

原油族组分对中间相小球体热演化性质的影响

刘欣彤^{1,2,3}, 罗情勇^{1,2,3}, 石锐铤^{1,2,3}, 黄田华^{1,2,3}, 方子龙^{1,2,3}, 段国强^{1,2,3}, 林 聪^{1,2,3}

[1. 中国石油大学(北京)海南研究院,海南 三亚 572025;2. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室,北京 102249;
3. 中国石油大学(北京)地球科学学院,北京 102249]

摘要:中间相小球体是原油在热演化过程中形成的一种中间产物,广泛出现在固体沥青中。固体沥青作为连接油气和烃源岩的重要“桥梁”,可为研究油气藏成因和演化提供关键地质信息,在揭示深层-超深层油气藏演化等方面发挥着重要作用。为探究中间相小球体的热演化特征及其主控因素,用族组分含量不同的5个样品,包括4个原油样品以及1个分离成饱和烃、芳香烃、饱和+芳香烃和非烃+沥青质的原油样品,开展黄金管高温高压热模拟实验。通过对比450、500、550和600℃等4个温度点下生成固体沥青的光学特征以及中间相小球体在固体沥青中的占比及其直径变化发现,中间相小球体在热演化过程中经历形成、生长、碰撞和融并,最终演化为具有晶畴镶嵌结构的固体沥青。族组分热模拟生成中间相小球体的光学特征和演化规律表明,原油中极性组分(非烃+沥青质)是中间相小球体生成和热演化的关键因素。固体沥青中的中间相小球体对于揭示古油藏的地球化学性质和成因具有重要意义。

关键词:中间相小球体;固体沥青;光学结构;黄金管热模拟;族组分;地球化学;原油

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Impacts of crude oil group composition on the thermal evolution characteristics of mesophase spherules

LIU Xintong^{1,2,3}, LUO Qingyong^{1,2,3}, SHI Ruitan^{1,2,3}, HUANG Tianhua^{1,2,3}, FANG Zilong^{1,2,3},
DUAN Guoqiang^{1,2,3}, LIN Cong^{1,2,3}

[1. Hainan Research Institute, China University of Petroleum (Beijing), Sanya, Hainan 572025, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Research and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: Mesophase spherules are widely distributed in solid bitumen as intermediate products formed during the thermal evolution of crude oil. As a significant bridge linking gas and oil with their source rocks, solid bitumen provides critical geological information for tracing the origin and evolution of petroleum systems, thereby playing an important role in revealing the evolution of deep and ultra-deep reservoirs. To investigate the thermal evolution characteristics of mesophase spherules and their primary controlling factors, we conduct high-temperature and high-pressure gold tube pyrolysis experiments on five oil samples with varying group component contents, that is, four crude oil samples, as well as a crude oil sample in extracted saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, saturated + aromatic hydrocarbons, and nonhydrocarbons + asphaltenes. The comparison of the optical characteristics of solid bitumen generated under four temperatures (i. e., 450 °C, 500 °C, 550 °C, and 600 °C), along with the areal proportions and diameters of mesophase spherules in the solid bitumen, reveals that during thermal evolution, the mesophase spherules undergo generation, growth, collision, and coalescence, ultimately evolving into solid bitumen with crystalline-domain mosaic textures. The optical characteristics and evolutionary patterns of the mesophase spherules generated during thermal pyrolysis of group component indicate that the polar compounds (i. e., resins + asphaltenes) in crude oils act as the dominant factors controlling the formation and thermal evolution of mesophase spherules. Understanding the mesophase spherules in solid bitumen is crucial to revealing the geochemical properties and origin of paleo-oil reservoirs.

收稿日期:2025-04-15;修回日期:2025-06-20。

第一作者简介:刘欣彤(2000—),女,硕士研究生,有机岩石学、有机地球化学。E-mail: 2023210025@student. cup. edu. cn。

基金项目:国家自然科学基金委员会面上项目(42472176);国家优秀青年科学基金项目(42122016)。

Key words: mesophase spherule, solid bitumen, optical structure, gold tube pyrolysis experiment, group component, geochemistry, crude oil

引用格式: 刘欣彤, 罗情勇, 石锐铤, 等. 原油族组分对中间相小球体热演化性质的影响[J]. 石油与天然气地质, 2026, 47(1): 319–331. DOI: 10.11743/ogg20260121.

LIU Xintong, LUO Qingyong, SHI Ruitan, et al. Impacts of crude oil group composition on the thermal evolution characteristics of mesophase spherules[J]. Oil & Gas Geology, 2026, 47(1): 319–331. DOI: 10.11743/ogg20260121.

Brooks 和 Taylor^[1]在实验室条件下发现煤、焦炉沥青和固体沥青加热到 400 ~ 500 °C 时会产生一种具有光学各向异性的中间相小球体(亦称炭质中间相)。White^[2]通过红外光谱分析发现这些中间相小球体是由凝聚的多核芳香族化合物组成的。在高温下, 这些原本单一的液态体系中会分离出另一种密度较大的液体相, 并在表面张力的作用下形成球形。Marsh 和 Cornford^[3]通过对中间相小球体消光特征观察发现, 中间相小球体是由像片层一样的二维结构组成, 而不是由三维晶粒组成, 电子衍射进一步揭示了中间相小球体具有与液晶相似的性质。总体来看, 随着热演化程度的提高, 中间相小球体会经历长大、碰撞, 进而发生融合^[2, 4–5]。在中间相小球体融合过程中, 当表面张力不能继续维持球体形状时, 球体会解体, 形成形状不规则的块状中间相^[6]。

国内外学者对于固体沥青的分类仍然未能达成一致。Rogers 等^[7]依据成因将固体沥青划分为储层沥青、地沥青、油母沥青和石墨沥青; Jacob^[8]依据物化性质将固体沥青划分为地蜡、地沥青、硬沥青、辉沥青、脆沥青、韧沥青、黑沥青、浅成脆沥青岩、中成脆沥青岩和深成脆沥青岩; Curiale^[9]依据物化性质和成因将固体沥青划分为前油沥青和后油沥青; 根据微观光学结构和形态, Stasiuk^[4]将固体沥青划分为晶粒镶嵌结构沥青和晶畴镶嵌结构沥青; Luo^[10–12]等则依据产状和成因, 将固体沥青划分为储层固体沥青和源内固体沥青。固体沥青的成因复杂, 主要包括热变质成因和冷变质成因 2 种。热变质成因沥青由热蚀变作用形成, 可以细分为热化学蚀变成因(thermal chemical alteration, TCA)固体沥青和热化学硫酸盐还原成因(thermal sulfate reduction, TSR)固体沥青^[13–14]。冷变质成因沥青主要包括由水洗、氧化和生物降解作用形成的固体沥青, 以及由油藏气侵或储层分异作用形成的脱沥青成因沥青^[7, 15]。

近年来, 四川盆地发现了资源量巨大的深层-超深层碳酸盐岩气藏^[16–21], 成为当前四川盆地天然气勘探开发的热点领域。这些深层-超深层碳酸盐岩储层以震旦系-寒武系和二叠系为主, 经历了较高的古地

温作用及复杂的油气藏形成与演化过程, 多处于高-过成熟阶段。因此, 从中所能获取的常规有机地球化学信息有限, 给油/气-源对比和油气成因判别带来挑战^[22–30]。但是, 固体沥青在其中广泛发育, 在四川盆地磨溪地区二叠系栖霞组白云岩样品中, 观察到了发育中间相小球体的储层固体沥青(图 1)。作为原油裂解的副产物, 这些固体沥青经历了油气藏/烃源岩的整个热演化过程, 记录了其生成后所经历的各种地质与地球化学作用, 因此, 作为连接油/气和烃源岩的关键“纽带”, 其物化性质可为研究油气藏的成因和演化提供重要的地质信息^[31–34]。然而, 当前对深层储层固体沥青的特性研究尚不足, 制约了储层固体沥青在揭示深层油气藏中油气运移和演化上的应用。

利用黄金管高温高压热模拟实验模拟地下深层原油的热演化过程, 采用有机岩石学方法分析热模拟生成的固体产物, 即热化学蚀变成因的固体沥青, 揭示其在热演化过程中的光学结构特征与主控因素。通过中间相小球体揭示深层油气藏中古原油的地球化学性质, 为深层油气藏的勘探和开发提供科学依据。

1 样品与实验

研究利用的 5 个原油样品均来自塔里木盆地奥陶系, 包括 1 个轻质油样品、1 个混合油样品、2 个中质油样品以及 1 个遭受过生物降解的重质油样品, 各原油样品的基本参数见表 1。所有实验均在中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室完成。

原油族组分分析测试遵循《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》(SY/T 5119—2016)中的标准, 采用氧化铝-硅胶柱层析法对 AD4, S102, S115, T904 和 TP1208 油样进行族组分分离, 确定饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质的百分含量。

利用 4 个原油样品 AD4, S102, S115 和 T904 以及从原油样品 TP1208 中分离出的饱和烃、芳香烃、饱和烃+芳香烃和非烃+沥青质 4 个族组分样品共计 8 个样品分别开展了黄金管高温高压热模拟实验, 实验遵循《黄金管生烃热模拟实验方法》(SY/T 7035—2016)中的标

