

引用格式:赵晗,马中良,郑伦举,等.有限空间温压共控热模拟油气产物地球化学特征[J].天然气地球科学,2020,31(1):73-83.
ZHAO Han, MA Zhongliang, ZHENG Lunju, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbon products under thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(1): 73-83.

DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2019.07.014

有限空间温压共控热模拟油气产物地球化学特征

赵 晗^{1,2,3}, 马中良^{1,4,5}, 郑伦举^{4,5}, 谭静强^{1,2,3}, 李 群^{1,2,3},
王张虎^{1,2,3}, 宁传祥^{4,5}

(1. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083;

2. 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学), 湖南长沙 410083;

3. 有色资源与地质灾害探查湖南省重点实验室, 湖南长沙 410083;

4. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214126;

5. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏无锡 214126)

摘要:生烃反应是烃源岩在有限的地层孔隙空间内受温度、上覆地层静岩压力、地层孔隙流体压力等多种因素相互作用的过程,而热模拟实验是正演研究有机质生烃反应的常见手段。但较多的热模拟实验受仪器装置的限制,仅考虑了温度的作用,与实际地质演化存在较大差异。选取泌阳凹陷泌215井古近系核桃园组泥岩样品,分别进行了有限空间温压共控和温控热模拟实验,通过族组分、同位素、GC、GC-MS等方法分析了2种模拟实验条件下的油气产物。结果表明:①有限空间温压共控热模拟残留油饱和烃可以保存至较高的演化阶段;②相同模拟温度下,有限空间温压共控热模拟残留油的饱和烃参数Pr/Ph值、Pr/C₁₇值大于温控热模拟实验,饱和烃生物标志物参数值C₂₉20S/(20S+20R)、C₂₉ββ/(αα+ββ)等小于温控热模拟实验;③有限空间温压共控热模拟的烃类气体δ¹³C值大于温控模拟实验。上述现象主要是由于有限空间温压共控热模拟实验中高压孔隙流体的存在延缓了热成熟和原油裂解反应过程。因此,在开展热模拟实验研究时应考虑研究区是否发育超压、地层水等因素,其直接关系到热模拟实验结果的地质适用性。

关键词:有限空间温压共控;温控;热模拟;残留油;地球化学

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2020)01-0073-11

0 引言

自 TISSOT 等^[1]、BURNHAM 等^[2]和 CONNAN^[3]提出以快速加热的方式来模拟有机质的热成熟和生烃演化的时间—温度补偿原理以来,出现了多种热模拟实验装置,按封闭程度可分为开放体系、封闭体系和半封闭体系。开放体系,如岩石热解评价仪,其最大优点是设备简单、便于操作,缺点是无法考虑上覆地层静岩压力和流体压力对生烃过程的影响,且在地下生烃过程并不完全开放。封

闭体系的代表性装置如高压釜热模拟实验仪,主要考虑了温度的影响作用,不能施加覆盖地层静岩压力和地层流体压力,且具有比实际生烃过程较大的反应空间。半封闭体系,代表性装置如中国石化无锡石油地质研究所研制的地层孔隙热压生排烃模拟仪,可以在一个有限空间内(与地层孔隙空间接近),同时考虑与真实地层条件相近的地层流体压力、上覆静岩压力和围压的条件下,对烃源岩进行加温加压,随着模拟演化阶段的不同而不断调整温度、压力,相对真实地模拟地层条件下烃源岩的生

收稿日期:2019-06-09;修回日期:2019-07-08.

基金项目:国家科技重大专项(编号:2017ZX05036002-004,2017ZX05005001-003);国家自然科学基金(编号:41872151);中南大学创新驱动计划(编号:502501005);中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(编号:502221901)联合资助.

作者简介:赵晗(1994-),男,陕西富平人,硕士研究生,主要从事非常规油气地质研究.E-mail:1065547633@qq.com.

通信作者:马中良(1984-),男,安徽太和人,高级工程师,硕士,主要从事油气地球化学、非常规油气地质和油页岩原位开采研究.

E-mail:mazl.syky@sinopec.com.

排烃,也称“有限空间生排烃模拟”^[4-7]。

生烃热模拟实验的基本原理是在热成熟过程中,具有复杂结构的大分子有机化合物通过支链断裂和官能团脱落形成相对小的分子^[1,8-10],因此,不同生烃热演化模式下可溶有机质的分子地球化学特征参数也存在一定的规律,可为研究油气的生成演化过程提供重要的科学参数^[11-15]。为了解有限空间温压共控热模拟与温控热模拟实验的差异,对同一样品分别进行了有限空间温压共控和温控热模拟实验,通过对模拟后的油气产物分析,对不同热模拟方式下残留油族组分、同位素、生物标志物参数以及烃类气体同位素的演化特征进行了对比分析,以期为更加合理使用热模拟实验方式提供科学依据。

1 样品与实验

1.1 样品基本特征

实验所用样品取自南襄盆地泌阳凹陷泌215井古近系核桃园组核三段的灰色泥岩,2种热模拟条件下所用样品的取样深度段相近, R_o 值平均为0.38%,干酪根类型均为 II_1-I 型,属于未成熟的烃源岩样品,具体的样品信息见表1。

1.2 实验仪器与方法

实验仪器采用中国石化无锡石油地质研究所研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪。有限空间温压共控热模拟是在保留样品原有矿物组成和有机质的基础上,根据实际取样段地层压力设置实验边界条件(表2),样品在釜体内充满高压液态水,模拟地层孔隙饱和地层水生烃情况,在釜体内压力达到临界条件后,排烃自动控制阀门打开,进行可控的生烃反应和排烃^[6][图1(a)]。温控热模拟实验则是参照常用的高压釜生烃模拟实验,在相对较大的固定空间内进行,压力主要由生成的气体和临界状态的水蒸气所决定,为实测值,所提供的高演化阶段釜体压力远小于有限空间温压共控热模拟实验[图1(b)]。

为了尽可能模拟实际地层条件,在充分考虑研

究区源岩构造埋藏史、热史的基础上,实验条件设置如下:①实验模拟温度:为了充分考虑源岩从未熟到高一过成熟的全阶段演化,设置275℃、300℃、325℃、350℃、360℃、370℃、380℃、400℃、425℃、450℃、500℃共11个温度点;②加热:升温速率为1℃/min,后恒温48h;③加水量:温控热模拟需加入样品量10%~20%的液态水,高温阶段为气态,有限空间温压共控热模拟需用模拟地层水充满整个样品孔隙空间和釜体,高温阶段仍为液态;④流体压力和静岩压力:有限空间温压共控热模拟可根据实际源岩埋深设定,温控热模拟不能施加;⑤样品情况:有限空间温压共控热模拟样品为确保充分考虑到泥页岩的非均质性,采用将样品粉碎后的粉末均匀混合压制的方法,制成直径为3.5cm的圆柱形岩心样,温控热模拟实验只需采用60g泥页岩碎样。具体制样装样、热模拟实验流程、气体和残留物产物收集见文献[16]。对反应后油气产物按照标准SY/T 5119—2008《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》和GB/T 18340.2—2001《地质样品有机地化测试有机质稳定碳同位素组成分析方法》分别进行残留油族组分、残留油和烃类气体碳同位素测试分析,对饱和烃按照国家标准GB/T 18606—2001《气相色谱—质谱法测定沉积物和原油中生物标志物》来进行GC、GC-MS测试分析,不同温度热模拟后泥岩样品按照SY/T 5124—2012《沉积岩中镜质体反射率测定方法》进行测定。

