由储层中的原油二次裂解形成的天然气藏^[16]。同时原油裂解生气受地质环境和介质的影响, 而不同的储层介质(碳酸盐储层、碎屑岩储层、火成岩储层等)对原油裂解生气的影响因素及机理也各不相同^[17-20]。例如不同介质条件下甲烷的生成活化能分布有差异, 碳酸盐岩对油裂解条件影响最大, 可大大降低其活化能, 体现在油发生裂解温度的降低, 泥岩次之, 砂岩影响最小。碳酸盐岩、泥岩和砂岩对油裂解的催化作用依次减弱^[19]。砂岩储层和火山岩储层中的原油裂解过程有一定差异, 在天然气勘探中应区别对待^[20]。

碳酸盐岩储层作为地质中常见的储层之一, 其中常伴有膏盐沉积, 而硫酸盐热化学还原作用(TSR)是一种发生在碳酸盐岩储层油气藏中常见的且十分重要的有机-无机相互作用, 它对原油裂解产物的组成及同位素有着重要的影响^[21-24]。有关 TSR 反应对原油裂解的影响已有相当多的研究^[25-28], 但是由于地质条件十分复杂多变, 碳酸盐储层中含有多种类型、性质的热液, 它们的存在对 TSR 反应造

成的影响现在还存诸多疑惑。

因此, 为了客观评价不同储层环境对原油裂解生气动力学特征的影响, 以及 TSR 条件下原油裂解生气的组成及同位素特征, 本论文拟通过热模拟实验来探讨深层地质条件下储层介质环境等对原油裂解气的影响, 为更好地判识与评价深层气提供依据。以往此类实验, 采用的实验温度大都超过水的临界温度^[17,29], 超临界温度下水的物理化学性质都发生改变, 可能影响到水的实际作用, 因此, 本次实验采取的热解温度维持在 365 °C, 通过增加时间的方法来提高原油的裂解。

1 实验与方法

1.1 实验样品

本次实验研究的原油样品取自塔里木盆地的哈得 23 井(正常油)。实验所用的试剂及矿物均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

1.2 原油裂解生气模拟实验

本研究采用黄金管封闭体系和恒温加热方式进行原油裂解的模拟实验。实验设计的 5 个反应系列分别为: (1) 不加水 and 加水条件下原油裂解实验; (2) 加入不同矿物主要组分(碳酸钙、二氧化硅和三氧化二铝)的原油裂解实验; (3) 加入不同矿物组分(硫酸镁、碳酸钙和硫酸钙)水溶液的原油裂解实验; (4) 加入不同盐度(NaCl: 0%、5%、10%、15%、20%和 25%)的硫酸镁溶液的原油裂解实验; (5) 加入不同 pH 值(5、6、7、8 和 9)的硫酸镁溶液的原油裂解实验。

制备一定数量的黄金管(长 40 mm, 外径 4.2 mm, 厚 0.25 mm), 先将金管的一端焊封, 从另一端将以上 5 组实验体系所用原油及矿物装入金管中(加入原油、矿物以及水的质量比为 1 : 1 : 2), 实验设计所加原油、去离子水和矿物量见表 1。装入样品的黄金管, 在氩气环境中焊封, 然后将其置于一系列高压釜内, 各个高压釜内装有水并且相互连通, 以保证各个釜内压力完全相同, 压力为 50 MPa。把高压釜先放置在炉腔之外, 待炉腔升温至设定温度并恒定之后, 将所有高压釜放置炉腔内, 在 365 °C 恒温条件下进行裂解实验, 之后分别在 12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、84 h、96 h、108 h、120 h、144 h 和 168 h 时取出一个高压釜并淬火。温度误差范围小于 1 °C, 压力误差范围为 1 MPa。

表 1 原油热裂解实验过程中不同实验系列原油、去离子水和矿物的设计用量(mg)
Table 1 Amounts (mg) of crude oil, pure water and minerals used in different series of oil cracking experiments

反应物	原油	去离子水	矿物
原油	60	-	-
原油+水	40	80	-
原油+碳酸钙	60	-	60
原油+二氧化硅	60	-	60
原油+三氧化二铝	60	-	60
原油+水+硫酸镁	50	100	50
原油+水+硫酸钙	50	100	50
原油+水+碳酸钙	50	100	50
原油+水+硫酸镁+5%氯化钠	50	100	50
原油+水+硫酸镁+10%氯化钠	50	100	50
原油+水+硫酸镁+15%氯化钠	50	100	50
原油+水+硫酸镁+20%氯化钠	50	100	50
原油+水+硫酸镁+25%氯化钠	50	100	50
原油+水+硫酸镁(pH = 5)	50	100	50
原油+水+硫酸镁(pH = 6)	50	100	50
原油+水+硫酸镁(pH = 7)	50	100	50
原油+水+硫酸镁(pH = 8)	50	100	50
原油+水+硫酸镁(pH = 9)	50	100	50

1.3 气态烃组分定量分析以及同位素测定

热解完成后,为分析 $C_1\sim C_5$ 气态烃组成,将表面洗净的金管置于固定体积的真空系统中,在封闭条件下用针扎破,让热解气体产物从金管中完全释放出来。该真空系统与 Agilent 公司生产的 7890N 型气相色谱仪直接相连,利用该气相色谱仪的自动进样系统进行成分分析,采用外标法进行定量分析;同时抽取适量热解气体在同位素质谱仪上进行单体烃碳同位素分析。7890N 型气相色谱升温程序:起始温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 3 min,再以 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $190\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 3 min。

单体烃碳同位素分析使用的仪器为 VG 公司生产的 ISOCHROM 型气相色谱/碳同位素比值质谱仪。分析中采用的是 Poraplot Q 型毛细管柱($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$),氦气作载气,升温程序:起始温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 3 min,再以 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $190\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 14 min。所有碳同位素分别重复测定 2 次以上,分析误差优于 $\pm 0.5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同储层介质环境下原油裂解气态烃产率特征

2.1.1 原油裂解过程中水的作用

原油加水和不加水热解、原油+碳酸钙与原油+

碳酸钙+水两组对比实验的结果(如图 1 所示)表明,水的加入可以略微促进原油的热解生气,导致 $C_1\sim C_5$ 气态烃、 H_2 和 CO_2 产率的增加。