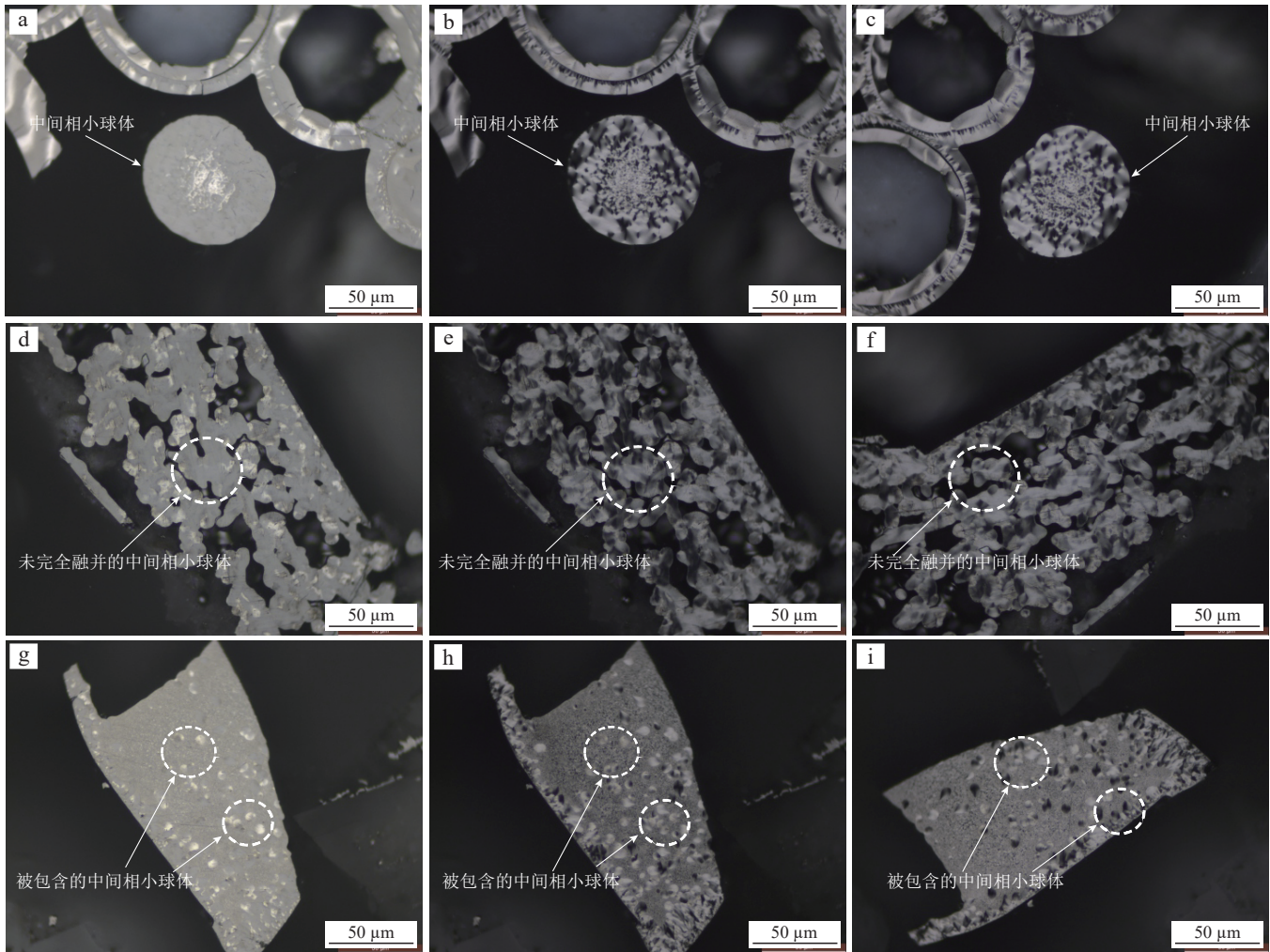


图1 四川盆地高石—磨溪地区二叠系栖霞组白云岩样品中发育中间相小球体的储层固体沥青显微照片(块光片)

Fig. 1 Optical microscope images showing the reservoir-hosted solid bitumen containing mesophase spherules in dolomite samples from the Permian Qixia Formation, Gaoshiti-Moxi area, Sichuan Basin

a. 样品 GS-21-4, 褐灰色溶孔洞白云岩, 埋深 5 300. 15 m, 完整中间相小球体, 非偏振光; b. 样品 GS-21-4, 褐灰色溶孔洞白云岩, 埋深 5 300. 15 m, 完整中间相小球体, 偏振光; c. 样品 GS-21-4, 埋深 5 300. 15 m, 完整中间相小球体, 偏振光, 旋转 90°; d. 样品 MX-12-7, 褐灰色细-粉晶溶孔白云岩, 埋深 4 649. 10 m, 未完全融并的中间相小球体, 非偏振光; e. 样品 MX-12-7, 褐灰色细-粉晶溶孔白云岩, 埋深 4 649. 10 m, 未完全融并的中间相小球体, 偏振光; f. 样品 MX-12-7, 褐灰色细-粉晶溶孔白云岩, 埋深 4 649. 10 m, 未完全融并的中间相小球体, 偏振光, 旋转 90°; g. 样品 GS16-1, 灰色白云岩, 埋深 5 451. 38 m, 被包含的中间相小球体, 非偏振光; h. 样品 GS16-1, 埋深 5 451. 38 m, 被包含的中间相小球体, 灰色白云岩, 偏振光; i. 样品 GS16-1, 灰色白云岩, 埋深 5 451. 38 m, 被包含的中间相小球体, 偏振光, 旋转 90°

表 1 热模拟实验中涉及原油样品基本参数

Table 1 Basic parameters of crude oil samples involved in gold tube pyrolysis experiments

样品编号	埋深/m	密度/(g/cm ³)	黏度/(mPa·s)	硫含量/%	族组分含量/%				原油类型
					饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质	
T904	5 900 ~ 5 939	0. 81	2. 63	0. 10	90. 52	7. 05	2. 43	0	轻质油
S102	6 027 ~ 6 110	0. 88	12. 36	0. 89	56. 73	31. 52	7. 74	4. 01	中质油
S115	5 782 ~ 5 855	0. 84	5. 80	0. 55	79. 43	14. 47	4. 68	1. 42	中质油
TP1208	—	—	—	—	66. 77	19. 30	11. 39	2. 54	混合油
AD4	6 448 ~ 6 558	1. 02	11 990. 24	2. 26	35. 22	22. 04	11. 56	31. 18	重质油

注:“—”表示未知数据。因原油样品 TP1208 是对几种正常原油进行混合的结果,所以没有这些数据。

准。将样品(15 ~ 60 mg)装入黄金管(长 60. 00 mm, 内径 5. 55 mm)中,进行封闭焊接以确保管的密封性,而

后将其放入多个高压釜中进行炉内高温加热^[35]。实验设定的静水压力为 50 MPa,设定的 4 个温度点分别

为450,500,550和600℃,在稳定压力0.5 h后,由室温25℃快速升温至200℃,再以20℃/h的速度升温至目标温度,恒温72 h后,取出样品的固体残渣,即固体沥青。将干燥后的固体沥青用环氧树脂固结,制成光片,在AutoMet 250磨抛机上先用金刚石砂纸研磨,然后用氧化铝抛光液抛光。利用配备CRAIC分光光度计的徕卡DM4500显微镜对固体沥青的光学性质进行观测和拍照。有机显微组分随机反射率测定遵循《沉积岩中镜质体反射率测定方法》(SY/T 5124—2012)中的规定。

利用光学显微镜拍摄固体沥青照片,每个样品不少于50张。利用CorelDRAW软件对固体沥青(含中间相小球体)的面积和直径进行圈画和计算,共对32个样品的1 850张照片进行了面积圈画,得到中间相小球体的直径和面积以及固体沥青的总面积。中间相小球体的面积占比由中间相小球体的面积除以固体沥青的总面积($S_{\text{中间相小球体}}/S_{\text{固体沥青}}$)计算得来,以探究中间相小球体在热模拟过程中的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 热模拟生成固体沥青的光学结构特征

以往对固体沥青的微观光学特征进行观察发现,在不同的演化阶段,固体沥青呈明显的光学结构差异^[1-2,4-5,36]。沿用Stasiuk^[4]对固体沥青的分类方式,本研究将热模拟生成的固体沥青划分为晶粒镶嵌结构沥青和晶畴镶嵌结构沥青2类。

2.1.1 晶粒镶嵌结构沥青

晶粒镶嵌结构沥青可进一步划分为细粒(直径<1 μm)、中粒(1 μm≤直径≤5 μm)和粗粒(直径>5 μm)镶嵌结构^[4]。总体来看,热模拟生成的固体沥青以具有球形轮廓的中-粗粒镶嵌结构固体沥青为主(图2)。Brooks和Taylor将这种偏振光下具有明显光学各向异性的球形沥青,即中-粗粒镶嵌结构固体沥青,命名为中间相小球体^[1]。

根据笔者的观察结果,原油和族组分热模拟生成的中间相小球体主要呈现出3种光学形态,包括具有较好球形形态的中间相小球体(图2a—c),发生碰撞和部分融并,但依然能识别出球形轮廓的中间相小球体(图2d—f),还可见少量包含在晶畴镶嵌结构内、但具有球形轮廓的中间相小球体(图2g—i)。在偏振光下,根据固体沥青内部最小镶嵌单元的光性排列特征,中间相小球体呈现出2种消光:①当载物台旋转时,中间