2 结果与讨论

热模拟实验中脱离源岩本体经降温、降压作用收集到油称为“排出油”,源岩抽提物称为“残留油”,对于有限空间温压共控热模拟实验,除热解后降温、降压收集的油,还包括模拟过程中源储压力差作用下排出的油,这一部分油因是相对早期排出,脱离了高温高压的生烃反应系统(图2),因此,这2种热模拟方式下“排出油”不具备可对比性;而残余油一直处于烃源岩内,更能真实反映不同热模拟方式下的热演化情况^[17]。因此,为了更好地反映

表1 2种不同热模拟方式下的实验样品基础地球化学数据

Table 1 Geochemical characteristics of source rocks under two different thermal simulation experiments

热模拟方式	埋深 /m	R_o /%	T_{max} /℃	TOC /%	氯仿沥青“A” /%	S_2 /(mg/g)	I_H /(mg/g)	I_o /(mg/g)
有限空间温压共控热模拟	1 523.0	0.38	444	2.64	0.073 9	15.83	600	14
温控热模拟	1 532.5	0.38	445	3.22	0.041 9	22.30	684	13

表2 2种不同热模拟方式的实验边界条件^[16]Table 2 Experimental conditions for hydrocarbon generation under two different thermal simulation experiments^[16]

序号	埋深/m	温度/℃	有限空间温压共控热模拟				温控热模拟		
			静岩压力/ MPa	最低地层流体 压力/MPa	最高地层流体 压力/MPa	R _o /%	加水量/mL	实际体系压 力/MPa	R _o /%
1	1 500	275	34.50	15.00	22.50	0.35	6.0	4.10	0.34
2	1 700	300	39.10	17.00	25.50	0.41	6.0	6.60	0.39
3	2 000	325	46.00	20.00	30.00	0.53	6.0	9.80	0.48
4	2 261	350	52.00	22.61	33.92	0.81	6.0	11.40	0.92
5	2 400	360	55.20	24.00	36.00	0.98	6.0	14.20	1.01
6	2 500	370	57.50	25.00	37.50	1.42	6.0	15.10	1.45
7	2 800	380	64.40	28.00	42.00	1.67	6.0	15.90	1.61
8	3 000	400	69.00	30.00	45.00	2.06	6.0	18.30	2.04
9	4 000	425	92.00	40.00	60.00	2.40	6.0	22.20	2.61
10	5 000	450	115.00	50.00	75.00	2.76	6.0	23.10	3.10
11	6 500	500	149.50	65.00	97.50	3.18	6.0	34.70	3.38

有限空间温压共控热模拟实验的静岩压力、最低地层流体压力和最高地层流体压力均为根据取样区实际埋藏演化史而设定,实验过程中控制在设定范围;其中,最低地层流体压力代表取样区实际地层埋深下正常流体压力;最高地层流体压力代表出现超压情况下的地层流体压力(以超压系数1.5计算)。温控热模拟实验的压力值为实验过程中实测值

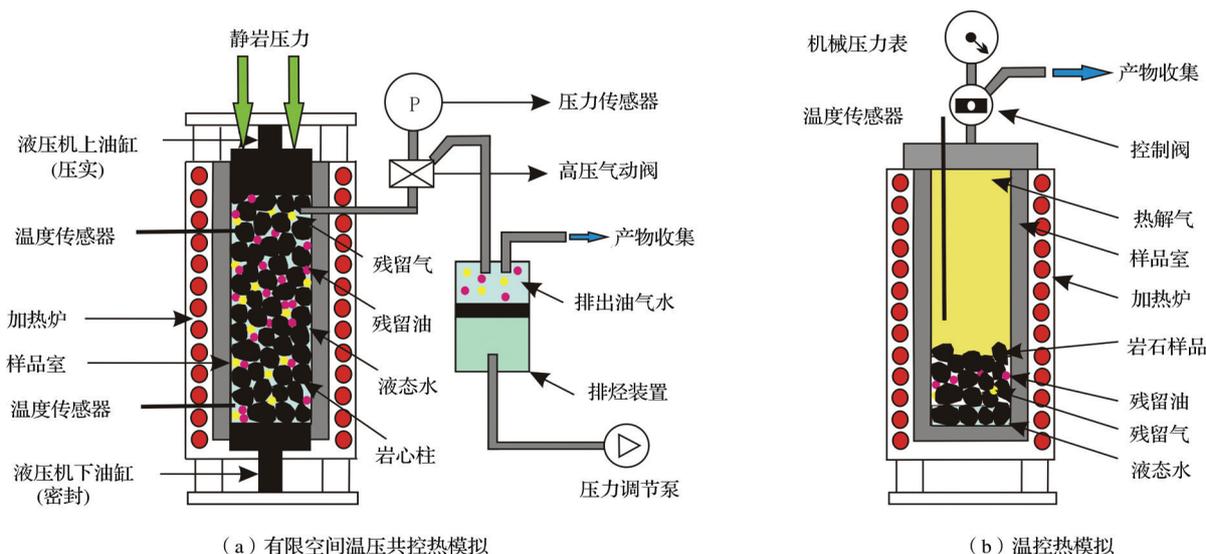


图1 2种不同热模拟方式示意

Fig.1 Schematic diagram of two different thermal simulation experiments

热模拟液态产物地球化学特征的变化,本文选用残留油来进行对比分析。

2.1 残留油族组分对比

从图3可以看出,有限空间温压共控热模拟实验残留油饱和烃可以保存至较高的演化阶段,在425℃时其饱和烃含量还能占到45%左右,而温控热模拟实验饱和烃含量从400℃的43.45%急剧下降至425℃的1.96%;2种模拟方式下芳烃含量的变化在早期演化阶段相差不大,到高演化阶段400℃以后,温控热模拟实验芳烃含量开始大幅增加,从

22.83%上升至40.09%。可以看出,随着热演化进行,2种模拟方式下饱和烃含量变化率要大于芳烃,受热作用更为“敏感”,非烃和沥青质受热作用含量变化不大。余晓露等^[18]通过干酪根红外光谱分析发现,芳香度参数 I_{AR} (芳构化程度)在400℃后开始成正比例快速上升,暗示芳构化进程加快和稠环芳烃大量缩聚,且有限空间温压共控热模拟的芳香度参数低于温控热模拟实验。马中良等^[16]发现有限空间温压共控热模拟实验饱和烃的产率大于温控热模拟实验,芳烃产率小于温控热模拟实验。表明

