

石油包裹体热力学模拟古压力改进： 饱和压力预测和体积校正

平宏伟¹, 陈红汉¹, Régis Thiéry²

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 帕斯卡大学岩浆与火山实验室, 法国克莱蒙费朗 63000

摘要: 除实验室测定参数($T_{h,oil}$ 、 $T_{h,aqu}$ 和 F_v)外, 石油包裹体热力学模拟古压力精度还极大地受控于石油组分模型、饱和压力预测以及气、液相摩尔体积的预测精度。在改进 $\alpha\beta$ 组分模型前提下, 利用微调组分和匹配饱和压力方法改进并验证了石油流体饱和压力预测精度; 在匹配饱和压力与实验实测饱和压力前提下, 利用体积转换方法匹配22组油藏流体391个常组分膨胀实验相对体积数据, 从而改善了利用Peng-Robison状态方程计算油包裹体气泡充填度(20℃)和等容线的能力。最终评价了真实石油流体组分甲烷摩尔含量和等效石油流体组分甲烷摩尔含量两个组分模拟约束条件下, 改进的热力学模拟方法和PIT软件及Vtflinc软件重构捕获压力的精度。结果表明, 改进的热力学模拟古压力方法较其他两种方法可以有效地提高捕获压力预测的精度。考虑到石油包裹体甲烷摩尔含量难获取问题, 利用改进后的方法结合等效流体组分约束条件是重构捕获压力的理想方法组合。

关键词: 流体; 包裹体; 状态方程; 饱和压力; 古压力; 石油地质。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2013)01-0143-13

收稿日期: 2012-09-28

Improvement on Paleopressure Prediction Using Petroleum Inclusions Thermodynamic Modeling: Saturaiton Pressure Prediction and Volume Calibration

PING Hong-wei¹, CHEN Hong-han¹, Régis Thiéry²

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of the Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France

Abstract: The accuracy of trapping pressure reconstruction using petroleum inclusion thermodynamic modeling is largely controlled by the accuracy of composition model and the prediction of saturation pressure and gas-liquid phase mole volume of petroleum fluid besides the measured parameters including homogenization temperature of petroleum inclusion ($T_{h,oil}$), homogenization temperature of aqueous fluid inclusion ($T_{h,aqu}$) and the degree of bubble filling (F_v). On condition that improving the $\alpha\beta$ composition model, the saturation pressure prediciton of $\alpha\beta$ petroleum fluid has been improved and verified by adjusting the composition and matching the saturation pressure. The Isochore and the degree of bubble filling (F_v) of petroleum inclusion at room temperature have been improved by matching the 391 relative volume data of the constant composition expansion experiment of 22 reservoir fluids using the Peng-Robinson equation of state (EoS) under match of saturation pressure. Finally, the accuracies of trapping pressure reconstruction using the proposed method, PIT software and Vtflinc software have been evaluated by two constraining conditions for composition modeling, one is methane mole content of true petroleum fluid and the other is methane mole content from the equivalent petroleum fluid. The results show that the improved petroleum inclusions thermodynamic modeling method can effectively increase the accuracy of trapping pressure reconstruction by comparing the PIT software and Vtflinc software. Taking into consideration of the difficulty in obtaining the methane mole content of petroleum inclusion, the best recommended method to reconstruct the trapping pressure is using the composition of equivalent petroleum fluid contain the petroleum inclusions thermodynamic modeling using this method.

Key words: fluids; inclusions; equations of state; saturation pressure; paleo-pressure; petroleum geology.

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(No. 2012CB214804);国家自然科学基金资助项目(No. 41202088)。