相小球体在偏光显微镜中的消光图案呈不规则条带状,即波状消光(图2b,h);②当载物台旋转时,中间相小球体呈现出不同区域的明暗交替,光学效果似马赛克,即为马赛克消光(图2e)^[2-4,37]。

2.1.2 晶畴镶嵌结构沥青

晶畴镶嵌结构主要是晶体单元间通过相互“镶嵌”的方式形成的紧密排列结构,构成一个整体。国内外学者的研究中也报道了这种晶畴镶嵌结构沥青(面积>20 μm×20 μm)的形成可能与中间相小球体的碰撞和融并有关^[4,38-41]。

基于笔者对本次热模拟实验固体产物的观察发现,原油和族组分中明显生成了大量不规则的块状、片状和条带状晶畴镶嵌结构沥青(图3)。不同于中间相小球体,晶畴镶嵌结构的尺寸普遍更大、且形状不一,有些长度可达几百微米。晶畴镶嵌结构沥青在非偏振光下呈灰色和深灰色,而在偏振光下呈深灰色和黑色,消光类型通常以马赛克消光为主。晶畴镶嵌结构的边缘不规则,部分区域仍可观察到正在融并的中间相小球体(图3)。

2.2 中间相小球体的热演化规律

国内外学者对中间相小球体热演化规律的研究尚不充分。White利用油浸偏光显微镜观察到,在热演化早期阶段形成的中间相小球体,随热演化的进行,球体不断生长,最终形成复杂的块状结构^[2]。Stasiuk结合入射光显微镜和扫描电镜,发现随热演化程度增加,晶粒镶嵌结构逐渐向晶畴镶嵌结构演化,光学各向异性也随之增强^[4]。张继昌等利用化学手段以重质油为原料制备中间相小球体,发现随温度升高,中间相小球体尺寸和形貌会发生变化,最终发生融并^[5]。笔者基于对热模拟实验系列样品的观察,根据中间相小球体的光学特征和微观结构,结合光学显微镜观察,总结了地质体中中间相小球体的热演化规律。以重质油样品AD4的热模拟实验为例,在450℃、非偏振光条件下,可以观察到晶畴状固体沥青边缘存在弧形轮廓,但未完全形成中间相小球体(图4a);当温度升高到500℃时,可见大量独立且彼此碰撞接触的中间相小球体,球体直径范围介于7~10 μm(图4b,c);当温度继续升高到550℃时,可见中间相小球体明显增大,球体直径增长至30~50 μm,偏振光条件下中间相小球体的各向异性进一步增强(图4d—f);当温度达到600℃时,可清晰观察到中间相小球体通过生长和相互融并进一步变大,球体直径超过70 μm,中间相小球体向晶畴镶嵌

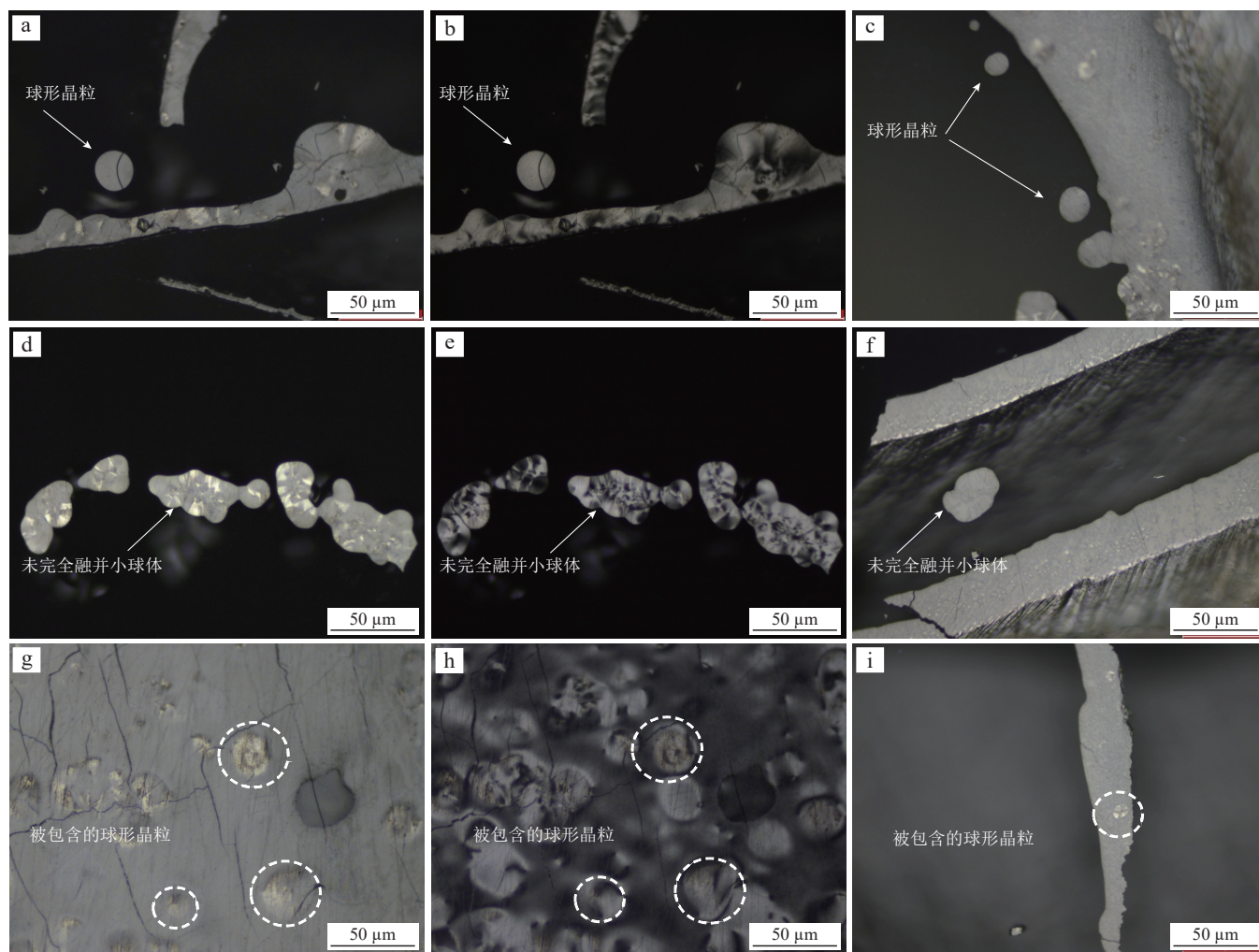


图2 塔里木盆地奥陶系原油及族组分热模拟实验中生成的晶粒镶嵌结构固体沥青块显微照片(块光片)

Fig. 2 Optical microscope images showing the polished surfaces of solid bitumen with grain mosaic textures generated during thermal simulations of the Ordovician crude oil and hydrocarbon fraction in the Tarim Basin

a. 样品 TP1208, 非烃+沥青质, 450 °C, 具有完整球形形态的中间相小球体, 非偏振光; b. 样品 TP1208, 非烃+沥青质, 450 °C, 具有完整球形形态的中间相小球体, 偏振光, 波状消光; c. 样品 S115, 中质油, 埋深 5 782 ~ 5 855 m, 550 °C, 具有完整球形形态的中间相小球体, 非偏振光; d. 样品 S102, 中质油, 埋深 6 027 ~ 6 110 m, 550 °C, 中间相小球体碰撞但未完全融并, 非偏振光; e. 样品 S102, 中质油, 埋深 6 027 ~ 6 110 m, 550 °C, 中间相小球体碰撞但未完全融并, 偏振光, 马赛克消光; f. 样品 TP1208, 饱和烃+芳香烃, 550 °C, 中间相小球体碰撞但未完全融并, 非偏振光; g. 样品 AD4, 重质油, 埋深 6 448 ~ 6 558 m, 500 °C, 包含在晶畴镶嵌结构内、但具有球形轮廓的中间相小球体, 非偏振光; h. 样品 AD4, 重质油, 埋深 6 448 ~ 6 558 m, 500 °C, 包含在晶畴镶嵌结构内、但具有球形轮廓的中间相小球体, 偏振光, 波状消光; i. 样品 TP1208, 饱和烃, 500 °C, 包含在晶畴镶嵌结构内、但具有球形轮廓的中间相小球体, 非偏振光

结构演化, 在偏振光条件下具有强烈的光学各向异性(图4g—i)。

在此基础上, 笔者进一步定量统计了各温度点中间相小球体在固体沥青表面积中的占比和球体直径。基于中间相小球体的面积占比统计结果可知(图5), 当温度为450 °C时, 除重质油样品AD4以外, 其他3个原油样品在此温度点的中间相小球体面积占比达到峰值, 样品AD4, S102, S115和T904的中间相小球体面积占比分别是1.71%, 11.19%, 57.90%和8.30%。随热演化的进行, 样品S102, S115和T904中的中间相小球体

面积占比逐步下降, 到温度达600 °C时, 中间相小球体面积占比分别降至1.12%, 1.54%和1.70%(图5;表2)。值得注意的是, 温度为450 °C时的重质油样品AD4中生成的中间相小球体面积占比仅为1.71%, 明显低于其他3种原油样品。当温度在500 °C时, 样品AD4中大量生成中间相小球体, 其面积占比高达75.02%, 随热演化的进行, 这一比例逐渐下降, 当温度达600 °C时降至12.75%, 向晶畴镶嵌结构演化, 演化路径与其他3个原油样品一致(图5, 图6;表2)。这种现象的出现可能与重质油密度高、极性组分多、自然流动性差且黏