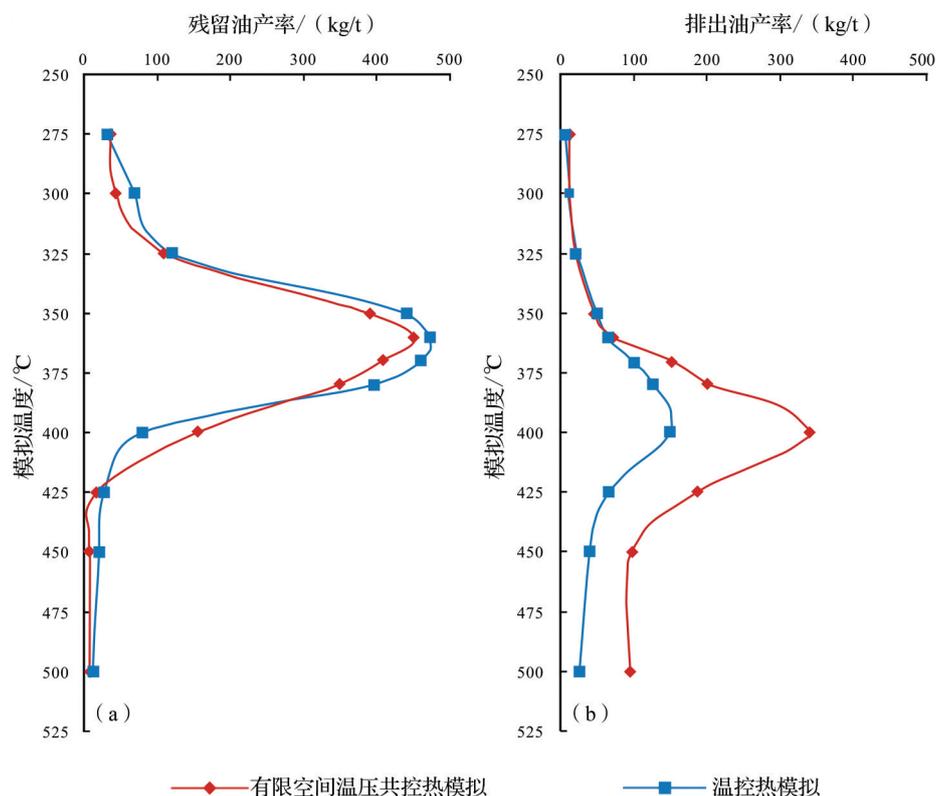


图2 2种不同模拟方式残留油和排出油产率特征

Fig.2 Comparison of residue oil and removed oil production rate between two different thermal simulation experiments

芳构化程度的快速加剧是从400 °C开始,因此造成上述现象的主要原因是2种反应体系差异导致了残留烃裂解程度的差异,而2种反应体系差异的本质是2种热模拟方式导致的实验过程中流体压力和生烃空间的差异。相比较而言,有限空间温压共控热模拟实验样品受模拟的上覆岩层静岩压力的束缚,生烃空间限于这种受压状态下样品的孔隙空间,且初始是被高压液态水充满的,这就导致了在生烃反应过程中,残留烃的裂解受到了生烃反应空间、孔隙流体压力等的抑制;而温控热模拟实验则是在较大反应空间内进行,并且加入的地层水只占样品量的10%~20%,加热过程中,一部分水将会成水蒸气状态或水蒸气一部分液态水平衡状态,反应体系压力较小。可见,有限空间温压共控热模拟实验的高流体压力和较小的生烃空间抑制了饱和烃的芳构化进程。

2.2 残留油饱和烃色谱参数对比

除了残留油族组分变化外,饱和烃色谱显示结构参数也发生规律性的变化,由于本文模拟实验采用的是临近深度段样品进行实验,不需要考虑沉积环境和有机质类型的影响,因此,成熟度成为了饱和烃结构参数演化的主控因素^[19]。图4显示2种不

同模拟方式下残留油样品饱和烃参数整体演化规律存在一定的相似性,但在细节方面差异较大。

在模拟温度<425 °C时,有限空间温压共控热模拟的饱和烃参数Pr/Ph值、Pr/C₁₇值、Ph/C₁₈值要大于温控热模拟,这主要是由于2种模拟方式下压力的不同,有限空间温压共控热模拟承受围压、高压孔隙流体压力和上覆静岩压力,而生烃是大分子生成小分子、分子数量增多的化学反应,因此,过高的压力不利于生烃反应的进行^[6,20]。其中温控热模拟实验的Pr/Ph值在370 °C达到峰值后下降,而有限空间温压共控热模拟实验则在360 °C已开始下降,有限空间温压共控热模拟实验的生烃抑制作用更强,使温控热模拟实验植烷脱甲基效应占优势^[12]。2种热模拟方式下奇偶优势(OEP)值在425 °C前基本保持在1左右,没有明显的奇偶优势,而在425 °C后有限空间温压共控热模拟实验OEP值达到了温控热模拟实验的2~3倍,造成上述结果的原因还需要进一步分析。过成熟阶段(模拟温度>400 °C)由于处在热模拟实验后期,低碳数组分均已排出,主峰碳后移,残留在样品中的液态烃类进一步裂解,生成更多低碳数烃类产物,导致Pr/C₁₇值、Ph/C₁₈值升高,Pr/Ph值继续减小,呈现出与自然演

