

文章编号: 1001- 6112(2006)01- 0073- 05

高温高压下水中有机质降解过程的原位观测

——以干酪根和沥青质为例

陈晋阳¹, 张红², 郑海飞³, 曾贻善³

(1. 上海大学 环境与化工学院, 上海 201800; 2 中国科学院广州地球化学研究所
中国科学院研究生院, 广州 510640; 3 北京大学 地球与空间学院, 北京 100871)

摘要: 采用热液对顶砧压腔装置, 对高温高压水中干酪根和沥青质的热解过程进行了原位观测。结果发现干酪根和沥青质在高温高压水中的热解行为存在很多的差别: 干酪根不溶于高温高压水中, 并保持固相状态直到发生异相降解反应, 生成的小分子的液相和气相烃类化合物能够与高温高压下的水混溶, 而当温度降低后这些烃类物质则从水中析出; 沥青质在高温高压下首先与水混溶, 混溶后随着温度和压力的继续升高发生降解反应, 最终生成类似石墨结构的碳物质。

关键词: 高温高压; 干酪根; 沥青质; 有机质降解; 热液对顶砧压腔; 原位观测

中图分类号: TE19

文献标识码: A

水在地球内部广泛存在, 其对有机质的稳定性和反应性有着很大的影响^[1-7], 已经知道有机质的变质作用及石油天然气的形成和运移都与地球内部高温高压水密切相关^[8-13]。实验研究发现在有水和无水参与条件下, 生油有机质降解的生烃率和产物的组成特征都存在着变化^[14-20]。高温高压下水中有机质的稳定性和降解过程的研究具有重要的地质意义, 此外, 这些研究对于有机污染物在高温高压水中的降解^[21-26]和生物质能的开发和应用^[27-30]也都非常重要。

虽然目前对于地球内部有机质降解生烃过程中水的重要性已经获得了普遍的共识, 但是对降解过程的了解很少, 采用新技术进行油气形成理论的研究具有重要的意义^[31, 32]。为了认识有机质在高温高压水作用条件下的原位降解过程, 本文利用一种新设计的热液对顶砧压腔装置^[33], 通过显微摄像系统研究了干酪根和沥青质的有机质变化过程。

1 实验部分

图 1 为高温高压水中有机质变化原位观测的实验装置示意图, 其主要由高压腔体、温控仪表、显微镜、CCD 摄像头以及计算机系统组成。其中高压腔体是关键部件, 它通过 2 个压砧和中间有一个小圆孔的垫片挤压形成封闭空间作为样品腔, 压力通过 2 个压砧挤压来调节, 主要结构和原理见参考文献^[33]。由于压砧顶面的面积很小, 所以需要通过显微镜放大来

观测。显微镜上安装一个 CCD 摄像头, 然后连接到计算机, 从而在计算机上观测和保存图像。

本实验采用刚玉作为压砧, 其顶面直径约 1.2 mm。垫片为黄铜片, 厚约 1 mm, 样品孔直径约 0.6 mm。垫片先固定在下顶砧面上, 在样品孔中加入有机质后, 利用微型注射器向孔内加入水, 然后合上压腔。通过移动上压砧向样品腔中放入气泡, 以此来控制和利用水的状态方程计算压力。装好样品后就可以将压腔放置于显微镜下进行高温高压原位

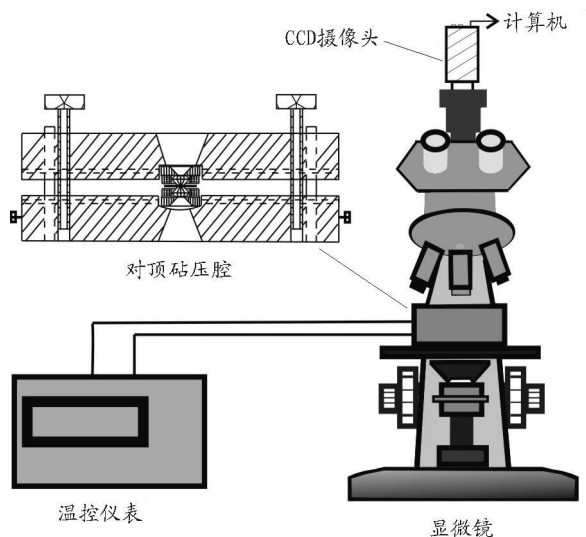


图 1 高温高压水中有机质热解的原位观测装置
Fig. 1 The visualization system of organic matter in water at high temperature and high pressure