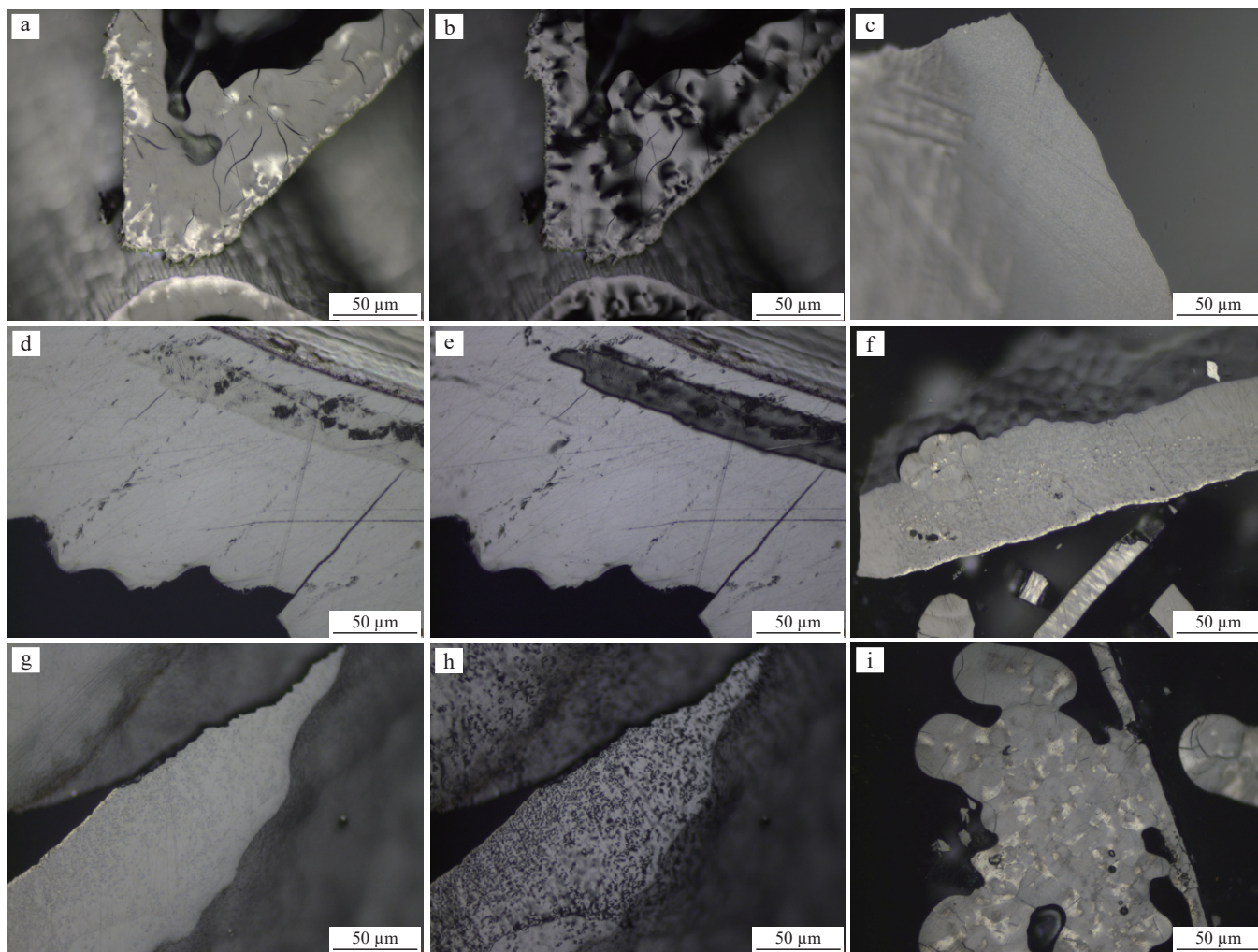


图3 塔里木盆地奥陶系原油及族组分热模拟实验中生成的晶畴镶嵌结构固体沥青块显微照片(块光片)

Fig. 3 Optical microscope images showing the polished surfaces of solid bitumen with crystalline-domain mosaic textures generated during thermal pyrolysis of the Ordovician crude oil and group component in the Tarim Basin

a. 样品AD4,重质油,埋深6 448 ~ 6 558 m,600 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光;b. 样品AD4,重质油,埋深6 448 ~ 6 558 m,600 °C,晶畴镶嵌结构,偏振光;c. 样品TP1208,饱和烃,500 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光;d. 样品S115,中质油,埋深5 782 ~ 5 855 m,500 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光;e. 样品S115,中质油,埋深5 782 ~ 5 855 m,500 °C,晶畴镶嵌结构,偏振光;f. 样品TP1208,饱和烃+芳香烃,550 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光;g. 样品T904,轻质油,埋深5 900 ~ 5 939 m,550 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光,边缘可见中间相小球体融并痕迹;h. 样品T904,轻质油,埋深5 900 ~ 5 939 m,550 °C,晶畴镶嵌结构,偏振光,边缘可见中间相小球体融并痕迹;i. 样品TP1208,非烃+沥青质,450 °C,晶畴镶嵌结构,非偏振光,可见未被完全融并的中间相小球体

度大有关,所以在450 °C时生成的中间相小球体占比较低^[42~43],而当温度达到并超过500 °C时,重质油的黏度降低、流动性增强^[44],其中的中间相小球体得以克服自身黏度的影响析出。

中间相小球体直径的统计结果表明,随着温度的升高,4个原油样品中生成的中间相小球体直径大部分呈增长趋势(图6)。随热演化程度的提高,重质油样品AD4生成的中间相小球体平均直径从11 μm增长至93 μm,且各温度点的中间相小球体平均直径均高于其他3个原油样品中生成的中间相小球体(图6)。在各温度点,轻质油样品T904中生成的中间相小球体平均直径较其他3个原油样品小,其平均直径从2 μm

增长至20 μm(图6d)。在600 °C时,中质油样品S102和轻质油样品T904中生成的中间相小球体平均直径较550 °C时小,因为根据中间相小球体的热演化规律,在热演化进程中生成的中间相小球体不断生长,直径较大的中间相小球体更容易发生碰撞、优先融并变为晶畴状固体沥青(图5,图6b,图6d)。

根据热模拟实验结果,中间相小球体在热演化过程中会经历形成、生长、碰撞和融并,随后演化为晶畴镶嵌结构。重质油中形成中间相小球体需要的温度更高,以克服自身体系黏度的影响,但热演化路径与中质油和轻质油热模拟生成的中间相小球体一致。

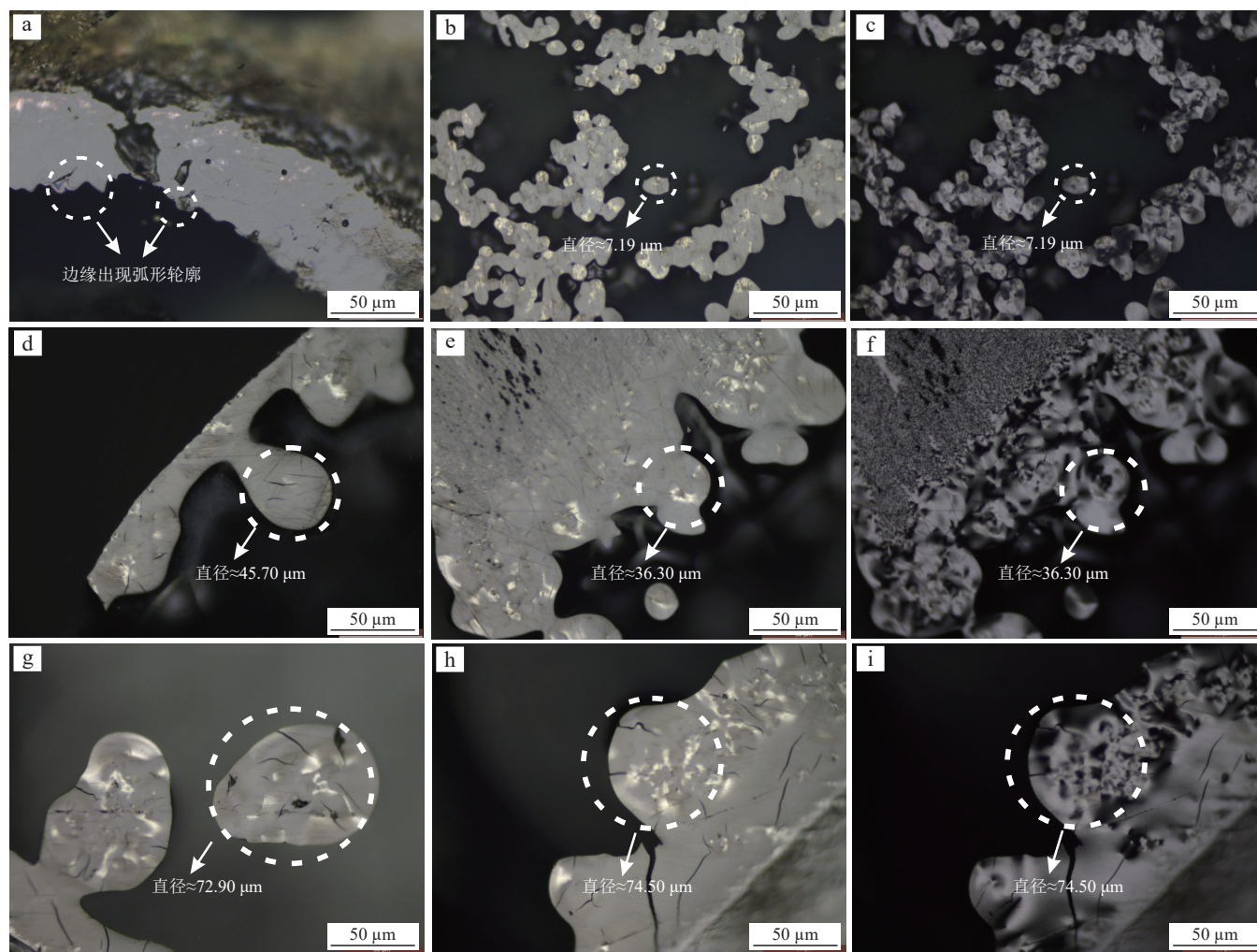


图4 热模拟实验中重质油样品AD4(埋深6 448 ~ 6 558 m)在各温度点生成的固体沥青块中的中间相小球体显微照片(块光片)