不加水条件下,纯原油热解生成的 $C_1\sim C_5$ 气态烃产率自 EasyRo = 1.20% 开始明显增加,总的气态烃产率从 EasyRo = 1.20% 时的约 2 mL/g 增加到 EasyRo = 1.43% 时的 17 mL/g (图 1a); 甲烷则由 1.5 mL/g (EasyRo = 1.10%) 增加到 6.5 mL/g (EasyRo = 1.43%) (图 1b); H_2 和 CO_2 产率则随热演化程度的增加,变化不明显(图 1c 和 1d)。

加水条件下, $C_1\sim C_5$ 气态烃产率自 EasyRo = 1.10% 开始明显增加,总的气态烃产率从 EasyRo = 1.10% 时的约 5 mL/g 增加到 EasyRo = 1.43% 时的 30 mL/g (图 1a); 甲烷则由 0.8 mL/g (EasyRo = 0.96%) 增加到 8 mL/g (EasyRo = 1.43%) (图 1b); H_2 和 CO_2 产率则明显高于不加水条件下的产率,且 CO_2 产率呈现随热演化程度增加而增高的趋势。推测水可能直接或间接地参与了原油裂解生气。

原油+碳酸钙在加水和不加水热解的对比结果同样表明,水的加入可以促进原油的热解生气,同样导致 $C_1\sim C_5$ 气态烃、 H_2 和 CO_2 产率的增加。仅加碳酸钙的条件下,原油生成的 $C_1\sim C_5$ 气态烃产率自 EasyRo = 1.10% 开始明显增加,总的气态烃产率从 EasyRo = 1.10% 时的约 7 mL/g 增加到 EasyRo = 1.43% 时的 40 mL/g (图 1a); 甲烷则由 2 mL/g

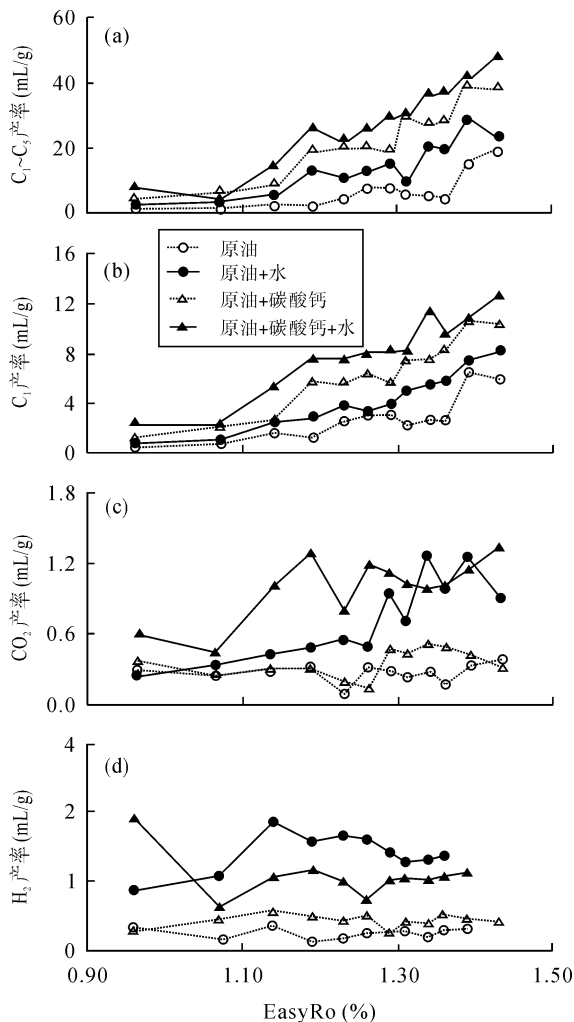


图 1 加水和无水条件下原油热解的气体产率比较

Fig.1 Comparison of the yields of gaseous products from oil cracking with and without adding water

(EasyRo = 1.10%)增加到 10 mL/g (EasyRo = 1.43%) (图 1b)。

有水的碳酸钙条件下, $C_1\sim C_5$ 气态烃产率也是自 EasyRo = 1.10%开始明显增加, 总的气态烃产率从 EasyRo = 1.10%时的约 4 mL/g 增加到 EasyRo = 1.43%时的 50 mL/g (图 1a); 甲烷则由 2 mL/g (EasyRo = 1.10%)增加到 13 mL/g (EasyRo = 1.43%) (图 1b); 乙烷由 0.85 mL/g (EasyRo = 1.10%)增加到约 9 mL/g (EasyRo = 1.43%); H_2 和 CO_2 产率则明显高于不加水条件下的含量。从图 1c 和图 1d 的对比可以看出水的加入主要增加 H_2 和 CO_2 的产率, 对气态烃的产率略有增加; 水和碳酸钙同时存在下, 对气态烃和 H_2 和 CO_2 的产率有明显的增加。

综上所述, 水对原油裂解生气具有促进作用, 此结论与前人的实验结果也是相一致的^[11]。Lewan

et al.^[13-14]研究表明, 在有水参与的情况下, 原油液态烃增加 29%, C_{15+} 烃类增加 33%, 水为反应提供了 H 和 O, 并且可以与反应体系中的有机分子发生歧化反应, 从而加速原油裂解生气过程, 并对烃源岩生气具有促进作用。

2.1.2 原油裂解过程中矿物的作用

由于矿物成分的相对复杂, 相同矿物也可能具有不同的矿物成分。因此, 我们选择二氧化硅、碳酸钙和氧化铝三种组分拟从分子水平来揭示原油裂解过程中矿物基质可能对原油裂解产气的影响。从图 2 可知, 加入主要矿物组分(二氧化硅、碳酸钙和氧化铝)可以明显增加气态烃的产率, 尤其在 EasyRo > 1.0%时更为明显, 然而对 H_2 和 CO_2 的产率则影响不明显。

原油加入矿物裂解情况下, 热解生成的甲烷由 1.8 mL/g (EasyRo = 0.96%)增加到 10 mL/g (EasyRo = 1.43%) (图 2a); 热解生成的 $C_1\sim C_5$ 气态烃产率自 EasyRo = 1.10%开始明显增加, 总的气态烃产率从 EasyRo = 0.96%时的约 4 mL/g 增加到 EasyRo = 1.43%时的 40 mL/g; 总体而言, 相比于纯原油裂解, 加入矿物的反应系列气态烃产率是前者的两倍左右。 H_2 和 CO_2 含量则随热演化程度的增加, 变化不明显, H_2 和 CO_2 产率分别介于 0.2~0.7 mL/g 和 0.2~0.5 mL/g (图 2c 和图 2d)。