作者简介:平宏伟(1982—),男,讲师,博士,主要从事含烃流体地质研究. E-mail: howping@yahoo.cn

0 引言

成岩矿物中捕获的流体包裹体记录了古流体温度、压力及流体组分等信息(Goldstein and Reynolds, 1994). 石油包裹体已经被广泛的应用到油气运移路径追踪(McLimans, 1987; Karlsen *et al.*, 1993; Sellwood *et al.*, 1993; Parnell *et al.*, 1996; Lisk *et al.*, 2002; Baron *et al.*, 2008)、油气充注成藏贡献度(平宏伟等, 2012)和油气充注压力、体积、温度和组分(PVT_x)史重构(Aplin *et al.*, 1999; Thiéry *et al.*, 2002; Munz *et al.*, 2004; Pi-ronon, 2004; Bourdet *et al.*, 2010; Ferket *et al.*, 2011). 封闭体系的流体包裹体组分可以认为是现今油藏流体的古流体组分,因此石油包裹体的组分和其PVT性质对于厘定地质历史时期油气运移与聚集过程具有重要意义. 获取石油包裹体捕获的温压条件的前提是必须知道其流体的详细组分(C_1, C_2, \dots, C_{7+})及相应的动力学参数,如临界温度(T_c)、临界压力(P_c)和偏心因子(ω)等参数. 最直接的做法是将岩石样品压碎提取样品中油气包裹体的组分利用高效液相色谱(Pang *et al.*, 1998)、气相色谱(Munz *et al.*, 1999, 2004)或者气相色谱与质谱连用(George *et al.*, 2008, 2009)等方法对油气包裹

体群组分进行定量. 然而这种方法最大的问题就是获取的组分信息可能是不同期次的油气包裹体的混合,另外,这种方法对油气包裹体的丰度有很大限制,碳酸盐岩储层要较碎屑岩储层更适用(Munz *et al.*, 1999). 最简单并且应用最广的是通过石油包裹体热力学模拟方法来间接获取油气包裹体的详细组分(Aplin *et al.*, 1999; Thiéry *et al.*, 2002; Bourdet *et al.*, 2010; Ferket *et al.*, 2011; Ping *et al.*, 2011).

石油包裹体热力学模拟古压力原理为石油包裹体捕获时为均一态流体,当其捕获后体积和组分没有发生变化,其在P-T相图中温-压路径遵循等容变化. 因此,一旦给定均一温度的石油包裹体单相区等容线已知,则可根据其捕获温度(通常利用同期盐水包裹体均一温度替代)与等容线交点法确定捕获压力. 图1a为石油包裹体热力学模拟流程图. 首先需要测定油包裹体均一温度($T_{h,oil}$)和气泡充填度(F_v),然后通过给定的组分模型进行迭代计算从而保证根据假定的模型组分计算的 $T_{h,oil}$ 和 F_v 与实测的数值一致,从而获得油包裹体的近似组分. 最终利用获得的油包裹体组分与其共生的盐水包裹体均一温度($T_{h,aqu}$)来重构油包裹体的捕获压力(P_t)(图1b). 由此可见,石油包裹体热力学模拟的精度主

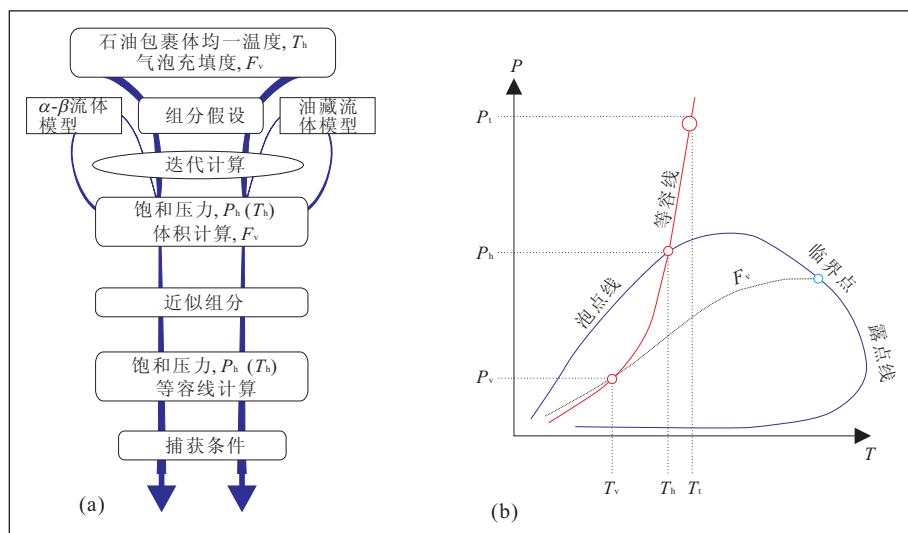


图1 石油包裹体热力学模拟示意(Ping *et al.*, 2011)(a)和典型的石油流体P-T相图(b)阐述了油包裹体显微测温和体积分析需要的不同. 参数气/液不混溶线由泡点线和露点线组成,临界点位于泡点线和露点线的交点