Fig. 4 Optical microscope images showing changes in mesophase spherules on polished surfaces of solid bitumen generated during thermal pyrolysis of heavy oil sample AD4 (burial depth: 6 448 ~ 6 558 m) under various temperatures

a. 450 °C, 晶畴状固体沥青边缘出现弧形轮廓, 非偏振光; b. 500 °C, 大量生成中间相小球体, 非偏振光; c. 500 °C, 见中间相小球体各向异性, 偏振光; d. 550 °C, 中间相小球体碰撞、融并, 非偏振光; e. 550 °C, 中间相小球体碰撞、融并, 非偏振光; f. 550 °C, 中间相小球体各向异性明显, 偏振光; g. 600 °C, 中间相小球体向晶畴镶嵌结构融并, 非偏振光; h. 600 °C, 中间相小球体向晶畴镶嵌结构融并, 非偏振光; i. 600 °C, 中间相小球体各向异性增强, 偏振光

2.3 原油族组分对中间相小球体热演化性质的影响

中间相小球体的形成往往被认为与原油在热缩聚过程中大量芳香片层大分子堆叠有关, 而中间相小球体的大小则与芳香大分子的定向堆砌层数有关, 层间距受芳香分子间的强 $\pi-\pi$ 键作用力的控制^[45-48]。如本文2.2节所述, 在其他实验条件相同的情况下, 化学组成不同的原油中生成的中间相小球体含量差异明显。基于此, 笔者统计了样品TP1208中原油不同族组分热模拟实验生成的中间相小球体在固体沥青中的面积占比(图7; 表2)。结果表明, 在各个温度点下, 由“非烃+沥青质”生成的中间相小球体面积占比明显高于其他族组分生成的中间相小球体; 在450 °C时, “非

烃+沥青质”中生成的中间相小球体最多, 面积占比高达68.53%; 在500 °C时, “饱和烃+芳香烃”生成的中间相小球体面积占比最高, 分别为22.49%和25.87%; 随热演化程度提高, 在600 °C时, “饱和烃+芳香烃”中的中间相小球体面积占比下降, 仅为0.67%和1.16%, 而“非烃+沥青质”中的中间相小球体面积占比依然居高, 达43.92%(图7; 表2)。原油热模拟实验结果表明, 重质极性组分(非烃+沥青质)含量最高的重质油样品AD4在热模拟实验中生成的中间相小球体面积占比明显高于中质油和轻质油样品中生成的中间相小球体(图5, 图7; 表2); 而重质极性组分含量最低的轻质油样品T904中生成的中间相小球体最少, 其面积仅占固体沥青总面积的8.30%(图5; 表2)。不同化学组

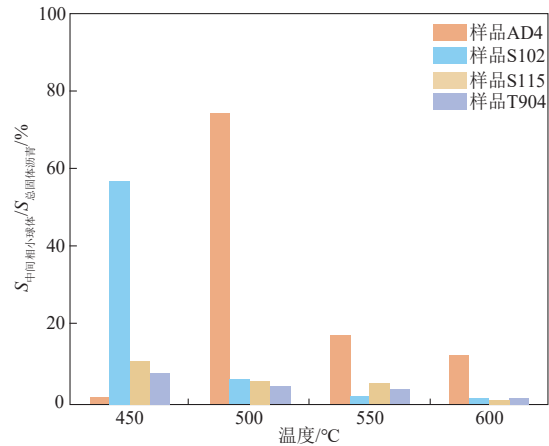


图5 热模拟实验中原油样品在各个温度点生成的固体沥青中的中间相小球体面积占比条形图

Fig. 5 Areal proportions of mesophase spherules in solid bitumen generated during thermal pyrolysis of crude oil under various temperatures

成的原油与族组分的热模拟实验结果相吻合。
有趣的是,作为热演化进程中稠环芳香大分子形

表2 热模拟实验中在各个温度点不同样品生成的中间相小球体面积占比变化

Table 2 Changes in areal proportions of mesosphere spherules generated during thermal pyrolysis of samples at varying temperatures

样品编号	温度/℃			
	450	500	550	600
AD4	1.71	75.02	17.89	12.75
S102	57.90	6.38	2.01	1.54
S115	11.19	5.99	5.35	1.12
T904	8.30	4.57	3.92	1.71
TP1208 饱和烃+芳香烃	4.46	3.48	1.10	0.55
TP1208 饱和烃	6.34	22.49	1.29	0.67
TP1208 芳香烃	0	25.87	2.27	1.16
TP1208 非烃+沥青质	68.53	58.32	49.02	43.92

成的生力军,芳香烃组分在族组分热模拟实验中生成的中间相小球体面积占比却较重质组分生成的中间相小球体面积占比低(图7;表2)。在450℃时,芳香烃组

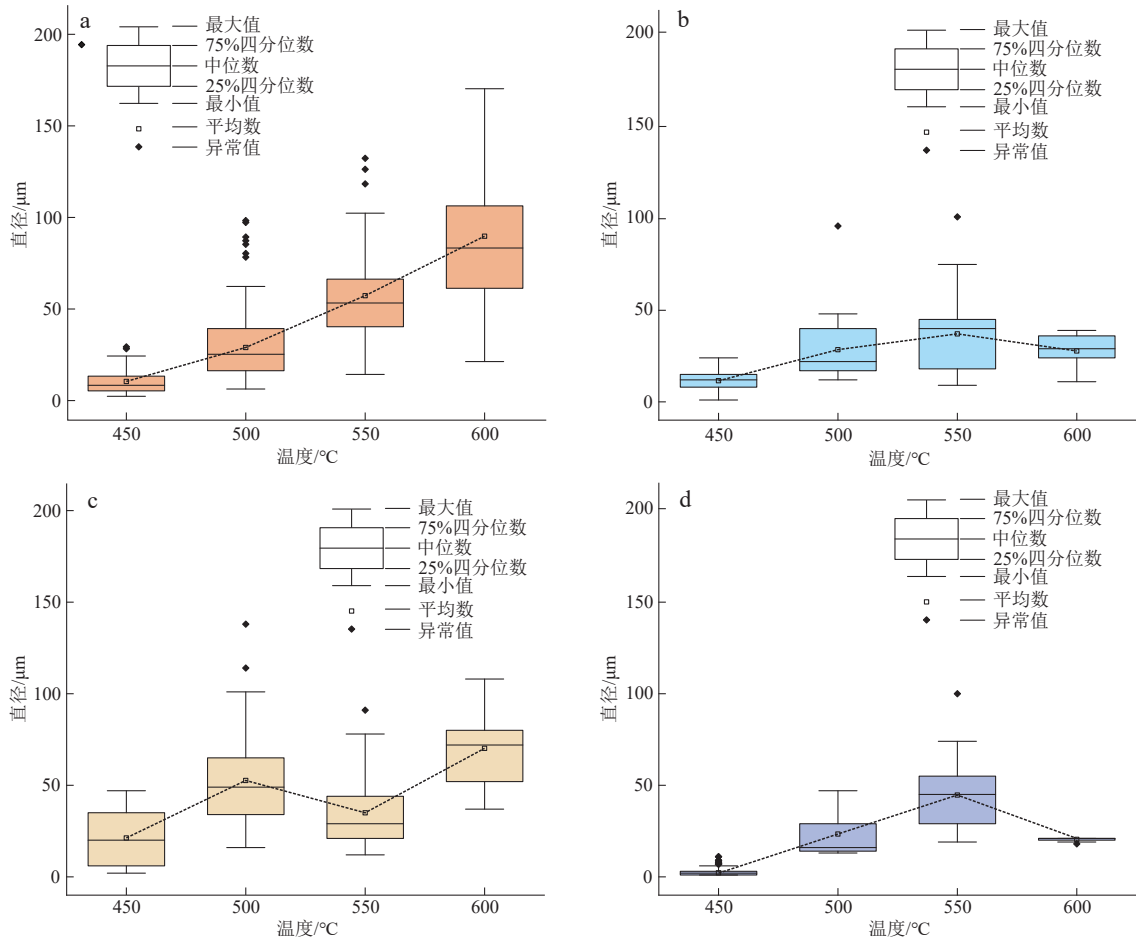


图6 热模拟实验中原油样品生成的中间相小球体直径数据统计箱形图

Fig. 6 Statistics of the diameters of mesophase spherules generated during thermal pyrolysis of crude oil