但在这个演化阶段, 不同矿物之间的差别则不明显, 推测在这个演化阶段这些组分可能并未直接参与原油裂解的化学反应, 可能更多地提供了一个反应的界面。本次实验采用的温度点对应原油裂解的初期阶段; 高过成熟阶段, 矿物组分对原油裂解生气的影响还有待进一步的研究。

2.2 TSR 对原油裂解生气的影响

一般认为, 只有溶解的硫酸盐才有可能产生 TSR 反应, 固态的硫酸盐类如硫酸钙就没有反应性或反应性极弱, 因此我们向原油中加入硫酸镁、硫酸钙和碳酸钙溶液, 通过对比分析产生的气体产率及同位素特征, 探讨 TSR 发生的条件及对原油裂解生气可能造成的影响。

2.2.1 TSR 对气态产物产率影响

总体上来讲, TSR 反应产生大量烃气与非烃气, $MgSO_4$ 的加入导致总气体产率大大增加。如表 2, 当热解时间为 168 h 时, 发生 TSR 反应的气体的总产率为 52.71 mL/g; 而相应的无 TSR 反应热解体系的

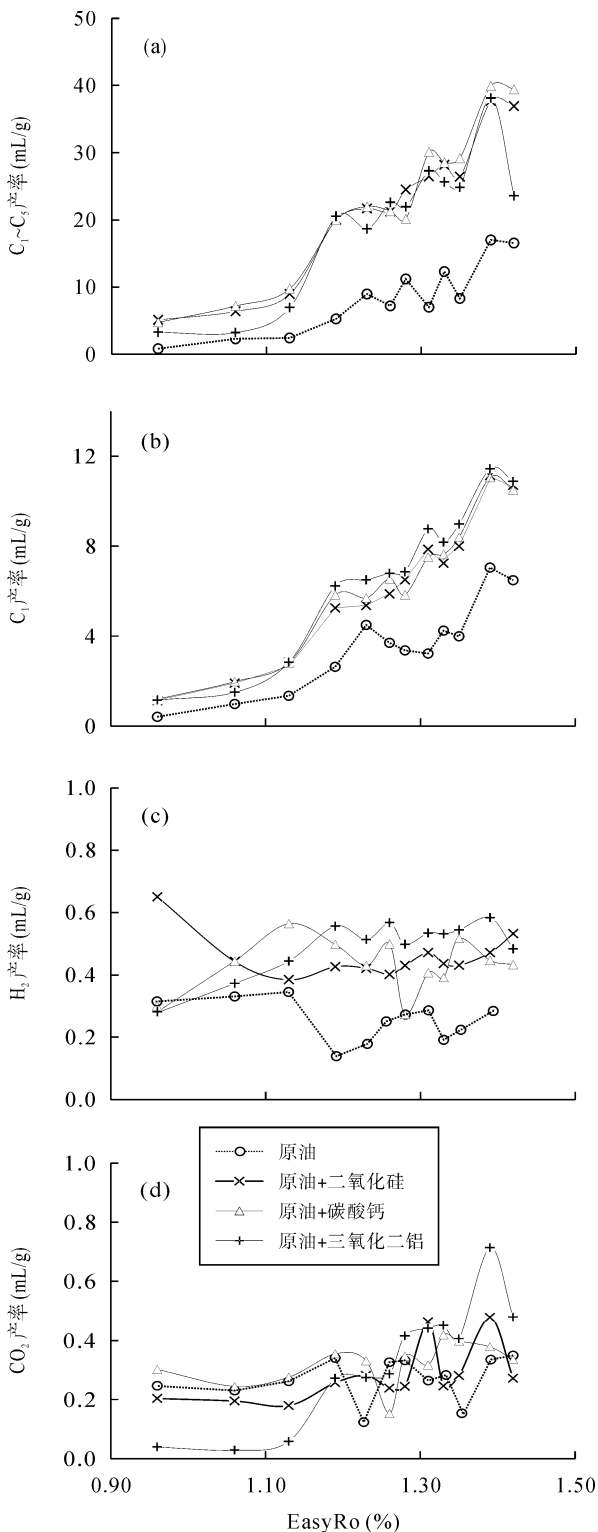


图2 不同矿物组合条件下原油热解的气体产率比较
Fig.2 Comparison of the yields of gaseous products from oil cracking with adding different minerals

气体总产量仅为 21.82 mL/g, 前者约为后者的两倍多; H_2S 与 CO_2 均有较多增长。原油+水系列产生的气体中, 并未检测到有 H_2S 的存在, 这也证明了本次实验所用原油基本不含硫, 而原油+水+硫酸镁系

列在 $EasyRo = 1.43\%$ 时的 H_2S 产量为 31.18 mL/g。

其实在 TSR 反应过程中, 氧化剂硫酸根将低价态的碳元素(烃类中的碳元素)氧化为高价态, 部分高价态的碳以 CO_2 的形式存在; 硫酸根自身高价态的硫元素被还原为低价态, 部分低价态的硫以 H_2S 形式存在^[21]。这表明 TSR 作用的存在加速了烃类或原油的裂解生气过程, 降低了原油的稳定性^[12]。

2.2.2 TSR 对气态产物组成的影响

TSR 反应不仅使体系的烃类气体组分及非烃类气体(H_2S 、 CO_2)含量增加, 同时还导致烃类气体组分变干。我们通过对原油+水、原油+水+碳酸钙、原油+水+硫酸钙和原油+水+硫酸镁四个系列的干燥系数变化, 来探讨 TSR 反应对体系干燥系数的影响。由图 3 可以明显看出, 在 $EasyRo = 0.96\% \sim 1.43\%$ 范围内, 原油+水系列(无 TSR)裂解生气的干燥系数在 0.18~0.40 之间, 原油+水+硫酸镁系列(发生 TSR)的干燥系数明显增大, 总体介于 0.35~0.55 之间, 而原油+水+碳酸钙系列与原油+水+硫酸钙系列的气体干燥系数介于两者之间。