收稿日期: 2005- 03- 13; 修订日期: 2006- 01- 20。

作者简介: 陈晋阳(1971—), 男(汉族), 湖北新洲人, 副教授, 主要从事高温高压下流体性质的研究。

基金项目: 国家自然科学基金(10299040 和 40302012)。

观测实验。

实验时在温度 < 200 °C 时, 升温速率控制在 4 °C/min; 在 200~ 300 °C 范围内, 升温速率约为 2 °C/min; 随后则减为 1 °C/min。降温过程的速率一般控制在 15 °C/min 以内, 避免快速降温可能导致的顶砧破裂。

本实验所采用的干酪根和沥青质样品采自塔里木盆地轮南海相产油区, 样品在降解反应前后都进行了拉曼光谱分析。拉曼光谱为 RENISHAW System RM-1000, Ar+ 激光器, 波长为 514 nm, 功率 50 mW, 狭缝 50 nm, 50 倍的 Olympus 物镜。测定的波数范围为 100~ 4 000 cm⁻¹, 收集时间为 30 s。

2 实验结果分析

干酪根是主要生油母质, 它是指一切不溶于普通有机溶剂的沉积岩中的有机质; 而沥青质是干酪根降解成油的中间产物, 它是烃源岩中具有代表性的原生有机质, 继承了干酪根母体结构的特性。本实验所用的干酪根和沥青质样品拉曼光谱见图 2, 它们在 1 600, 1 350 cm⁻¹ 左右都出现了 2 个比较宽的拉曼峰。前者起因于分子的芳香结构平面上 C—C 键振动, 后者则归因于无序结构和芳香结构单元间的缺陷, 2 峰之间的距离和面积比与成熟度密切相关^[34]。本文所用的干酪根 2 峰间的距离为 215 cm⁻¹, 面积比 (1 600 cm⁻¹ 附近的峰/1 350 cm⁻¹ 附近的峰) 为 2.42; 而沥青质相应值则分别为 197 cm⁻¹ 和 3.28, 此结果与沥青质的演化成熟度相一致。

2.1 高温高压水中干酪根的变化

图 3 为实验中观测的干酪根降解过程的原位变化图像。在升温过程中, 样品室内气泡的消失温度为 102 °C, 根据此均一温度值利用水的状态方程计算压力^[35]。

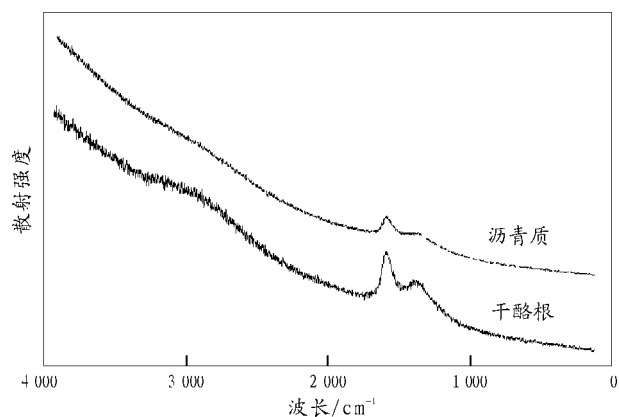


图 2 实验样品干酪根和沥青质的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of the samples of kerogen and asphalt

在升温过程中, 在 330 °C、426.6 MPa 条件下干酪根的边缘开始变光滑, 而在此之前没有观察到干酪根发生明显的变化。当温度进一步升高到 350 °C 时, 可以观察到干酪根开始减小, 其固体边缘出现液滴, 这可能是由于部分干酪根发生降解生成液态化合物所致。随着温度继续升高, 固体变小的速度越来越快, 不溶的液体产物也在不断地增多。当温度升高到 400 °C 时, 样品室内开始出现气泡, 表明此时降解产生了气相有机物。随着温度的进一步升高, 气泡开始有所增加, 大约在 413 °C 时气泡量达到最大值, 随后其缓慢地减少, 而液滴则一直呈减少趋势。在温度升高至 435 °C 时, 样品室内的液滴和气泡几乎全部消失。在实验的最高温度 450 °C 时, 样品室内除了很少的固体物外, 非常透明。

在降温过程中, 在 278 °C 时样品室内可以观测到有气泡析出, 在温度降到室温后样品室中出现了很多的气态和液态物质。为了确定降到室温后固体残余物的成分, 对这些固体残余物进行了拉曼光谱分析, 结果见图 4。从图上可以发现这些固体残余物与干酪根样品的拉曼光谱峰完全不同, 没有出现干酪根的特征峰。在 3 000, 1 600 cm⁻¹ 附近出现了 2 个较宽的拉曼光谱峰, 说明残余物具有脂肪烃特征。