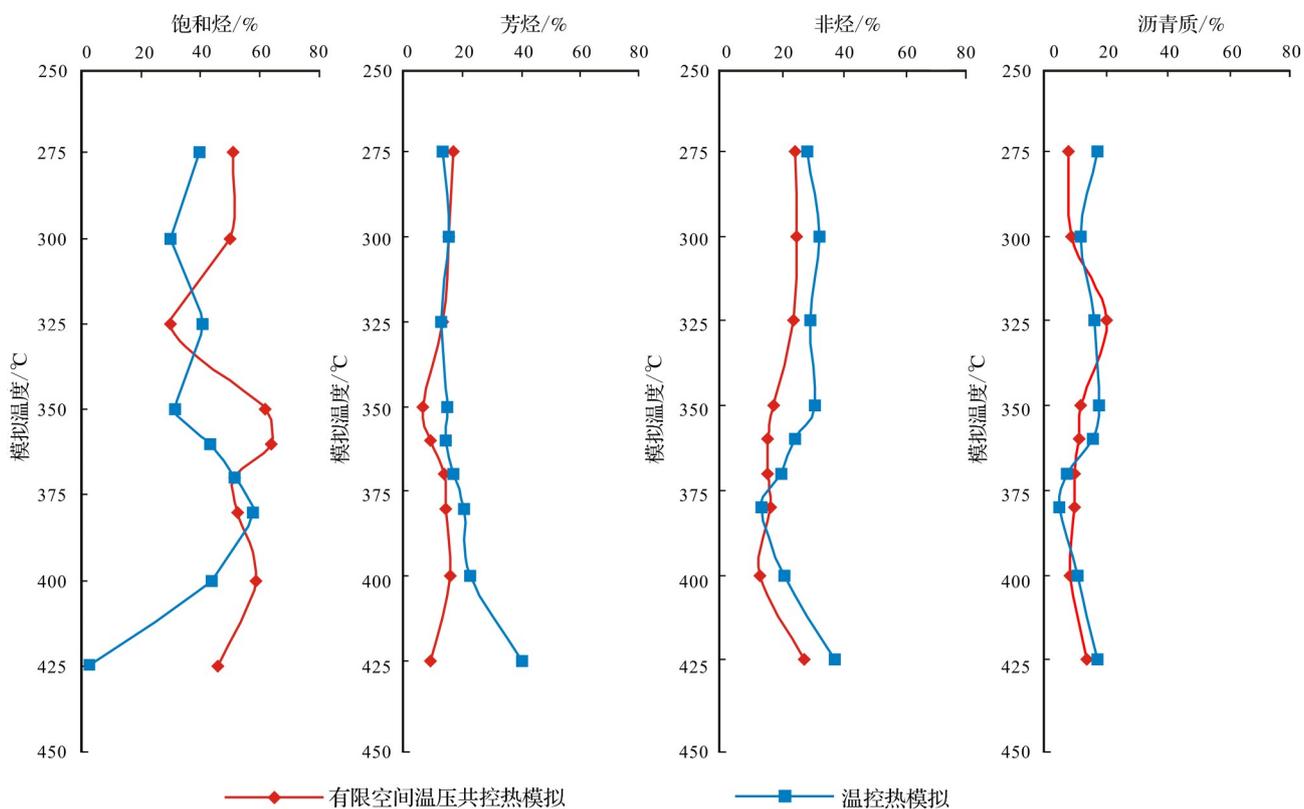


图3 2种不同热模拟方式残留油族组分演化特征

Fig.3 Evolution characteristics of residual oil group component under two different thermal simulation experiments

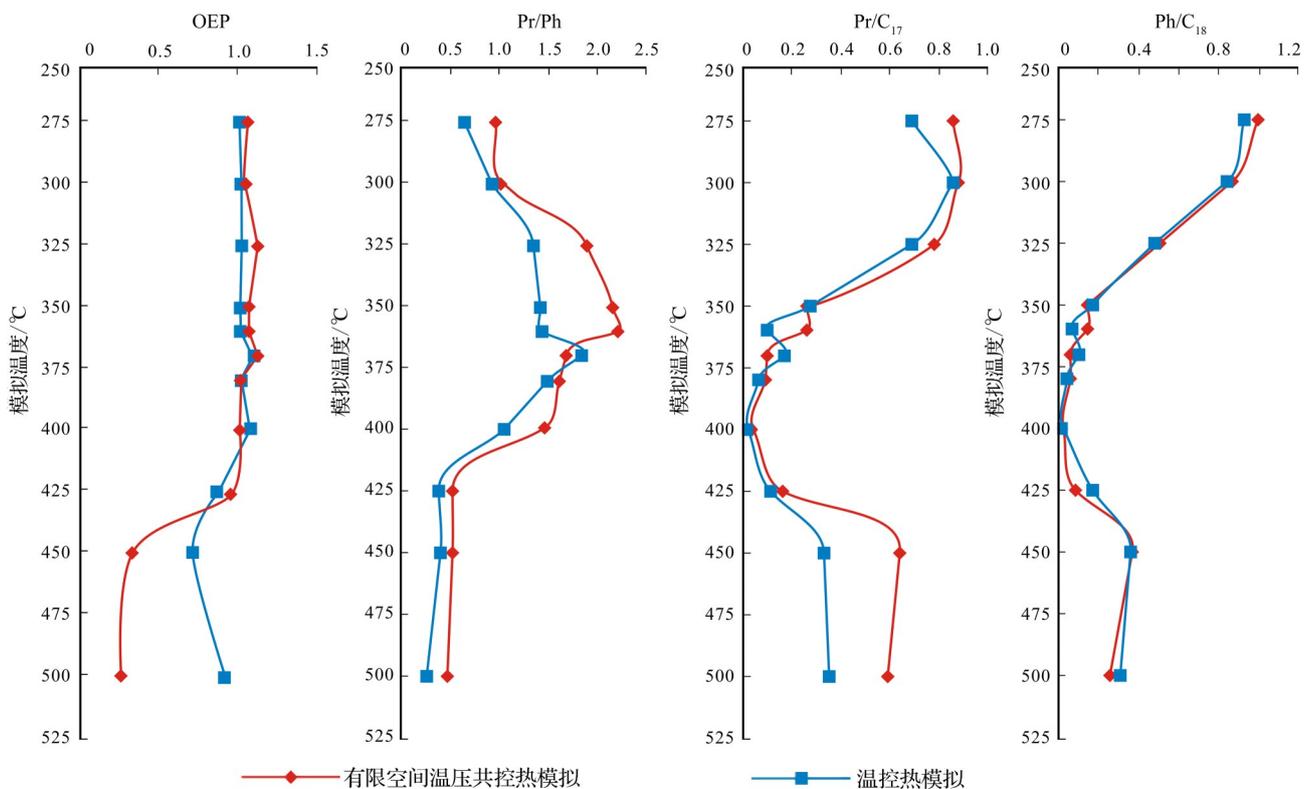


图4 2种不同热模拟方式残留油饱和烃参数演化特征

Fig.4 Evolution characteristics of residual oil saturated hydrocarbon parameters under two different thermal simulation experiments

化样品的规律不一致的现象。根据2种热模拟方式下残留油饱和烃色谱参数的演化特征,结合热模拟实验所测出的不同温度点的镜质体反射率(R_o),可以看出,相比于温控热模拟,有限空间温压共控热模拟实验延缓了有机质的成熟,这与沉积盆地中的“高压流体”抑制有机质热研究进程和生烃一致^[21]。OEP值对成熟阶段以后的热演化不敏感,因此,使用OEP值作为成熟度指标判识热演化程度需根据其他方面的证据综合判定。

2.3 残留油饱和烃生物标志化合物参数对比

甾烷、萜烷化合物含量及其立体异构体会随着热演化的进行而发生有规律的变化,更为重要的是经生物降解而不缺失生源信息,性质稳定,可以作为很好的热演化、油源对比参数^[15,22]。由于本实验采用相同类型的样品,因此,可以用上述指标参数对比来反映热模拟方式对生物标志化合物参数的影响。

从图5中可以看出,2种不同模拟方式下重排甾烷/规则甾烷、 C_{29} 甾烷的 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷的 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 等生物标志化合物参数的变化规律比较明显,可分为3个阶段,即低值段(模拟温度275~325℃),迅速上升段(模拟温度为325~400℃),平缓段(模拟温度为400~500℃)。在模拟温度小于325℃的低值段,热模拟实验没能通过快速升温获得时间上的补偿,延迟了重排甾烷的出现^[23],而此时的热模拟温度较低,降低了20R构型向20S构型转化、 $\alpha\alpha$ 构型向 $\beta\beta$ 构型的转化速率^[13-14],造成了低温阶段重排甾烷/规则甾烷、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值普遍偏低,2种模拟方式生物标志化合物参数曲线重合。随着模拟温度的升高,温控热模拟生物标志化合物参数剧烈变化,有限空间温压共控热模拟实验由于受到高流体压力、生烃空间和孔隙流体压力的共同作用,其有机质热演化过程中的热稳定性要好于温控热模拟实验,参数曲线演化相对平缓。