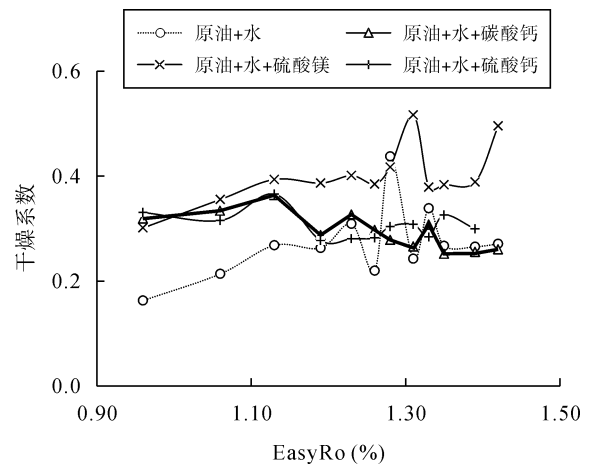


图3 不同系列原油裂解的干燥系数

Fig.3 Variation of dryness value in pyrolysates from different series of oil cracking with thermal maturity (EasyRo)

这里烃类组分干燥系数增大可能有两方面因素: 一是 TSR 反应消耗相对较重的烃类并产生相对较轻的烃类^[30]; 二是从甲烷到乙烷、丙烷、丁烷, TSR 反应体系活化能依次降低, 因此越重的气态烃越容易参与 TSR 反应, 换言之, 由于甲烷相对重烃类具有更高的热稳定性及更低的反应活性, 在 TSR 反应或热演化过程中更容易保存下来。这两种原因共同作用最终会导致 TSR 作用产生的天然气往往具有较高的干燥系数^[12]。

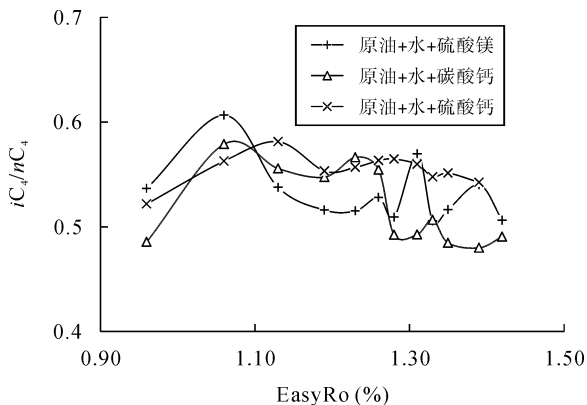
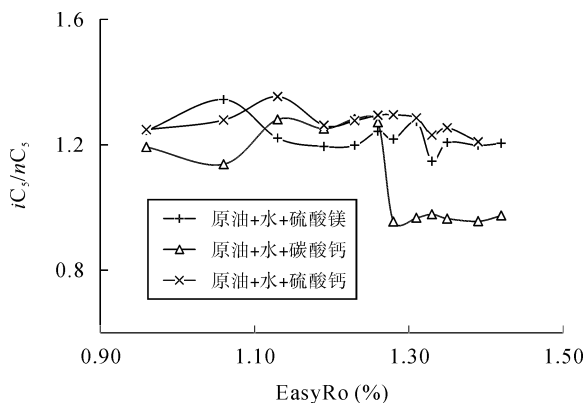
表 2 不同系列原油热解的气体产率(mL/g)

Table 2 Yields of gaseous products in pyrolysates from different series of oil cracking with thermal maturity (EasyRo)

时间 (h)	EasyRo (%)	反应物	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ ~C ₅	C ₁ ~C ₅
168	1.40	原油+水	-	1.35	7.83	4.89	21.09	28.92
168	1.40	原油+水+碳酸钙	-	1.55	12.65	9.29	35.96	48.61
168	1.40	原油+水+硫酸钙	1.07	19.09	13.54	9.30	31.73	45.28
168	1.40	原油+水+硫酸镁	31.18	4.38	26.12	11.49	26.59	52.71

3 个实验系列的 iC_4/nC_4 比值随 EasyRo 值变化关系见图 4。对于原油+水+碳酸钙(无 TSR 反应)组, 该比值总体介于 0.4~0.5 之间; 而原油+水+硫酸镁(发生 TSR 反应)组, 该比值较前者有所提高, 介于 0.5~0.6 之间; 原油+水+硫酸钙(轻微 TSR 反应)组, iC_4/nC_4 比值总体介于前两者之间。

3 个系列的 iC_5/nC_5 值随 EasyRo 值的变化关系见图 5。原油+水+硫酸镁系列该比值相对于 iC_4/nC_4 比值有较大提高, 介于 1.2~1.4 之间; 值得注意的是, 对于原油+水+碳酸钙(无 TSR 反应)系列, 在 EasyRo=1.2%~1.43%范围内, iC_5/nC_5 值相比 TSR 反应组有所降

图 4 不同系列原油裂解的 iC_4/nC_4 比值Fig.4 Variation of iC_4/nC_4 in pyrolysates from different series of oil cracking with thermal maturity (EasyRo)图 5 不同系列原油裂解的 iC_5/nC_5 比值Fig.5 Variation of iC_5/nC_5 in pyrolysates from different series of oil cracking with thermal maturity (EasyRo)

低, 介于 1.1~1.3 之间, 但是在 EasyRo = 1.30%~1.49% 范围内, 该比值异常低, 大约维持在 0.95 左右。

iC_4/nC_4 与 iC_5/nC_5 在地质体中是两个比较有效的成熟度参数, 异构烷烃有较强的抵抗力。一般认为在有机质成熟过程中直链正构烷烃主要通过自由基断裂反应来形成, 而带支链的异构烷烃主要是通过碳阳离子反应来形成的, 并且低温下以碳阳离子断裂为主, 而高温下以自由基断裂占优势^[31]。所以, 一般而言, 原油样品随着有机质成熟度增加, iC_4/nC_4 与 iC_5/nC_5 比值逐渐降低并趋于稳定, 后者尤其明显(图 4 与图 5)。然而无论是 iC_4/nC_4 还是 iC_5/nC_5 , 原油+水+硫酸镁系列相比其他组, 比值均有不同程度的提高, 这也从侧面说明 TSR 反应加速了碳阳离子的反应过程, 促进原油裂解, 这与前人的一些实验研究结果是一致的^[11,31]。