a. 样品AD4,重质油;b. 样品S102,中质油;c. 样品S115,中质油;d. 样品T904,轻质油

分几乎不可见中间相小球体的生成;温度升至 500 °C 时,其中生成的中间相小球体最多,面积占比达到 25.87%;随热演化程度的提高,中间相小球体发生融合,面积占比下降(图7;表2)。于冉等借助红外光谱、偏光显微镜和X射线衍射从分子结构层面分析了不同体系下中间相小球体形成过程的差异^[49],利用 Hu 和 Hurt 的分子模拟研究结果^[50-51],解释了中间相小球体是由高分子量多环芳烃分子组成的液晶相。在热模拟实验中,中间相小球体的形成主要归因于原油及族组分在高温下发生的热缩聚反应,该过程主要遵循自由基机制^[52-57]。自由基是指含有未成对电子的原子或分子碎片,能够引发聚合、裂解等反应的高化学活性中间体,促进稠环芳烃发生有序堆叠,最终逐步演化为具有液晶性质的中间相小球体^[55-57]。在自由基反应过程中,非烃和沥青质中的分子芳香环较纯芳烃的芳香环更大,且芳香环数更多,更易生成中间相小球体^[58]。这很好地解释了非烃和沥青质在 450 °C 时大量生成中间相小球体,而芳香烃在温度升至 500 °C 后才生成较多中间相小球体的现象。综上所述,结合原油与不同族组分的热模拟实验结果,笔者认为原油中重质极性组分是中间相小球体生成和热演化的关键因素。

2.4 中间相小球体的地球化学启示和意义

中国西部叠合盆地中、下部发育多套烃源岩,普遍埋藏深,其中四川盆地、塔里木盆地以及鄂尔多斯盆地蕴藏着丰富的油气资源^[22,30,58-60]。四川盆地深层-超深

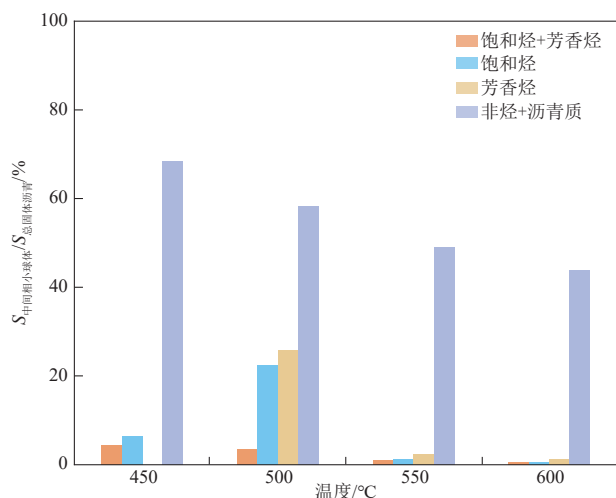


图7 热模拟实验中原油样品TP1208的族组分在各个温度点生成的中间相小球体面积占比条形图

Fig. 7 Areal proportions of mesophase spherules generated during thermal pyrolysis of hydrocarbon fraction of crude oil sample TP1208 under various temperatures

层(埋深 > 4 000 m)震旦系灯影组、寒武系龙王庙组以及二叠系茅口组和栖霞组海相碳酸盐岩储层中广泛发育高-过成熟固体沥青,与天然气相伴生^[21,26,61-69]。陈中凯和金奎励通过镜下观察自然储层样品中固体沥青的光性特征和显微结构,认为沥青中间相可以和一定的油气产出阶段相对应^[39]。Liu 等通过对川中一川南震旦系-寒武系储层沥青进行薄片观察、反射率测试和生标化合物分析等地球化学分析,从油气成藏的角度对固体沥青进行分类和判识,认为它们可用于指示古油藏裂解气的分布^[63]。Chen 等基于固体沥青的傅里叶红外光谱和拉曼光谱分析,评价了震旦系储层固体沥青热成熟度,并用于重建筇竹寺组烃源岩生烃史^[65]。前人将储层固体沥青广泛应用于指示油气藏分布和重建烃源岩生烃史等方面^[64,70-73]。然而,目前固体沥青的中间相结构——中间相小球体——对原油地球化学性质指示意义方面的研究仍然欠缺。由此,笔者对原油样品 AD4, S102, S115 和 T904 在热模拟各温度点生成的固体沥青进行随机反射率测量,尝试建立固体沥青反射率与各温度点下中间相小球体面积占比的关系(图8),探究中间相小球体对古原油地球化学性质的指示意义。

由图8可以看出,4个原油样品 AD4, S102, S115 和 T904 在热模拟实验后生成的固体沥青均处于高-过成熟阶段[固体沥青反射率(BR_o) > 2.1%],原油样品 S102, S115 和 T904 在热模拟实验中生成的中间相小球体面积占比随成熟度的升高而不断下降。重质油样品 AD4 在热模拟实验中生成的中间相小球体的比例随成

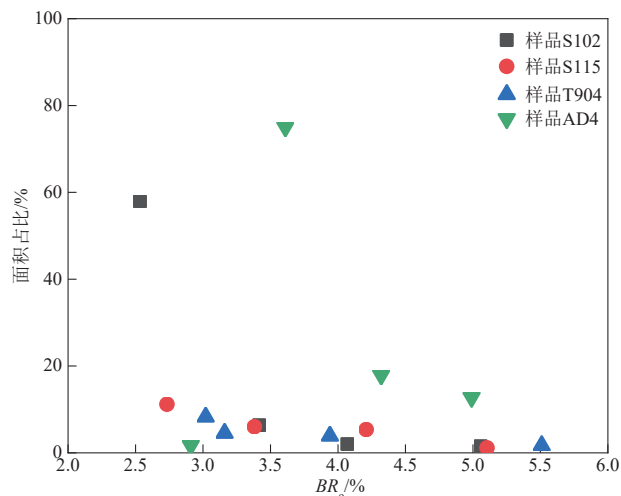


图8 热模拟实验中固体沥青随机反射率平均值与中间相小球体面积占比的关系

Fig. 8 Relationship between the mean random reflectance of solid bitumen and the areal proportion of mesophase spherules

熟度的升高,先增加后不断下降。根据中间相小球体的热演化规律,固体沥青反射率在3.5%~5.0%时,中质油和轻质油样品S102,S115和T904中生成的中间相小球体发生碰撞、融并,且随后各小球体面积占比相差不大,均不足10%;相较而言,重质油样品AD4生成的中间相小球体在发生碰撞、融并后,其面积占比依然高于10%,明显高于中质油和轻质油生成的中间相小球体面积占比。由此可见,对于处于高-过成熟阶段的自然样品,当固体沥青反射率介于3.5%~5.0%时,若其中可以观察到的中间相小球体面积占比在10%以上,说明原油中的重质组分含量较高,可能遭受了次生蚀变作用。综上所述,当自然样品中固体沥青已经进入高-过成熟演化阶段、常规有机地球化学的方法和手段所能从中获取的信息有限时,自然固体沥青中的中间相小球体能够为确定原油性质和判识原油成因机制等提供有效信息,为研究重质油的演化过程提供重要依据。

3 结论

1) 原油及其族组分黄金管热模拟实验得到的固体产物为沥青,其光学结构主要包括晶粒镶嵌结构和晶畴镶嵌结构。在热演化进程中,原油及族组分中生成具有完整球形结构的中间相小球体,即中-粗粒镶嵌结构。随热演化的进行,中间相小球体经历生长、碰撞和融并,最终形成晶畴镶嵌结构。

2) 中间相小球体的形成需要克服原油的黏度,原油中的重质极性组分是中间相小球体生成和热演化的关键因素。

3) 储层样品中的中间相小球体的面积占比对于揭示古原油的化学组成和成因机制具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] BROOKS J D, TAYLOR G H. Formation of graphitizing carbons from the liquid phase[J]. *Nature*, 1965, 206(4985): 697-699.
- [2] WHITE J L. Mesophase mechanisms in the formation of the microstructure of petroleum coke [M]//DEVINEY M L, O'GRADY T M. *Petroleum Derived Carbons*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1976: 282-314.
- [3] MARSH H, CORNFORD C. Mesophase: The precursor to graphitizable carbon [M]//DEVINEY M L, O'GRADY T M. *Petroleum Derived Carbons*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1976: 266-281.
- [4] STASIUK L D. The origin of pyrobitumens in upper Devonian Leduc Formation gas reservoirs, Alberta, Canada: An optical and EDS study of oil to gas transformation[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1997, 14(7/8): 915-929.
- [5] 张继昌,李振华,聂炜,等.富芳烃重油非均相成核缩聚法制备中间相炭微球及其电化学性能[OL].*中国石油大学学报(自然科学版)*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/37.1441.te.20241115.1452.004.html>.
- ZHANG Jichang, LI Zhenhua, NIE Wei, et al. Preparation of mesocarbon microbeads and their electrochemical properties by heterogeneous nucleation thermal polycondensation of aromatic-rich heavy oil [OL]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/37.1441.te.20241115.1452.004.html>.
- [6] 王茂章. 有机化合物的液相炭化化学[J]. *化学通报(中英文)*, 1990, 53(12): 22-28, 44.
- WANG Maozhang. Liquid-phase carbonization chemistry of organic compounds[J]. *Chemistry*, 1990, 53(12): 22-28, 44.
- [7] ROGERS M A, MCALARY J D, BAILEY N J L. Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, western Canada Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 1974, 58(9): 1806-1824.
- [8] JACOB H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen") [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 11(1): 65-79.
- [9] CURIALE J A. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/3): 559-580.
- [10] LUO Qingyong, ZHONG Ningning, QIN Jing, et al. Thucholite in Mesoproterozoic shales from northern north China: Occurrence and indication for thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 125: 1-9.
- [11] LUO Qingyong, HAO Jingyue, SKOVSTED C B, et al. Optical characteristics of graptolite-bearing sediments and its implication for thermal maturity assessment [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 386-401.
- [12] LUO Qingyong, FARIBORZ G, ZHONG Ningning, et al. Graptolites as fossil geo-thermometers and source material of hydrocarbons: An overview of four decades of progress[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 200: 103000.
- [13] KELEMEN S R, WALTERS C C, KWIATEK P J, et al. Distinguishing solid bitumens formed by thermochemical sulfate reduction and thermal chemical alteration [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 1137-1143.
- [14] WALTERS C C, QIAN Kuangnan, WU Chunping, et al. Proto-solid bitumen in petroleum altered by thermochemical sulfate reduction[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(9): 999-1006.
- [15] EVANS C R, ROGERS M A, BAILEY N J L. Evolution and alteration of petroleum in western Canada[J]. *Chemical Geology*, 1971, 8(3): 147-170.
- [16] 邹才能,杜金虎,徐春春,等.四川盆地震旦系-寒武系特大型气田形成分布、资源潜力及勘探发现[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(3): 278-293.
- ZOU Caineng, DU Jinhu, XU Chunchun, et al. Formation, distribution, resource potential and discovery of the Sinian-Cambrian giant gas field, Sichuan Basin, SW China [J].

- Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 278–293.
- [17] 马新华, 杨雨, 文龙, 等. 四川盆地海相碳酸盐岩大中型气田分布规律及勘探方向[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(1): 1–13.
- MA Xinhua, YANG Yu, WEN Long, et al. Distribution and exploration direction of medium-and large-sized marine carbonate gas fields in Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(1): 1–13.
- [18] 李双建, 李智, 张磊, 等. 四川盆地川西坳陷三叠系盐下超深层油气成藏条件与勘探方向[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1555–1567.
- LI Shuangjian, LI Zhi, ZHANG Lei, et al. Hydrocarbon accumulation conditions and exploration targets of the Triassic subsalt ultra-deep sequences in the western Sichuan Depression, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1555–1567.
- [19] 邹才能, 谢增业, 李剑, 等. 典型碳酸盐岩大气田规模聚集差异性及其主控因素——以四川盆地安岳气田和鄂尔多斯盆地靖边气田为例[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(1): 1–15.
- ZOU Caineng, XIE Zengye, LI Jian, et al. Differences and main controlling factors of large-scale gas accumulations in typical giant carbonate gas fields: A case study on Anyue Gas Field in the Sichuan Basin and Jingbian Gas Field in the Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(1): 1–15.
- [20] 匡明志, 张小兵, 袁海锋, 等. 川中地区茅口组碳酸盐岩层序地层及沉积相特征[J]. 古地理学报, 2024, 26(5): 1201–1220.
- KUANG Mingzhi, ZHANG Xiaobing, YUAN Haifeng, et al. Sequence stratigraphy and sedimentary facies characteristics of the Maokou Formation carbonate rocks in Central Sichuan Basin [J]. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 2024, 26(5): 1201–1220.
- [21] 郭旭升, 黄仁春, 张殿伟, 等. 四川盆地海相碳酸盐岩全油气系统成藏特征与有序分布规律[J]. 石油勘探与开发, 2024, 51(4): 743–758.
- GUO Xusheng, HUANG Renchun, ZHANG Dianwei, et al. Hydrocarbon accumulation and orderly distribution of whole petroleum system in marine carbonate rocks of Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2024, 51(4): 743–758.
- [22] 金之钧. 中国海相碳酸盐岩层系油气勘探特殊性问题[J]. 地质前缘, 2005, 12(3): 15–22.
- JIN Zhijun. Particularity of petroleum exploration on marine carbonate strata in China sedimentary basins [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(3): 15–22.
- [23] 张水昌, 朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. 石油学报, 2006, 27(5): 1–8.
- ZHANG Shuichang, ZHU Guangyou. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(5): 1–8.
- [24] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径[J]. 科学通报, 2006, 51(5): 589–595.
- ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang, et al. Oil cracking gas is an important pathway for the efficient generation of gas from marine source rocks [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(5): 589–595.
- [25] 赵文智, 汪泽成, 胡素云, 等. 中国陆上三大克拉通盆地海相碳酸盐岩油气藏大型化藏条件与特征[J]. 石油学报, 2012, 33(增刊2): 1–10.
- ZHAO Wenzhi, WANG Zecheng, HU Suyun, et al. Large-scale hydrocarbon accumulation factors and characteristics of marine carbonate reservoirs in three large onshore cratonic basins in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(S2): 1–10.
- [26] 田兴旺, 胡国艺, 李伟, 等. 四川盆地乐山—龙女寺古隆起地区震旦系储层沥青地球化学特征及意义[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(5): 982–990.
- TIAN Xingwang, HU Guoyi, LI Wei, et al. Geochemical characteristics and significance of Sinian reservoir bitumen in Leshan-Longnvsi paleo-uplift area, Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(5): 982–990.
- [27] 郝彬, 胡素云, 黄士鹏, 等. 四川盆地磨溪地区龙王庙组储层沥青的地球化学特征及其意义[J]. 现代地质, 2016, 30(3): 614–626.
- HAO Bin, HU Suyun, HUANG Shipeng, et al. Geochemical characteristics and its significance of reservoir bitumen of Longwangmiao Formation in Moxi area, Sichuan Basin [J]. Geoscience, 2016, 30(3): 614–626.
- [28] 何治亮, 金晓辉, 沃玉进, 等. 中国海相超深层碳酸盐岩油气成藏特点及勘探领域[J]. 中国石油勘探, 2016, 21(1): 3–14.
- HE Zhiliang, JIN Xiaohui, WO Yujin, et al. Hydrocarbon accumulation characteristics and exploration domains of ultra-deep marine carbonates in China [J]. China Petroleum Exploration, 2016, 21(1): 3–14.
- [29] 马永生, 何登发, 蔡勋育, 等. 中国海相碳酸盐岩的分布及油气地质基础问题[J]. 岩石学报, 2017, 33(4): 1007–1020.
- MA Yongsheng, HE Dengfa, CAI Xunyu, et al. Distribution and fundamental science questions for petroleum geology of marine carbonate in China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(4): 1007–1020.
- [30] 刘树根, 焦堃, 张金川, 等. 深层页岩气储层孔隙特征研究进展——以四川盆地地下古生界海相页岩层系为例[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 29–41.
- LIU Shugen, JIAO Kun, ZHANG Jinchuan, et al. Research progress on the pore characteristics of deep shale gas reservoirs: An example from the Lower Paleozoic marine shale in the Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 29–41.
- [31] 王兆云, 马超, 龚德瑜, 等. 沥青成因及反映的油气成藏过程[J]. 地质学报, 2020, 94(11): 3436–3448.
- WANG Zhaoyun, MA Chao, GONG Deyu, et al. The origin of bitumen and its significance for hydrocarbon accumulation process [J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(11): 3436–3448.
- [32] GAO Ping, LIU Guangdi, LASH G G, et al. Occurrences and origin of reservoir solid bitumen in Sinian Dengying Formation dolomites of the Sichuan Basin, SW China [J]. International