温控热模拟实验370℃时开始,重排甾烷/规则甾烷、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 值急剧增大(图4),而有限空间温压共控热模拟实验到了400℃才开始急剧增大,这可能是由于温控热模拟实验相对于热体系,较快地提供了 Tm ,20R构型、 $\alpha\alpha$ 构型转化的热能^[13-15],而有限空间温压共控热模拟实验的高温高压液态水在一定程度上起“保护”作用,抑制了有机质的演化^[6-7],使温控热模拟实验的生物标志化合物参数值要大于有限

空间温压共控热模拟实验。425℃后温控热模拟参数增长趋于稳定,到达平衡值,有限空间温压共控热模拟参数呈现减小趋势,与真实地质条件相差较远,这2个参数作为成熟度指标开始失效。由此可见,其有效性仅相当于425℃以前的成熟阶段。因此,应用这些指标反映成熟度时应该注意使用范围。

2.4 残留油族组分同位素对比

2种模拟方式下残留油及其族组分碳同位素值具有随模拟温度升高变重的总趋势(图6),这是因为热力作用可以改变原油族组分碳同位素组成,使轻碳同位素发生裂解,逐渐变重^[24-26]。族组成中的饱和烃 $\delta^{13}C$ 最轻,非烃和沥青质族组成的 $\delta^{13}C$ 相对较重。残留油族组分 $\delta^{13}C$ 在低演化阶段(模拟温度 < 325 ℃, $R_o < 0.53\%$)具有如下规律: $\delta^{13}C_{\text{饱和烃}} < \delta^{13}C_{\text{芳烃}} < \delta^{13}C_{\text{非烃}} < \delta^{13}C_{\text{沥青质}}$ 。在原油族组分中,饱和烃最易受到热作用而发生C—C键断裂^[27],一般以富集 ^{12}C 为特征,这也是饱和烃 $\delta^{13}C$ 相对较轻的原因。温控热模拟实验 $\delta^{13}C_{\text{饱和烃}}$ 值在380℃以前与有限空间温压共控热模拟实验差别不大,说明在热演化初期,2种热模拟体系所能达到的热力效果基本一致,这也符合表2中镜质体反射率 R_o 值。温控热模拟400℃处 $\delta^{13}C_{\text{饱和烃}}$ 值为 -26.8% ,表现为 $\delta^{13}C_{\text{非烃}} < \delta^{13}C_{\text{芳烃}} < \delta^{13}C_{\text{沥青质}} < \delta^{13}C_{\text{饱和烃}}$,判断其可能为异常点。

2.5 热解气碳同位素对比

图7是2种模拟方式下甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素演化特征对比,从图中可知:2种不同热模拟实验方式下烃类气体随着碳数的增加,碳同位素值逐渐增高(图7),即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$,这与前人研究结果一致^[28-30],呈现正常组合次序,说明不论是温控热模拟还是有限空间温压共控热模拟,在正常沉积烃源岩所受的地层压力范围内,压力的增加均不能导致生成气态烃类出现同位素“倒转”。相对比而言:模拟温度 < 325 ℃(R_o 值约为0.5%),有限空间温压共控热模拟的 $\delta^{13}C_1$ 值、 $\delta^{13}C_2$ 值、 $\delta^{13}C_3$ 值和 $\delta^{13}C_4$ 值普遍高于温控热模拟;而在325~400℃之间,出现温控热模拟偏重的现象,以甲烷碳同位素最为明显,随着碳数增加,偏重现象减弱,至丙烷偏重现象消失;模拟温度 > 400 ℃(R_o 值约为2%),有限空间温压共控热模拟碳同位素值重于温控热模拟,与温度较低段现象一致。可以看出,出现温控热模拟甲烷碳同位素组成偏重段(325~370℃)主要与不同阶段甲烷主要生成途径有关,本阶段温控热模拟总油产率大于有限空间温

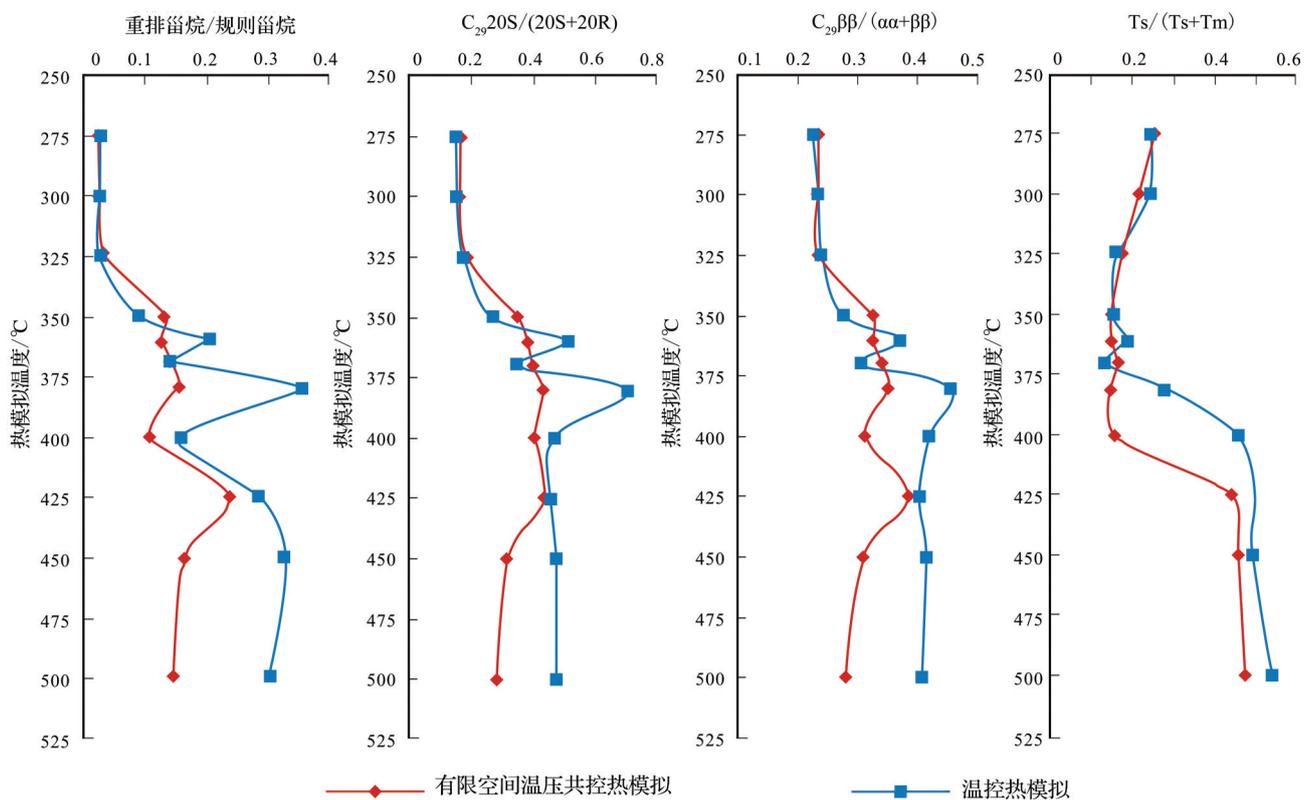


图 5 2种不同热模拟方式残留油甾萜烷系列化合物参数对比

Fig.5 Comparison of parameters of residual oil sterane and terpane compounds under two different thermal simulation experiments