2.2.3 TSR 对原油裂解气同位素值的影响

分析所测得的碳同位素值见表 3。TSR 对天然气的气态烃同位素组成也有较大影响。实验获得的甲烷碳同位素总体偏轻, 主体介于 -40.2‰~-49.5‰(VPDB)之间。硫酸镁的加入对甲烷同位素影响较大, 与没有加入硫酸镁的系列相比, 两者最大差值高达 6‰。从表 3 可以看出, 对于无 TSR 反应组(原油+水), 随着热解时间的增加, 甲烷同位素有先减小再增大的趋势, 总体介于 -45.6‰~-48.3‰(VPDB), 个别点达到 -49.3‰(VPDB)。发生 TSR 反应后(原油+水+硫酸镁), 甲烷同位素明显增重, 尤其对于低成熟阶段, 最大差值可达 6‰。随着热解时间的增加, 甲烷同位素值总体上由重变轻, 总体介于 -40.4‰~-45.9‰(VPDB), 差值可达 5.5‰左右。对于乙烷与丙烷气来讲, 同位素值总体也有变重趋势, 但没有甲烷气那么明显, 最高差值可达 4‰左右。无 TSR 反应组, 随着热解时间增加, 乙烷同位素值总体差异不大, 介于 -38.6‰~-41.2‰(VPDB), 丙烷气介于 -36.4‰~-38.5‰(VPDB)。加入硫酸镁后, 总体上使乙烷与丙烷的同位素增重, 尤其从 96 h 后更加明显。

这里乙烷与丙烷碳同位素之所以增重是由于

表 3 不同系列原油裂解产物的同位素值(‰, VPDB)

Table 3 Carbon isotopic values of gaseous hydrocarbons in pyrolysates from different series of oil cracking

时间 (h)	EasyRo (%)	反应物	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$
12	0.96	原油+水	-46.6	-38.6	-36.4	8.0
24	1.07	原油+水	-46.5	-40.3	-36.7	6.2
36	1.14	原油+水	-46.6	-41.2	-38.2	5.4
48	1.19	原油+水	-46.7	-40.4	-37.3	6.3
60	1.23	原油+水	-45.6	-40.2	-37.6	5.4
72	1.26	原油+水	-47.6	-41.0	-38.4	6.6
84	1.29	原油+水	-45.6	-39.3	-37.2	6.4
96	1.31	原油+水	-48.3	-40.2	-37.5	8.2
10	1.34	原油+水	-49.2	-40.4	-37.6	8.8
120	1.36	原油+水	-47.1	-39.7	-37.3	7.4
144	1.39	原油+水	-47.4	-41.0	-38.5	6.4
168	1.43	原油+水	-46.4	-40.8	-38.4	5.6
12	0.96	原油+水+硫酸镁	-40.4	-41.3	-37.1	-1.0
24	1.07	原油+水+硫酸镁	-42.5	-41.4	-37.2	1.2
36	1.14	原油+水+硫酸镁	-42.4	-40.3	-36.2	2.1
48	1.19	原油+水+硫酸镁	-42.6	-39.4	-35.4	3.2
60	1.23	原油+水+硫酸镁	-42.7	-39.8	-35.3	2.9
72	1.26	原油+水+硫酸镁	-44.1	-39.9	-37.6	4.2
84	1.29	原油+水+硫酸镁	-42.9	-38.0	-36.6	4.8
96	1.31	原油+水+硫酸镁	-43.8	-38.3	-36.2	5.6
10	1.34	原油+水+硫酸镁	-45.6	-37.5	-35.7	8.1
120	1.36	原油+水+硫酸镁	-45.1	-38.3	-35.8	6.8
144	1.39	原油+水+硫酸镁	-45.4	-38.1	-36.4	7.4
168	1.43	原油+水+硫酸镁	-45.9	-37.8	-35.8	8.1

TSR 反应加大了碳同位素的分馏, 改变了 C—C 键断裂时的分馏效应。在 TSR 消耗烃类的过程中, 由于 ^{12}C — ^{12}C 键优先断裂, ^{12}C 更多地参与了 TSR 反应, 而 ^{13}C 则更多地保留在残留的烃类中, 使反应后残留的烃类中相对富集 ^{13}C , 而轻碳同位素则更多转移到次生方解石和二氧化碳中去了, 最终导致所生成产物的同位素变重^[28]。而气态烃同位素值往往是天然气源岩判识的重要标志^[32], 因此在发生过 TSR 反应的地区利用碳同位素指标时应考虑 TSR 对其造成的影响。

利用天然气碳同位素特征可对天然气成因类型划分^[32]。例如, $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 与 $\delta^{13}\text{C}_2$ 关系图就可以用来判断天然气类型^[33], 而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 关系图可较好地反映母质性质及成熟度^[34]。本文对比了原油+水系列组与原油+水+硫酸镁系列组的 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 变化值, 结果见表 3。无 TSR 反应(原油+水)系列的 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值随着成熟度增加变化不大, 总体介于 5.4~8.8 之间; 加入硫酸镁后, $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值

明显变小, 裂解初期尤为明显。随着成熟度增加, 该值从 EasyRo = 0.96% 时的 -1.0‰ 增加到 EasyRo = 1.43% 时的 8.1‰, 总体范围变宽。

综合以上数据, TSR 反应增大甲烷、乙烷与丙烷的碳同位素分馏, 使得烃类气体的碳同位素值增重; 同时 TSR 使一些同位素指标发生变化, 因此在某些膏岩区运用同位素值进行气源对比时应考虑 TSR 可能造成的影响。同时碳同位素分馏会影响人们对 TSR 相关天然气母质来源、成因类型和演化过程的判断, 因此今后应加强 TSR 对烃类碳同位素分馏影响的实验研究。然而模拟实验条件下获得的同位素指标能否直接运用于地质勘探, 还要充分考虑实际地质储层中各种复杂多变的可能性。

2.3 不同水介质条件对 TSR 反应的影响

控制 TSR 反应启动的因素前人已有大量研究, 例如: 原油的组分特征、原油中不稳定含硫化物 (Labile organosulfur compounds, LSC) 的含量、硫酸

盐类型等^[35-37]。然而地质条件的复杂多变,使得实际的 TSR 反应会发生在不同流体介质中。因此为了进一步探讨流体介质中不同盐度以及酸碱度可能对 TSR 反应的影响,本文选用原油+水+硫酸镁系列作为参照,分别在不同盐度的氯化钠存在情况下以及不同 pH 条件下(pH = 5、6、7、8 和 9)进行恒温热模拟实验。

2.3.1 盐 度

表 4 结果显示,加入一定量的氯化钠对 TSR 具有明显促进作用。总体上加入氯化钠使得体系 C₁~C₅ 总烃、C₁、C₂、H₂S 和 CO₂ 的产率均有所提高,其中非烃气体 H₂S 产率增加最为明显。例如在同样的裂解时间(168 h)下,原油+水+硫酸镁系列生成的 H₂S 产率为 31.18 mL/g;而原油+水+硫酸镁+5%氯化钠系列生成的 H₂S 产率为 141.1 mL/g。后者约为前者的四倍左右。