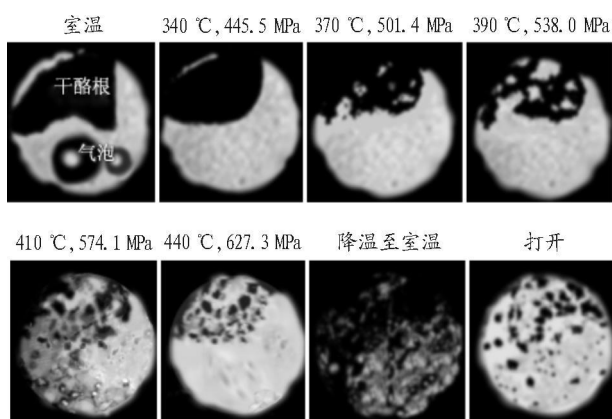


图 3 干酪根在水中变化的原位观测

Fig.3 Photographs of in situ observational transformation of the kerogen in water

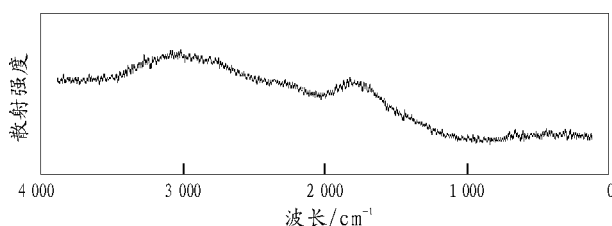


图 4 干酪根热解残余固体的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of residue of the kerogen

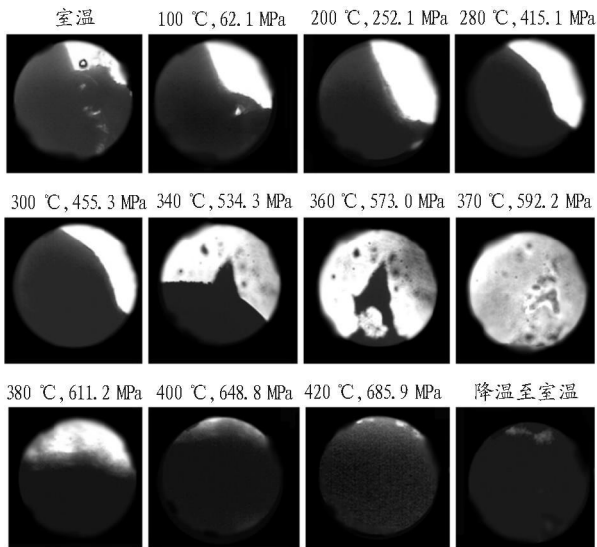


图 5 沥青质在水中变化的原位观测

Fig. 5 Photographs of in situ observational transformation of the asphalt in water

2.2 高温高压水中沥青质的变化

图 5 为沥青质在水中降解过程的原位观测图像。样品室内气泡的消失温度为 $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，据此计算压力。

在升温过程中，随着温度的升高，可以观测到沥青质在不断发生着微小变化，其边缘逐渐变光滑。而当温度升高到 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，固体状的沥青质发生突变现象，此时它几乎全部溶解于水中，整个腔体变得很透明。随后温度继续升高一直没有变化，到 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时突然观察到整个样品室变暗，出现很多不溶的黑色固体。其后在温度升高到 $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，黑色固体扩展到整个腔体，样品室几乎全部变暗。继续升高温度直到本实验的最高温度 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再未观测到样品室内发生变化。

在降温过程中样品室始终保持不透明状态，未能够观测到任何的变化。为了确定样品室中不溶性的黑色物质结构，在温度降到室温后，对这些黑色固体进行拉曼光谱分析，结果见图 6。从图中可以看出，这些黑色物质与样品沥青质的拉曼光谱相比发生很大的变化，其在 $1\ 600, 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了比较强而尖锐的 2 个峰，这 2 个峰应该是石墨的特征拉曼振动峰^[36]，说明沥青质在高温高压作用后形成的黑色固体主要为类似石墨的碳物质。而在 $2\ 600\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围出现的一个较宽的拉曼峰则说明其中还存在着一些其它含碳氧官能团的物质。