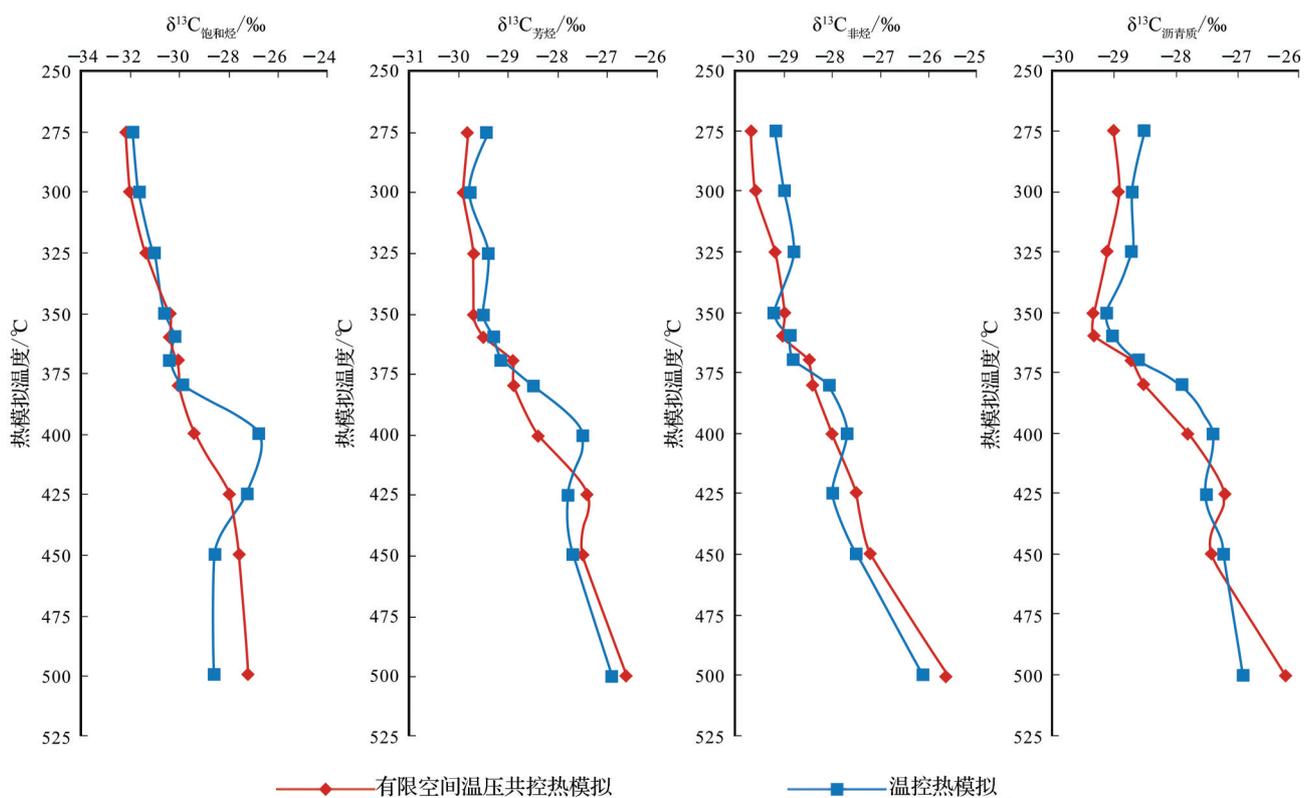


图 6 2种不同热模拟方式残留油族组分碳同位素演化特征

Fig.6 Carbon isotope of group composition of residual oil under two different thermal simulation experiments

压共控热模拟^[16],说明有限空间温压共控热模拟实验生成的原油裂解气对生成气体的贡献更低,温控热模拟正好相反。由于原油裂解气对气体贡献较低,导致 $\delta^{13}\text{C}$ 相对偏重,而原油在裂解生成气态烃的过程中会发生进一步的同位素分馏,因此相对于酪根裂解气,油裂解气 $\delta^{13}\text{C}$ 普遍偏轻。

除了甲烷碳同位素外,有限空间温压共控热模拟的烃类气体碳同位素值在整个演化过程中基本大

于温控热模拟实验,碳数越高越明显。这主要是由于2种方式下烃类裂解过程的差异导致的,有限空间温压共控热模拟一方面地层流体压力高可能对生烃过程产生物理影响,另一方面有限空间温压共控模拟样品饱含地层水,地层水也可能对生烃过程产生一定的化学影响,造成气体产物同位素的差异。因此,在利用热模拟实验产物同位素获取的认识在地质应用时,应多结合研究区的地质情况进行分析。