值得注意的是,本次实验采取加入不同盐度(5%、10%、15%、20%和 25%)的氯化钠溶液,但是对比后发现盐度的变化对气体产率影响并不大,初步推测氯化钠溶液可能只是改善了反应体系的介质环境,一定的盐度促进了 MgSO₄ 的水解,从而更有利于 TSR 反应的发生。

不同的盐度条件下,TSR 反应生成气的碳同位素值如表 5 所示。可以发现盐度对生成的气态烃同位素值也有明显影响,乙烷气、丙烷气变化尤其明显。在同样裂解时间(168 h)下,原油+水+硫酸镁体系的乙烷碳同位素值为-37.8‰(VPDB),加入 5%的氯化钠溶液后,该值变为-33.8‰(VPDB),后者同位素明显增重,两者差值高达 4‰。同样丙烷同位素差值最高可达 2‰;另外,一定的盐度也会使 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值增大,原油+水+硫酸镁体系在裂解时间 168 h 时的 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值为 8.1,加入 5%的氯化钠溶液

表 4 不同水介质条件下原油热解反应的气体产物产率(mL/g)
Table 4 Yield of gaseous products from oil cracking in different aqueous solutions

时间 (h)	EasyRo (%)	反应物	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ ~C ₅	C ₁ ~C ₅
168	1.43	原油+水+硫酸镁	31.18	4.38	26.12	11.49	26.59	52.71
168	1.43	原油+水+硫酸镁+5%氯化钠	141.1	6.87	35.93	25.28	60.21	96.15
168	1.43	原油+水+硫酸镁+10%氯化钠	128.9	6.02	29.57	21.04	49.69	79.27
168	1.43	原油+水+硫酸镁+15%氯化钠	141.5	1.97	29.99	22.51	53.20	83.20
168	1.43	原油+水+硫酸镁+20%氯化钠	198.7		18.61	8.38	24.26	42.88
168	1.43	原油+水+硫酸镁+25%氯化钠	130.8	2.46	21.05	14.08	33.44	54.49
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 5)	51.6	3.16	26.46	16.22	49.63	76.09
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 6)	46.8	1.00	31.18	18.60	56.57	87.76
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 7)	53.7	2.22	29.25	16.67	49.67	78.92
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 8)	41.8	1.26	34.31	19.30	52.51	86.82
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 9)	51.9	1.65	35.25	20.20	60.78	96.03

表 5 不同水介质条件下原油热解反应的气体产物碳同位素值(‰, VPDB)
Table 5 Carbon isotopic values of gaseous hydrocarbons generated from oil cracking in different aqueous solutions

时间 (h)	EasyRo (%)	反应物	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$
168	1.43	原油+水+硫酸镁	-45.9	-37.8	-35.8	8.12
168	1.43	原油+水+硫酸镁+5%NaCl	-45.4	-33.8	-33.1	11.55
168	1.43	原油+水+硫酸镁+10%NaCl	-46.0	-33.4	-33.2	12.58
168	1.43	原油+水+硫酸镁+15%NaCl	-47.0	-33.4	-32.5	13.59
168	1.43	原油+水+硫酸镁+20%NaCl	-47.0	-34.0	-34.2	13.01
168	1.43	原油+水+硫酸镁+25%NaCl	-45.9	-33.6	-33.2	12.24
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 5)	-46.1	-38.0	-35.9	8.06
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 6)	-44.5	-37.3	-35.2	7.16
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 7)	-44.5	-37.5	-36.3	6.98
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 8)	-44.7	-37.5	-36.0	7.17
168	1.43	原油+水+硫酸镁(pH = 9)	-44.9	-37.6	-34.8	7.26

后, 该值变为 11.5。然而, 和产率一样, 各个体系对应的烃类气体同位素值并没有随着盐度的增加发生明显的变化。

其实正常情况下, 硫酸镁溶液中的 Mg^{2+} 被 6 个水分子所包围, 游离的 SO_4^{2-} 往往难以刺穿阳离子周围的水分子保护层, 从而与 Mg^{2+} 直接键合形成接触离子对(CIP)^[38]。然而, 如果反应体系中有盐溶液的存在, 随着溶液中的离子强度或盐度的增加, 都会弱化 Mg^{2+} 与水分子间的相互作用或引起水分子极性减弱, 使得阴阳离子的直接键合变得相对容易, 并促进硫酸盐接触离子对(CIP)的形成, 最终引起溶液中 CIP 含量的增加, 并加速 TSR 反应的启动与反应^[12,23]。但是不同的盐度究竟会多大程度上影响 TSR 反应以及盐度对 TSR 反应同位素值变化的机理及作用机制还需要进一步精细的实验研究。

2.3.2 pH

考虑到实际地质条件, 本文选择不同酸碱性水介质条件(pH = 5、6、7、8、9)进行了原油+水+硫酸镁的热解实验, 结果见表 3。结果表明, 水介质在 pH 在 5~6 的弱酸性范围内, 似乎对 TSR 反应并无太大影响, 与 pH = 7 的参照组实验相比, 无论是气态烃、非烃的产率, 还是同位素值, 均无太大变化; 然而当水介质的 pH 达到 9 时, 相比于 pH = 7 的参照组, C_1 ~ C_5 总烃与 C_1 、 C_2 的产率均有所提高。其实在此之前也有一些学者将 pH 作为影响 TSR 反应的因素进行考虑, 例如 Zhang *et al.*^[27] 的研究表明, 在具强反应活性的 H_2S 存在下, 只有当硫酸钙体系的 pH 值约为 3 的时候, TSR 反应才有可能发生。而实际地层水的 pH 值通常在 6.5~8.5, pH = 3 这样的较强酸性条件在储层中较难存在。综上所述, 弱酸性环境能对油藏中的 TSR 反应影响不会太大, 而弱碱性对 TSR 反应具有促进作用。

3 结 论

(1) 在模拟实验条件下, 纯原油裂解与原油+水裂解实验对比发现, 水对原油裂解生气具有促进作用, 使得气态烃、 H_2 和 CO_2 的产率均有所提高; 原油+碳酸钙裂解与原油+碳酸钙+水裂解实验同样表明原油在水和碳酸钙同时存在的条件下, 气态烃、 H_2 和 CO_2 产率均有较大提高。