沥青质作为干酪根裂解成油的中间产物，其有机质分子的结构比干酪根更有序，常温常压下在很多有机溶剂中可溶。随着温度升高，水的极性不断

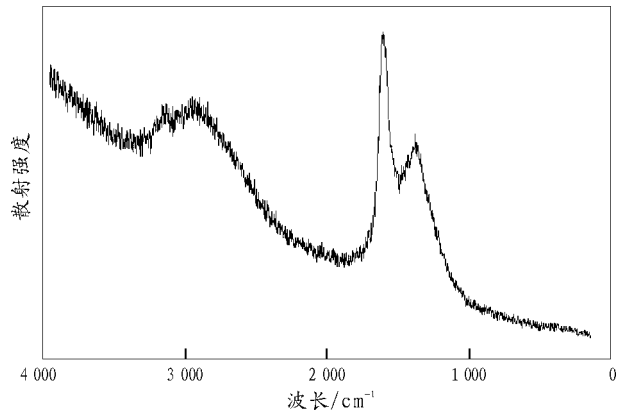


图 6 沥青质热解残余固体的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum of residue of the asphalt

降低，逐渐地表现出非极性溶剂的特点，这可能是在升温过程中沥青质能够不断溶解于水中的缘故，这一点是它与干酪根明显的不同之处。沥青质与水完全混溶后，发生石墨化的降解反应，生成如石墨、碳黑结构相似的物质，此降解速率很快，几乎在瞬间完成。

3 结论

1) 本实验采用的显微摄像装置，可以方便地对高温高压水中有机质的变化进行原位观测。由于其腔体体积很小，温度升高到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力达到 $600\ \text{MPa}$ 很容易实现，并且操作很安全，因此该实验是高温高压水热体系中有机质变化研究的一种重要手段。

2) 干酪根在高温高压水中发生异相的降解反应，首先生成液态的烃类化合物，随着温度升高，进一步生成气相烃类化合物。在高温高压下这些气液相的烃类化合物可以与水混溶，而在温度降低后它们又会从水中析出。表明地球内部的水不仅对于油气形成具有重要作用，而且在油气的运移上也具有重要的意义。

3) 沥青质可以完全溶解于高温高压的水中，在更高温度下与水混溶的沥青质很快的发生降解，生成主要成分为石墨的碳物质。

致谢：拉曼光谱测试在北京大学地球与空间科学学院地质系教学实验室由任景秋协助完成，在此对其表示衷心的感谢。

参考文献：

- Ahrens T J. Water storage in mantle [J]. Nature, 1989, 342: 122~ 123
- Bell D R, Rossman G R. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals [J]. Science, 1992, 255:

- 1 391~ 1 397
- 3 Bai Q, Kohlstedt D L. Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle [J]. *Nature*, 1992, 357: 672~ 674
- 4 Langmuir C H. Water and the solid earth [J]. *Nature*, 1994, 369: 704~ 705
- 5 Pawley A R, Holloway J R. Water sources for subduction zone volcanism: new experimental constraints [J]. *Science*, 1993, 260: 664~ 667
- 6 Thompson A B. Water in the earth's upper mantle [J]. *Nature*, 1992, 358: 295~ 302
- 7 邵济安, 臧启家, 韩庆军等. 橄榄石流体包裹体中分子水的发现 [J]. *岩石学报*, 2000, 16(1): 127~ 133
- 8 翟庆龙. 火山热液活动对烃源岩生排烃的作用——以东营凹陷西部沙三段为例 [J]. *油气地质与采收率*, 2003, 10(3): 11~ 13
- 9 Hartog N, Van Bergen P F, De Leeuw J W, et al. Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls [J]. *Geochim et cosmochim Acta*, 2004, 68(6): 1 281~ 1 292
- 10 Lewan M D, Ruble T E. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis [J]. *Org Geochem*, 2002, 33: 1 457~ 1 475
- 11 Mccoolom T M, Seewald J S, Simoneit B R T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 2001, 65(3): 455~ 468
- 12 Andresen B, Thronsdren T, Raheim A, et al. A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation [J]. *Chem Geol*, 1995, 126: 261~ 280
- 13 朱华银, 周娟, 万玉金等. 多孔介质中气水渗流的微观机理研究 [J]. *石油实验地质*, 2004, 26(6): 571~ 573
- 14 Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1997, 61(17): 3 691~ 3 723
- 15 Seewald J S, Bentz-Nelson B C, Whelan J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1998, 62(9): 1 599~ 1 617
- 16 邹艳荣, 帅燕华, 孔枫等. 油气生成过程实验研究的思考与展望 [J]. *石油实验地质*, 2004, 26(4): 375~ 382
- 17 Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications [J]. *Science*, 1991, 254: 231~ 237
- 18 秦建中, 刘井旺, 刘宝泉等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响 [J]. *石油实验地质*, 2002, 24(2): 152~ 157
- 19 高岗, 王延斌, 韩德馨等. 煤的加水热模拟气特征对比 [J]. *地质地球化学*, 2003, 31(1): 92~ 95
- 20 史继扬, 向明菊, 屈定创. 未熟-低熟烃源岩中脂肪酸的热模拟实验及演化 [J]. *科学通报*, 2001, 46(18): 1 567~ 1 572
- 21 Goto M, Obuchi R, Hirose T, et al. Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 93: 279~ 284
- 22 Shanableh A. Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment [J]. *Water Research*, 2000, 34(3): 945~ 951
- 23 Watanabe M, Hirakoso H, Sawamoto S, et al. Polyethylene conversion in supercritical water [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 247~ 252
- 24 龙中柱, 高勇. 超临界反应技术在废旧塑料回收再生利用方面的应用 [J]. *化工进展*, 2001, (5): 15~ 20
- 25 孟令辉, 白水平, 冯立群等. 超临界流体的应用研究——PET的分解、原料回收 [J]. *材料科学与工艺*, 1999, 7(2): 96~ 99
- 26 邱挺, 马沛生, 王军等. 超临界水中废塑料的化学回收 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(6): 10~ 14
- 27 金辉, 赵亚平, 王大璞. 纤维素超临界水解反应技术 [J]. *现代化工*, 2001, 21(12): 56~ 59
- 28 Yoshida T, Oshima Y, Matsumura Y. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26: 71~ 78
- 29 Xu X, Antal Jr M J. Gasification of sewage sludge and other biomass for hydrogen production in supercritical water [J]. *Environment Progress*, 1998, 17(4): 215~ 220
- 30 Wei F, Hedzer J van der Kooi. Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water [J]. *Chem Engineering J*, 2004, 98: 105~ 113
- 31 张义纲. 油气地球化学的若干展望 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27(5): 484~ 489
- 32 秦建中, 钱志浩, 曹寅等. 油气地球化学新技术新方法 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27(5): 519~ 528
- 33 Jinyang C, Haifei Z, Wansheng X, et al. high-temperature and high-pressure cubic zirconia cell for raman spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(10): 1 295~ 1 299
- 34 汪洋, 胡凯. 应用激光喇曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度 [J]. *矿物岩石*, 2002, 22(3): 57~ 60
- 35 Shen A H, Bassett W A, Chou I M. Hydrothermal studies in a DAC: pressure determination using the equation of state of H₂O [A]. In: High pressure research: application to earth and planetary sciences [M]. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1992. 61~ 68
- 36 Escribano R, Sloan J J, Siddique N, et al. Raman spectroscopy of carbon-containing particles [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 26: 179~ 186

IN SITU VISUALIZATION OF PYROLYSIS OF ORGANIC MATTER IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH-PRESSURE WATER ——TAKING KEROGEN AND ASPHALT AS AN EXAMPLE

Chen Jinyang¹, Zhang Hong², Zheng Haifei³, Zeng Yishan³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. School of the Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The in situ visualization of pyrolysis of kerogen and asphalt in high-temperature and high-pressure water studied by hydrothermal anvil cell. The phenomena of these two matter present great different. Kerogen pyrolyzes to liquid and gas phase hydrocarbon compounds in an inhomogeneous form at high temperature and high-pressure. These hydrocarbon compounds dissolve in water at high temperature and high-pressure and separate out during the decrease of temperature to the ambient temperature. Asphalt dissolves in water at high temperature and high pressure firstly, with increasing temperature further, it finally reactions with water to form graphite-soot matter.

Key words: high-temperature and high-pressure; kerogen; asphalt; pyrolysis of organic matter; hydrothermal anvil cell; in situ visualization

(continued from page 72)

sis was given, mainly including the mechanism of organic matter thermal degradation and the formation of secondary pores, the determination of the diagenetic reaction thermodynamic equilibrium condition and state by using the chemical thermodynamic equilibrium theory, the petroleum geologic analysis of integrating basin fluid, temperature and pressure with the basin evolution history, the combination of contemporary sequence stratigraphic study with diagenesis. The future developing trends of diagenesis were put forward in this paper, including continue making researches on diagenetic experiment and thermodynamic analogy, deepening the study of diagenesis in a new way of basin-diagenesis system analysis, studying the source of formation water and its influences upon diagenesis.

Key words: dissolution of organic acids; diagenetic reaction; thermodynamic equilibrium; the Kuche Depression; the Tarim Basin