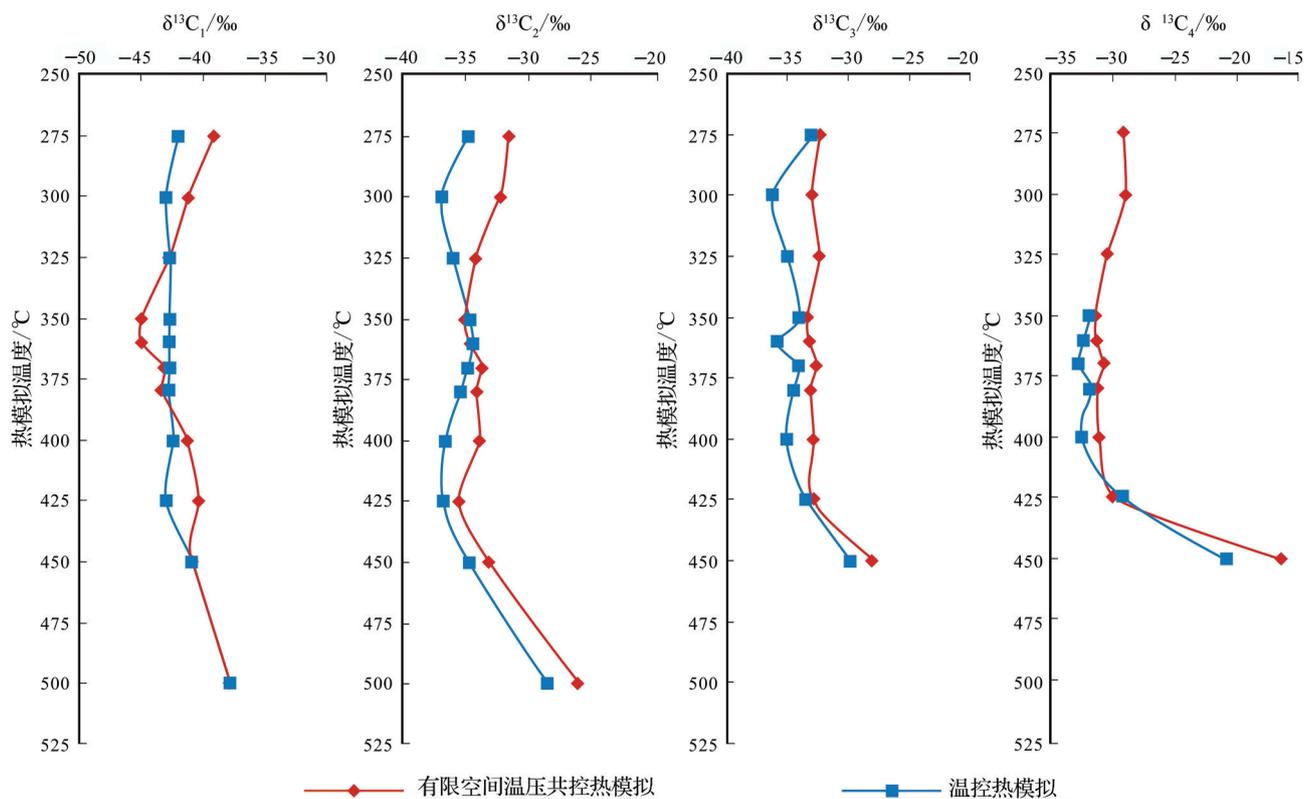


图7 2种热模拟方式气态烃类碳同位素组成与模拟温度的变化关系

Fig.7 Relationship between carbon isotope composition of gaseous hydrocarbons and simulated temperature under two different thermal simulation experiments

3 结论

有限空间温压共控热模拟由于反应空间小、饱和地层水,使其反应过程中具备较高的地层流体压力,对有机质的热演化过程产生了一定的物理化学影响,总体上显现延缓了有机质的热演化过程。有限空间温压共控热模拟残留油饱和烃可以保存至较高的演化阶段;相同模拟温度下,有限空间温压共控热模拟残留油的饱和烃参数Pr/Ph值、Pr/C₁₇值大于温控热模拟实验,饱和烃生标参数值C₂₉20S/(20S+20R)、C₂₉ββ/(αα+ββ)等小于温控热模拟实验;有限空间温压共控热模拟的烃类气体

$\delta^{13}\text{C}$ 大于温控模拟实验。

在开展热模拟实验研究时,应加强研究区烃源岩的埋藏演化史开展分析,剖析地质条件和地质过程,考虑研究区是否发育超压、地层水等因素,以选取更加合适的热模拟实验方式。利用热模拟实验产物相关的地球化学参数解释地质认识时,应综合考虑地球化学参数演变的内因和一些热模拟实验条件对其产生的影响,以提高实验结果的地质适用性。

参考文献(References)

- [1] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. New York: Springer-Verlag, 1984: 699.

- [2] BURNHAM A K, BRAUN R L, SAMOUN A M. Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(4-6): 0-845.
- [3] CONNAN J. Time-temperature relation in oil genesis[J]. *AAPG Bulletin*, 1976, 58 (12): 2516-2521.
- [4] 李志明, 郑伦举, 马中良, 等. 烃源岩有限空间油气生排模拟及其意义[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(5): 447-451.
LI Z M, ZHENG L J, MA Z L, et al. Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(5): 447-451.
- [5] 关德范, 徐旭辉, 李志明, 等. 烃源岩有限空间生排烃基础研究新进展[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(5): 441-446.
GUAN D F, XU X H, LI Z M, et al. New progress in basic studies of hydrocarbon generation and expulsion of source rock in finite space [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(5): 441-446.
- [6] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296-302.
ZHENG L J, QIN J Z, HE S, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(3): 296-302.
- [7] 郑伦举, 何生, 秦建中, 等. 近临界特性的地层水及其对烃源岩生排烃过程的影响[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2011, 36(1): 83-92.
ZHENG L U, HE S, QIN J Z, et al. Formation water of near-critical properties and its effects on the processes of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2011, 36(1): 83-92.
- [8] 米敬奎, 张水昌, 王晓梅. 不同类型生烃模拟实验方法对比与关键技术[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(4): 409-414.
MI J K, ZHANG S C, WANG X M. Comparison of different hydrocarbon generation simulation approaches and key technique [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(4): 409-414.
- [9] 王民, 卢双舫, 王东良, 等. 不同热模拟实验煤热解产物特征及动力学分析[J]. *石油学报*, 2011, 32(5): 806-814.
WANG M, LU S F, WANG D L, et al. Characteristics and kinetic of coal pyrolysates with different thermal simulation apparatuses [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2011, 32(5): 806-814.
- [10] 彭威龙, 胡国艺, 刘全有, 等. 热模拟实验研究现状及值得关注的几个问题[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(9): 40-51.
PENG W L, HU G Y, LIU Q Y, et al. Research status on thermal simulation experiment and several issues for concerns [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(9): 40-51.
- [11] 刘全有, 刘文汇, 宋岩, 等. 塔里木盆地煤岩显微组分热模拟实验中液态烃特征研究[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(3): 297-301.
LIU Q Y, LIU W H, SONG Y, et al. Characteristics of liquid hydrocarbon for Tarim coal and its macerals in thermal pyrolysis experiments [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(3): 297-301.
- [12] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 塔里木盆地煤岩在不同介质条件下热模拟实验中烷烃系列有机地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(3): 313-318.
LIU Q Y, LIU W H, MENG Q X. Organic geochemistry of nalkanes from Tarim coal with different materials in pyrolysis under closed system [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(3): 313-318.
- [13] 刘全有, 刘文汇, 孟仟祥. 热模拟实验中煤岩及显微组分饱和和烷烃系列化合物有机地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(2): 249-253.
LIU Q Y, LIU W H, MENG Q X. Geochemical characteristics of steranes in saturated hydrocarbons from coal and exinite in pyrolysis under closed systems [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(2): 249-253.
- [14] 孙涛, 段毅. 煤系有机质生成烃类中甾烷系列化合物地球化学特征——以高温封闭体系下热模拟实验为例[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(6): 1082-1087.
SUN T, DUAN Y. Geochemical characteristics of steranes of coal generated hydrocarbons: A case of high temperature and fined simulated experiment [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(6): 1082-1087.
- [15] 孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 等. 生物标志化合物热成熟度参数演化规律及意义——以Ⅲ型烃源岩HTHP生排烃热模拟液态烃产物为例[J]. *石油与天然气地质*, 2015, 36(4): 573-580.
SUN L N, ZHANG Z N, Wu Y D, et al. Evolution patterns and their significances of biomarker maturity parameters: A case study on liquid hydrocarbons from type III source rock under HTHP hydrous pyrolysis [J]. *Oil & Gas Geology*, 2015, 36(4): 573-580.
- [16] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963.
MA Z L, ZHENG L J, LI Z M. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*