- Journal of Coal Geology, 2018, 200: 135–152.
- [33] YANG Chengyu, NI Zhiyong, LI Meijun, et al. Pyrobitumen in South China: Organic petrology, chemical composition and geological significance[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 188: 51–63.
- [34] ZHANG Pengwei, LIU Guangdi, CAI Chunfang, et al. Alteration of solid bitumen by hydrothermal heating and thermochemical sulfate reduction in the Ediacaran and Cambrian dolomite reservoirs in the Central Sichuan Basin, SW China [J]. Precambrian Research, 2019, 321: 277–302.
- [35] HILL R J, ZHANG Etuan, KATZ B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501–521.
- [36] 杨桃, 刘犇, 宋燕, 等. 高温煤沥青中间相热转化行为[J]. 新型炭材料, 2019, 34(6): 546–551.
- YANG Tao, LIU Ben, SONG Yan, et al. Formation and transformation behavior of mesophase from three high softening-point pitches [J]. New Carbon Materials, 2019, 34 (6) : 546–551.
- [37] 朱振明. 波状消光的类型及其可能的应用意义[J]. 岩矿测试, 1985, 4(4): 301–304.
- ZHU Zhenming. The types of wavy extinction and their possible applications significance[J]. Rock and Mineral Analysis, 1985, 4 (4): 301–304.
- [38] MARSH H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development: Part 1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals[J]. Fuel, 1973, 52(3): 205–212.
- [39] NANDI B N, BELINKO K, CIAVAGLIA L A, et al. Formation of coke during thermal hydrocracking of Athabasca bitumen [J]. Fuel, 1978, 57(5): 265–268.
- [40] 陈中凯, 金奎励. 天然固体沥青的有机岩石学特征[J]. 煤田地质与勘探, 1995, 23(4): 18–22.
- CHEN Zhongkai, JIN Kuili. Organic petrology characteristics of nature solid bitumens[J]. Coal Geology & Exploration, 1995, 23 (4): 18–22.
- [41] 张智琛, 娄斌, 刘东. 低温煤焦油分子结构和组成对中间相沥青结构的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(2): 400–406.
- ZHANG Zhichen, LOU Bin, LIU Dong. Effect of molecular structure and composition of low-temperature coal tar on structure of mesophase pitch [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2023, 39(2): 400–406.
- [42] YEN T F. Present status of the structure of petroleum heavy ends and its significance to various technical applications [J]. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 1972, 17(4): F102–F114.
- [43] ALIMOHAMMADI S, ZENDEHBOUDI S, JAMES L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips[J]. Fuel, 2019, 252: 753–791.
- [44] 张玉, 初伟, 张龙力, 等. 胜利稠油水热裂解过程中沥青质结构特征的变化分析[J]. 油田化学, 2023, 40(1): 93–101.
- ZHANG Yu, CHU Wei, ZHANG Longli, et al. Changes of asphaltene structure characteristics during hydrothermal cracking of Shengli heavy oil [J]. Oilfield Chemistry, 2023, 40 (1) : 93–101.
- [45] 李同起, 王成扬. 影响炭质中间相形成和发展的因素——I. 原料和热缩聚条件[J]. 炭素技术, 2007, 26(1): 34–40.
- LI Tongqi, WANG Chengyang. Factors of influencing the formation and development of carbonaceous mesophase: I. Raw materials and pyrolysis conditions[J]. Carbon Techniques, 2007, 26(1): 34–40.
- [46] KIM D W, KIL H S, KIM J, et al. Highly graphitized carbon from non-graphitizable raw material and its formation mechanism based on domain theory[J]. Carbon, 2017, 121: 301–308.
- [47] XU Huitao, GUO Jianguang, LI Wenlong, et al. The effect of the molecular structure of naphthalene-based mesophase pitch on the properties of carbon fibers derived from it [J]. New Carbon Materials, 2023, 38(2): 369–375.
- [48] ANNAMRAJU A, JUNG G S, BHAGIA S, et al. On the role of methyl groups in the molecular architectures of mesophase pitches [J]. Fuel, 2024, 357(Part C): 129976.
- [49] 于冉, 赵燕, 刘东. 富芳烃重油组分结构调变对中间相沥青形成的影响机制[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(12): 72–78.
- YU Ran, ZHAO Yan, LIU Dong. Effect of chemical structure modification of aromatics-rich heavy oil on mesophase pitch formation [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, 52(12): 72–78.
- [50] HURT R H, HU Ying. Thermodynamics of carbonaceous mesophase[J]. Carbon, 1999, 37(2): 281–292.
- [51] HU Ying, HURT R H. Thermodynamics of carbonaceous mesophase: II. General theory for nonideal solutions[J]. Carbon, 2001, 39(6): 887–896.
- [52] SOLTANI HOSSEINI M, CHARTRAND P. Thermodynamics and phase relationship of carbonaceous mesophase appearing during coal tar pitch carbonization[J]. Fuel, 2020, 275: 117899.
- [53] WANG C Y, LI M W, WU Y L, et al. Preparation and microstructure of hollow mesophase pitch-based carbon fibers[J]. Carbon, 1998, 36(12): 1749–1754.
- [54] CHWASTIAK S, BARR J B, DIDCHENKO R. High strength carbon fibers from mesophase pitch [J]. Carbon, 1979, 17(1): 49–53.
- [55] YAÑEZ JARAMILLO L M, TANNOUS J H, DE KLERK A. Persistent free radicals in petroleum [J]. Processes, 2023, 11 (7): 2067.
- [56] ALHUMAIDAN F S, RANA M S, LABABIDI H M S, et al. Pyrolysis of asphaltenes derived from residual oils and their thermally treated pitch [J]. ACS Omega, 2020, 5(38): 24412–24421.
- [57] ZHANG Lei, ZHAO Haocheng, ZHANG Lei, et al. Effect of coal tar components and thermal polycondensation conditions on the formation of mesophase pitch [J]. Materials, 2025, 18(5): 1002.
- [58] MULLINS O C. Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics [J]. SPE Journal, 2008, 13(1): 93–101.

- 48-57.
- [59] MA Yongsheng, GUO Tonglou, ZHAO Xuefeng, et al. The formation mechanism of high-quality dolomite reservoir in the deep of Puguang Gas Field [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(1): 53-64.
- [60] 包书景, 葛明娜, 赵培荣, 等. 中国页岩气勘探开发现状、潜力与发展建议[J]. *石油与天然气地质*, 2025, 46(2): 348-364.
- BAO Shujing, GE Mingna, ZHAO Peirong, et al. Status-quo, potential, and recommendations on shale gas exploration and exploitation in China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2025, 46(2): 348-364.
- [61] 庞雄奇, 汪文洋, 汪英勋, 等. 含油气盆地深层与中浅层油气成藏条件和特征差异性比较[J]. *石油学报*, 2015, 36(10): 1167-1187.
- PANG Xiongqi, WANG Wenyang, WANG Yingxun, et al. Comparison of otherness on hydrocarbon accumulation conditions and characteristics between deep and middle-shallow in petroliferous basins [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(10): 1167-1187.
- [62] HOU Yuguang, LIANG Yaqi, HE Sheng, et al. Distribution and thermal maturity of Devonian carbonate reservoir solid bitumen in Desheng area of Guizhong Depression, South China [J]. *Geofluids*, 2017, 2017: 4580416.
- [63] LIU Huan, WANG Tingdong, LI Yanjun, et al. Gas invasion is the key process of Sinian-Cambrian gas accumulation in Sichuan Basin [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(24): 2091-2098.
- [64] 马行陟, 戴博凯, 柳少波, 等. 川中地区北部震旦系灯二段储层沥青特征及意义[J]. *天然气地球科学*, 2022, 33(8): 1251-1262.
- MA Xingzhi, DAI Bokai, LIU Shaobo, et al. Characteristics and significance of reservoir solid bitumen in the second member of Sinian Dengying Formation in the North of central Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2022, 33(8): 1251-1262.
- [65] CHEN Jiaxu, GUO Xiaowen, HE Zhiliang, et al. Maturity assessment of solid bitumen in the Sinian carbonate reservoirs of the eastern and central Sichuan Basin, China: Application for hydrocarbon generation modelling[J]. *Geological Journal*, 2022, 57(11): 4662-4681.
- [66] 王威, 刘珠江, 魏富彬, 等. 川东北地区二叠系大隆组页岩储层特征及其主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(5): 1355-1367.
- WANG Wei, LIU Zhujiang, WEI Fubin, et al. Characteristics and determinants of shale reservoir development in the Permian Dalong Formation, northeastern Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(5): 1355-1367.
- [67] 谭谦, 袁海锋, 王涛, 等. 深层白云岩储层溶蚀作用成因及其对储层的影响——以川中蓬莱地区震旦系灯影组二段为例[J]. *石油与天然气地质*, 2025, 46(3): 809-826.
- TAN Qian, YUAN Haifeng, WANG Tao, et al. Genesis and impact of dissolution in deep dolomite reservoirs: A case of the 2nd member of the Sinian Dengying Formation, Penglai area, central Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2025, 46(3): 809-826.
- [68] 沈安江, 胡安平, 谭秀成, 等. 白云岩与白云岩储层成因: 回顾、进展与展望[J]. *石油与天然气地质*, 2025, 46(3): 740-758.
- SHEN Anjiang, HU Anping, TAN Xiucheng, et al. Geneses of dolomites and dolomite reservoirs: Review, advances, and prospects[J]. *Oil & Gas Geology*, 2025, 46(3): 740-758.
- [69] 叶玥豪, 陈伟, 汪华, 等. 四川盆地上二叠统大隆组页岩储层特征及其控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(4): 979-991.
- YE Yuehao, CHEN Wei, WANG Hua, et al. Characteristics and determinants of shale reservoirs in the Upper Permian Dalong Formation, Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(4): 979-991.
- [70] 张宇, 曹清古, 罗开平, 等. 四川盆地二叠系茅口组油气藏勘探发现与启示[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(3): 610-620.
- ZHANG Yu, CAO Qinggu, LUO Kaiping, et al. Reservoir exploration of the Permian Maokou Formation in the Sichuan Basin and enlightenment obtained [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(3): 610-620.
- [71] LUO Jing, WANG Furong, HE Sheng, et al. Characteristics of vein-forming fluids in the Sinian Dengying Formation reservoir and its relationship with the hydrocarbon accumulation process in the southwest and southeast of the Sichuan Basin [J]. *Minerals*, 2022, 12(4): 443.
- [72] 李平平, 郭旭升, 郝芳, 等. 四川盆地元坝气田长兴组古油藏的定量恢复及油源分析[J]. *地球科学*, 2016, 41(3): 452-462.
- LI Pingping, GUO Xusheng, HAO Fang, et al. Paleo-oil-reservoirs reconstruction and oil correlation of Changxing Formation in the Yuanba Gas Field, Sichuan Basin [J]. *Earth Science*, 2016, 41(3): 452-462.
- [73] 贺训云, 姚根顺, 贺晓苏, 等. 桂中坳陷桂中1井沥青成因及油气成藏模式[J]. *石油学报*, 2010, 31(3): 420-425, 431.
- HE Xunyun, YAO Genshun, HE Xiaosu, et al. Bitumen genesis and hydrocarbon accumulation pattern of Well Guizhong-1 in Guizhong Depression [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(3): 420-425, 431.

(编辑 张 晟)