(2) 原油裂解过程中, 加入主要矿物组分(二氧化硅、碳酸钙和氧化铝)可以明显增加气态烃的产率,

尤其在 EasyRo > 1.0% 时更为明显, 然而对 H_2 和 CO_2 的产率则影响不明显。在 EasyRo = 0.96%~1.43% 范围内, 不同矿物之间的差别则不明显, 推测这些组分的存在并未直接参与原油裂解的化学反应, 可能更多地提供了一个反应的界面。高过成熟阶段, 矿物组分对原油裂解生气的影响还有待进一步的研究。

(3) 硫酸镁矿物可以启动 TSR 反应, 并且明显促进原油裂解生气, 使得气态烃、 H_2S 、 CO_2 的产率明显提高; 同时 TSR 反应使得气体组分的干燥系数、异构烷烃与正构烷烃比值均有所增大。

(4) TSR 反应造成烃类富集 ^{13}C ; 一定的盐度会促进 TSR 反应, 使得碳同位素进一步增重, 乙烷尤其明显, 最大差值可达 4‰。 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ 值也会随盐度有明显增加, 因此在利用各种图版判识天然气成因及指标时, 应考虑地层中 TSR 以及盐度可能对其造成的影响。然而模拟实验条件下获得的同位素指标能否直接运用于地质勘探, 还要充分考虑实际地质储层中各种复杂多变的可能性。

本工作得到国家科技重大专项(2011ZX05008-002-32)和中国地质调查局地质调查工作项目([2014]03-030-003)的经费支持。

参考文献(References):

- [1] Behar F, Kressmann S, Vandenbroucke M, Rudkiewicz J L. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking [J]. *Org Geochem*, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [2] Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, Marquis F, Espitalie J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. *Org Geochem*, 1997, 26(5/6): 321-339.
- [3] Lewan M D. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis [M]//Engel M H, Macko S A. *Organic Geochemistry*. S.I.: Plenum, 1993: 419-442.
- [4] Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of oil and gas formation kinetics from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. *Nature*, 1987, 327(6117): 52-54.
- [5] Behar F, Lewan M D, Lorant F. A Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions [J]. *Org Geochem*, 2003, 34(4): 575-600.
- [6] Liu J Z, Tang Y C. One example of predicting methane generation yield by hydrocarbon generating kinetics [J]. *Chinese Sci Bull*, 1998, 43(11): 1187-1191.
- [7] Zhang H Z, Geng A S, Xiong Y Q. Closed-system programmed-temperature pyrolysis on *n*-octadecane: Implications for the conversion of oil to gas [J]. *Geochem J*, 2008, 42(5): 403-412.

- [8] Horsfield B, Schenk H J, Mills N. Closed-system pro-grammed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir [J]. *Org Geochem*, 1992, 19(1-3): 191-204.
- [9] 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 [J]. *Org Geochem*, 1997, 26(7/8): 467-481.
- [10] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics [J]. *Org Geochem*, 2000, 31(6): 553-575.
- [11] 帅燕华, 张水昌, 罗攀, 刘金钟, 胡国艺. 地层水促进原油裂解成气的模拟实验证据[J]. *科学通报*, 2012, 57(30): 2857-863.
Shuai Yanhua, Zhang Shuichang, Luo Pan, Liu Jinzhong, Hu Guoyi. Experimental evidence for formation water promoting crude oil cracking to gas [J]. *Chinese Sci Bull*, 2012, 57(35): 4587-4593.
- [12] 张水昌, 朱光有, 何坤. 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[J]. *岩石学报*, 2011, 27(3): 809-826.
Zhang Shui-chang, Zhu Guang-you, He Kun. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and reformation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2011, 27(3): 809-826 (in Chinese with English abstract).
- [13] Lewan M. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(17): 3691-3723.
- [14] Lewan M D, Roy S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation [J]. *Org Geochem*, 2011, 42(1): 31-41.
- [15] 肖七林, 孙永革, 张永东. 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[J]. *科学通报*, 2010, 55(29): 2844-2851.
Xiao Qilin, Sun Yongge, Zhang Yongdong. The role of reservoir mediums in natural oil cracking: Preliminary experimental results in a confined system [J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55(33): 3787-3793.
- [16] 赵孟军. 塔里木发现和证实两种裂解气[J]. *天然气工业*, 2001, 21(1): 35-38.
Zhao Meng-jun. Two pyrolytic gases found and proved in Tarlimu basin [J]. *Nat Gas Ind*, 2001, 21(1): 35-38 (in Chinese with English abstract).
- [17] 姜兰兰, 潘长春, 刘金钟. 矿物对原油裂解影响的实验研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(2): 165-173.
Jiang Lan-lan, Pan Chang-chun, Liu Jin-zhong. Experimental study on effects of minerals on oil cracking [J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 165-173 (in Chinese with English abstract).
- [18] 赵文智, 王兆云, 王红军, 汪泽成, 张水昌, 王震, 张庆春. 不同赋存状态油裂解条件及油裂解型气源灶的正演和反演研究[J]. *中国地质*, 2006, 33(5): 952-965.
Zhao Wen-zhi, Wang Zhao-yun, Wang Hong-jun, Wang Ze-cheng, Zhang Shui-chang, Wang Zhen, Zhang Qing-chun. Cracking conditions of oils existing in different modes of occurrence and forward and backward inference of gas source rock kitchen of oil cracking type [J]. *Geol China*, 2006, 33(5): 952-965 (in Chinese with English abstract).
- [19] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 王红军. 不同地质环境下原油裂解生气条件[J]. *中国科学(D 辑)*, 2007, 37(suppl 2): 63-68.
Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, Wang Hongjun. The condition of crude oil crack to gas in different geologic environment [J]. *Sci China (D)*, 2007, 37(suppl 2): 63-68 (in Chinese).
- [20] 冯子辉, 迟元林, 杜洪文, 霍秋立, 侯读杰. 原油在储层介质中的加水裂解模拟实验[J]. *沉积学报*, 2002, 20(3): 505-510.
Feng Zi-hui, Chi Yuan-lin, Du Hong-wen, Huo Qiu-li, Hou Du-jie. Carbon isotopic composition and yield of gaseous hydrocarbon by oil hydrous pyrolysis in rock medium [J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2002, 20(3): 505-510 (in Chinese with English abstract).
- [21] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 王小芳, 潘立银, 吕玉珍, 付小东, 张敬芝, 卿颖, 刘金钟. TSR 对气态烃组分及碳同位素组成的影响——高温高压模拟实验的证据[J]. *石油实验地质*, 2012, 34(1): 66-70.
Zhang Jian-yong, Liu Wen-hui, Tenger, Wang Xiao-fang, Pan Li-yin, Lü Yu-zhen, Fu Xiao-dong, Zhang Jing-yi, Qing Ying, Liu Jin-zhong. Influences of TSR on gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes: revelations from high-temperature and high-pressure simulation experiments [J]. *Pet Geol Exp*, 2012, 34(1): 66-70 (in Chinese with English abstract).
- [22] 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 钟宁宁. 硫酸盐热化学还原反应的研究进展[J]. *石油大学学报*, 2005, 29(1): 150-155.
Ding Kang-le, Li Shu-yuan, Yue Chang-tao, Zhong Ning-ning. Review of thermochemical sulfate reduction [J]. *J Univ Pet*, 2005, 29(1): 150-155 (in Chinese with English abstract).
- [23] 张水昌, 帅燕华, 何昆, 米敬奎. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 739-748.
Zhang Shui-chang, Shuai Yan-hua, He Kun, Mi Jing-kui. Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction (TSR) [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2012, 28(3): 739-748 (in Chinese with English abstract).
- [24] 伊琴, 宋之光, 刘金钟. 硫对原油裂解气组成及碳同位素组成的影响[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 309-314.
Yi Qin, Song Zhi-guang, Liu Jin-zhong. Influences of sulfur on composition of oil cracked gas and carbon isotopes [J]. *Oil Gas Geol*, 2010, 31(3): 309-314 (in Chinese with English abstract).
- [25] Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation — Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils [J]. *AAPG Bull*, 1974, 58(11): 2295-2318.
- [26] Cai C F, Warden R H, Bottrell S H. Thermochemical sulphate

- reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. *Chem Geol*, 2003, 202(1/2): 39–57.
- [27] 张水昌, 帅燕华, 朱光有. TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据[J]. *中国科学(D 辑)*, 2008, 38(3): 307–311.
Zhang Shuichang, Shuai Yanhua, Zhu Guangyou. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: Evidence from simulation experiments [J]. *Sci China (D)*, 2008, 51(3): 451–455.
- [28] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星, 李剑. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. *中国科学(D 辑)*, 2005, 35(11): 1037–1046.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Dai Jinxing, Li Jian. Evidence of isotope about TSR factor in the northeast of Sichuan basin which contain H₂S highly [J]. *Sci China (D)*, 2005, 35(11): 1037–1046 (in Chinese).
- [29] 潘长春, 耿安松, 钟宁宁, 刘金钟. 矿物和水对干酪根热解生烃作用的影响——甾、藿烷(烯)的形成与热演化[J]. *地质学报*, 2006, 80(3): 446–453.
Pan Chang-chun, Geng An-song, Zhong Ning-ning, Liu Jin-zhong. The effects of minerals and water on Hydrocarbon Generation from kerogen: Steranes and triterpane generation and maturation [J]. *Acta Geol Sinica*, 2006, 80(3): 446–453 (in Chinese with English abstract).
- [30] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 王晓锋, 卿颖, 马凤良. 硫化氢形成与 C₂₊ 气态烷烃形成的同步性研究——几个模拟实验的启示[J]. *地球科学进展*, 2008, 23(4): 390–400.
Zhang Jian-yong, Liu Wen-hui, Tenger, Wang Xiao-feng, Qing Ying, Ma Feng-liang. The generation synchronicity of H₂S and C₂₊ gasous alkane — Implications of some simulation experiment [J]. *Adv Earth Sci*, 2008, 23(4): 390–400 (in Chinese with English abstract).
- [31] 李广之, 吴向华. 异构比 ϕ_{iC_4}/ϕ_{nC_4} 和 ϕ_{iC_5}/ϕ_{nC_5} 的石油地质意义[J]. *物探与化探*, 2002, 26(2): 135–138.
Li Guang-zhi, Wu Xiang-hua. The petroleum geological significance of isomerization rates ϕ_{iC_4}/ϕ_{nC_4} and ϕ_{iC_5}/ϕ_{nC_5} [J]. *Geophys Geochem Explor*, 2002, 26(2): 135–138 (in Chinese with English abstract).
- [32] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. *天然气地球科学*, 1993 (2/3): 1–40.
Dai Jin-xing. The characteristic of carbon isotopes of gaseous hydrocarbon and identification of different kinds of gases [J]. *Nat Gas Geosci*, 1993 (2/3): 1–40 (in Chinese with English abstract).
- [33] 沈忠民, 姜敏, 刘四兵, 朱宏权, 宫亚军. 四川盆地陆相天然气成因类型划分与对比[J]. *石油实验地质*, 2010, 32(6): 560–565.
Shen Zhong-min, Jiang Min, Liu Si-bing, Zhu Hong-quan, Gong Ya-jun. Partition and contrast on genetic type of continental natural gas in the sichuan basin [J]. *Pet Geol Exp*, 2010, 32(6): 560–565 (in Chinese with English abstract).
- [34] 刘光祥, 陶静源, 潘文蕾, 吕俊祥. 川东北及川东区天然气成因类型探讨[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(6): 512–516.
Liu Guang-xiang, Tao Jing-yuan, Pan Wen-lei, Lü Jun-xiang. Genetic types of the natural gas in the northeast and the east of Sichuan basin [J]. *Pet Geol Exp*, 2002, 24(6): 512–516 (in Chinese with English abstract).
- [35] Zhang T W, Ellis G S, Wang K S. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. *Org Geochem*, 2007, 38(6): 897–910.
- [36] Zhang T W, Ellis G S, Walters C C. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments [J]. *Org Geochem*, 2008, 39(3): 308–328.
- [37] Zhu G Y, Zhang S C, Liang Y B, Zhou G Y, Wang Z J. Origin mechanism and controlling factors of natural gas reservoir of Jialingjiang Formation in eastern Sichuan Basin [J]. *Acta Geol Sinica*, 2007, 81(5): 805–817.
- [38] Zhang Y H, Chan C K. Study of contact ion pairs of supersaturated magnesium sulfate solutions using Raman scattering of levitated single droplets [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 9191–9196.