- ca, 2012, 30(5):955-963.
- [17] 魏琴. 煤温压热模拟实验中排出物及残留物的地球化学表征[D]. 北京:中国地质大学, 2018.
- WEI Q. Geochemical Characterization of Hydrocarbon Generation and Expulsion From Thermal and Pressure Simulation of Coal[D]. Beijing :China University of Geosciences, 2018.
- [18] 余晓露, 马中良, 郑伦举, 等. 不同热模拟方式下烃源岩干酪根演化特征红外光谱分析[J]. 石油实验地质, 2017, 39(1): 134-140.
- YU X L, MA Z L, ZHENG L J, et al. FTIR analyses of source rock kerogen from different hydrous pyrolysis experiments[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017, 39(1): 134-140.
- [19] TEN HAVEN H L, DE LEEUW J W, RULLKÖTTER J, et al. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator [J]. *Nature*, 1987, 330 (6149) : 641-643.
- [20] CHEN Z H, ZHANG S C, ZHA M. Geochemical evolution during the cracking of crude oil into gas under different pressure systems[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, 57(3): 480-490.
- [21] HAO F, LI S T, DONG W L, et al. Abnormal organic-matter maturation in the Yinggehai Basin, South China Sea: Implications for hydrocarbon expulsion and fluid migration from overpressured systems [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2010, 21(4):427-444.
- [22] 刘光祥. 塔里木盆地S74井稠油热模拟实验研究(一)——模拟产物地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2):179-185.
- LIU G X. Thermal simulation study of crude oil from Well S74 in the Tarim Basin(I): Geochemical characteristics of the simulation products [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(2):179-185.
- [23] 蒋文龙. 西加盆地烃源岩自然演化与热模拟地球化学特征对比研究[D]. 北京:中国地质大学, 2016.
- JIANG W L. Comparative Study on the Source Rock Geochemical Characteristics of Natural Evolution and Yhermal Simulation in Western Canada Sedimentary Basin [D]. Beijing :China University of Geosciences, 2016.
- [24] PRICE L C, MACKO S A, ENGEL M H, et al. Thermal stability of hydrocarbons in nature; limits, evidence, characteristics, and possible controls[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(14):3261-3280.
- [25] 张中宁, 刘文汇, 王作栋, 等. 塔北隆起深层海相油藏原油及族组分碳同位素组成的纵向分布特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2008, 26(4):709-714.
- ZHANG Z N, LIU W H, WANG Z D, et al. Vertical distribution characteristics and its geological Significance for carbon isotopic composition of oils and its group components of deep marine oil reservoirs in Tabei Uplift Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(4):709-714.
- [26] 刘虎, 廖泽文, 张海祖, 等. 干酪根及其演化产物中稳定碳同位素的倒转分布—研究进展及对塔里木盆地海相油气藏研究的启发[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(4): 497-502.
- LIU H, LIAO Z W, ZHANG H Z, et al. Review of the study on stable carbon isotope reversal between kerogen and its evolution products: Implication for the research of the marine oil reservoirs in the Tarim Basin, NW China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(4): 497-502.
- [27] 张文正. 有机质碳同位素的成熟分馏作用及地质意义[J]. 石油实验地质, 1989, 11(2):177-184.
- ZHANG W Z. Fractionation of carbon isotopes of organic matter and its geological significance [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 1989, 11(2):177-184.
- [28] 刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 南海海相不同类型烃源生烃模拟气态烃碳同位素变化规律及成因判识指标[J]. 中国科学:地球科学, 2012, 42(7):973-982.
- LIU W H, WANG J, TENG G E, et al. Stable carbon isotopes of gaseous alkanes as genetic indicators inferred from laboratory pyrolysis experiments of various marine hydrocarbon source materials from southern China [J]. *Science China: Earth Science*, 2012, 42(7):973-982.
- [29] 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 等. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(1):1-6.
- DAI J X, XIA X Y, QIN S F, et al. Causation of partly reversed orders of $\delta^{13}\text{C}$ in biogenic alkane gas in China[J]. *Oil & Gas Geology*, 2003, 24(1):1-6.
- [30] 戴金星. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J]. 天然气工业, 2011, 31(12):1-6.
- DAI J X. Significance of the study on carbon isotopes of alkane gases[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(12):1-6.

Geochemical characteristics of hydrocarbon products under thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space

ZHAO Han^{1,2,3}, MA Zhong-liang^{1,4,5}, ZHENG Lun-ju^{4,5}, TAN Jing-qiang^{1,2,3}, LI Qun^{1,2,3},
WANG Zhang-hu^{1,2,3}, NING Chuan-xiang^{4,5}

(1. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring Ministry of Education, School of Geoscience and Infophysics, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Key Laboratory of Nonferrous Resources and Geological Hazards Exploration, Changsha 410083, China;

4. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Sinopec, Wuxi 214126, China;

5. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi 214126, China)

Abstract: Hydrocarbon generation reaction is comprehensively affected by temperature, static pressure, and pore pressure of strata in the limited pore space of the source rocks, and the thermal simulation experiment is a useful method to model hydrocarbon generation of organic matter. However, many thermal simulation experiments are limited by instrumentation, and only consider the effect of temperature, which is obviously different from the actual geological conditions. Here, the Hetaoyuan Formation mudstone of Well B215 in Biyang Depression is selected as samples to conduct simulation experiment of temperature and pressure co-controlling in finite space and that of only temperature-controlled, respectively. The oil and gas products under the two experiments have been analyzed by group composition, isotope, GC, GC-MS. The results indicate that: (1) The saturated hydrocarbons from residual oil can be preserved at a higher evolution stage under the condition of temperature and pressure co-control in finite space; (2) Under the same simulation temperature, the parameters Pr/Ph, Pr/C₁₇ of the residual oil saturated hydrocarbons are higher in temperature and pressure co-control thermal simulation experiment, while the parameters C₂₉ 20S/(20S+20R) and C₂₉ ββ/(αα+ββ) etc. of residual oil steroids and terpenoids are smaller than those of temperature-controlled experiment; (3) The value of carbon isotope δ¹³C of hydrocarbon gas under the thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space is higher than that of temperature-controlled thermal simulation. The above phenomena are mainly caused by the existence of high-pressure pore fluid, which delays the process of thermal maturation and crude oil cracking under the simulation experiment of temperature and pressure co-control in finite space. Therefore, the potential overpressure and formation water in the study area should be considered when conducting thermal simulation experiment, since it directly affects the geological applicability of the simulation results.

Key words: Temperature and pressure co-control in finite space; Temperature-controlled; Thermal simulation; residual oil; Geochemistry

Foundation items: China National Science & Technology Major Project (Grant Nos. 2017ZX05036002-004, 2017ZX05005001-003); National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41872151); Innovation-driven Project of Central South University (Grant No. 502501005); Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University (Grant No. 502221901).