Fig. 1 Schematic view for petroleum inclusion thermodynamic modeling (Ping *et al.*, 2011) (a) and the typical P-T phase diagram of a petroleum, illustrating the different elements required for the analysis of microthermometric and volumetric data (b)

油包裹体P-T路径通过等容线来表示,其中3个比较重要的点是油包裹体捕获点(P_t, T_t)、均一化点(P_h, T_h)和室温下测定的气泡充填度P-T位置点(P_v, T_v)

要依赖 2 个方面:(1)输入参数($T_{h,oil}$ 和 F_v);(2)过程参数即热力学计算过程中的参数。输入参数包括 $T_{h,oil}$ 和室温下(20 °C) F_v 两个必需参数外,还可以利用其他的一些参数如气/油体积比(GOR)、API 度和甲烷摩尔含量(x_1)来约束组分模拟。 $T_{h,oil}$ 的精度通常可以控制在±0.1°以内,而利用共聚焦显微镜(CLSM)重构石油包裹体体积的精度要高于 95% (Pironon *et al.*, 1998)。因此,输入参数可以提供足够的精度用于热力学模拟。石油包裹体热力学模拟中的热力学参数对石油流体的相平衡计算具有重要的影响。针对热力学参数对模拟精度的影响,可以将其分为 2 类:(1)对饱和压力影响较大的重组分的热力学属性(例如 C_{7+} 、 C_{10+} 等);(2)对气/液相体积影响较大的体积属性。Thiéry *et al.* (2000, 2002) 方法与 Aplin *et al.* (1999) 方法都没有考虑以上两点影响因素,例如 Aplin *et al.* (1999) 方法衍生出来的 Vtflinc 软件最初输入的用于迭代计算的流体重组分的热力学属性与最终模拟的流体的重组分的热力学属性在迭代计算过程中是保持不变的,这显然与实际不符;Thiéry *et al.* (2000, 2002) 方法 $\alpha\beta$ 组分模型并不合适,当石油越轻时模型越准确,而石油越重时模型会过高估计了重组分含量。另外,热力学参数并没有利用真实流体来校正,再者 Thiéry *et al.* (2000, 2002) 方法也没有考虑体积转换,结果导致气/液相的摩尔体积的预测精度不高,从而对油包裹体等容线和 F_v 的计算结果影响较大,进而影响模拟结果的精度。由此可见,2 个重要的参数对石油包裹体热力学模拟结果影响最大,一个是均一化压力(P_h)即均一化温度条件下的饱和压力(P_s);另一个是用于匹配实测的石油包裹体 F_v 的利用状态方程(EoS)计算的 F_v 。本文将通过改进以上 2 个参数(P_s/P_h 和 F_v)预测精度来改进石油包裹体热力学重构组分及恢复捕获压力,最终评价了当前几种石油包裹体热力学恢复古压力方法的精度。

1 改进组分模型

石油包裹体热力学模拟需要首先假设流体组分,通常假设的流体组分是由流体组分模型来限定(图 1a)。组分模型不仅影响最终获得的模拟的包裹体组分准确性,而且还关系到油包裹体 PVT 相图及重构的捕获压力的精度。因此,一个更符合地质条件的流体组分模型是改进流体包裹体热力学模拟

精度的前提条件。

Montel(1993)通过大量原油样品组分测定拟合出了 $\alpha\beta$ 两参数控制的组分模型:

$$x_{n+1} = \alpha \cdot \left(1 - \frac{\beta}{n+1}\right) \cdot x_n, \quad (1)$$

式(1)中: x_n 和 x_{n+1} 分别是碳数为 n 和 $n+1$ 组分的摩尔含量; α 和 β 为可调参数, α 主要受原油中重组分($n > 7$)影响较大,通常原油越重 α 越大; β 主要受原油中挥发组分影响(C_1-C_6),挥发组分含量越高其值越大。Thiéry *et al.* (2000, 2002)首次将根据式(1)修正的 $\alpha\beta$ 组分模型应用到流体包裹体热力学研究中并且得到普遍应用(Bourdet *et al.*, 2008; Bourdet *et al.*, 2010)。评价一个流体组分模型的好坏,主要看其能否最大程度地重复实测流体的组分。为了评价 $\alpha\beta$ 组分模型精度,笔者同时利用其他 3 种常见的劈分组分方法(Katz, 1983; Whitson, 1983; Ahmed *et al.*, 1985)劈分了 10 组实测流体组分(Al-Meshari and McCain, 2005)($20 < n_{max} < 45$)。具体流程如下:

(1)利用 $\alpha\beta$ 组分模型通过一种优化算法(公式 2)将实测流体组分(C_1, C_2, \dots, C_{7+})转换成 $\alpha\beta$ 组分(表 1):

$$\varphi = \sum_{i=1}^7 (z_i - Z_i)^2, \quad (2)$$

z_i 和 Z_i 分别为 $\alpha\beta$ 组分模型计算的和实验室测试的碳数为 i 的组分的摩尔含量; φ 为计算和测试的 C_1, C_2, \dots, C_{7+} 组分误差平方和。

(2)通过 4 种扩展 C_{7+} 组分的方法将实测流体 C_{7+} 组分劈分到其实验室测定的最高碳数组分,劈分后的组分范围为 $C_7 \sim C_{n+}$,最终通过比较各种方法重复试验室组分的精度,精度评价参数有平均绝对偏差(AAD)和平均相对偏差(ARD):

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{Z_n^{cal} - Z_n^{exp}}{Z_n^{exp}} \right| \times 100\%, \quad (3)$$

$$ARD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{Z_n^{cal} - Z_n^{exp}}{Z_n^{exp}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: N 为劈分的组分数; Z_n^{cal} 为计算的碳数为 n 的组分的摩尔含量, Z_n^{exp} 为实测的碳数为 n 的组分的摩尔含量。

表 1 计算结果表明 Katz(1983)方法重复实测流体的精度最低,10 个组分的平均绝对偏差的均值为 53.26%; $\alpha\beta$ 组分模型精度次之,10 个组分的平均绝对偏差的均值为 32.12%;Whitson(1983)方法和 Ahmed *et al.* (1985)方法精度最高,10 个组分的

表1 不同方法劈分C₇₊组分结果比较

Table 1 Comparison results for splitting hydrocarbon plus fraction using different methods

流体编号	Al-Meshari(2005)		Whitson(1983)方法		$\alpha\beta$ 模型		Katz(1983)方法		Ahmed(1989)方法		
	α	β	C_{n+}	ARD	AAD	ARD	AAD	ARD	AAD	ARD	AAD
1	0.81	0.80	C ₃₆₊	-4.36	18.45	-67.68	24.76	-32.91	51.32	-0.37	16.74
2	0.89	0.80	C ₃₀₊	-2.58	26.78	-16.13	25.83	-32.99	62.07	-8.75	30.11
3	0.79	0.63	C ₂₀₊	6.24	14.20	-10.67	21.15	-2.52	14.33	-2.09	10.99
4	0.88	0.68	C ₂₀₊	9.63	17.96	9.42	17.24	-10.25	22.64	2.42	9.22
5	0.95	0.80	C ₂₀₊	8.31	20.67	-12.41	21.65	7.81	45.61	7.33	12.87
6	0.95	0.79	C ₂₀₊	8.62	15.86	-13.75	21.65	5.63	46.98	6.00	11.55
7	0.94	0.72	C ₃₀₊	13.03	20.01	46.09	64.44	-34.54	48.93	-4.92	12.20
8	0.97	0.80	C ₃₆₊	0.39	9.38	-1.87	42.41	-42.78	75.76	-11.68	21.85
9	0.97	0.79	C ₄₅₊	10.30	22.76	-6.37	40.27	-43.53	95.01	-3.17	18.97
10	0.96	0.67	C ₃₆₊	12.40	18.01	17.54	41.79	-43.03	69.93	-4.30	11.50
平均值				6.19	18.41	-5.58	32.12	-22.91	53.26	-1.95	15.60

平均绝对偏差的均值分别为18.41%和15.60%.换句话说,对于同样实测流体组分, $\alpha\beta$ 组分模型并不能较好地还原实测流体组分,其较大的偏差必然影响热力学计算结果.因此将Ahmed(1985)方法用于计算 $\alpha\beta$ 组分模型中C₇以上组分含量.即要计算给定 $\alpha\beta$ 流体组分,首先利用 $\alpha\beta$ 组分模型计算C₁~C₇₊组分,然后利用Ahmed *et al.* (1985)方法劈分C₇₊组分到C_{n+},n取决于计算需要.

2 改进饱和压力预测

尽管通过以上方法改进了 $\alpha\beta$ 组分模型的精度,然而要改进流体包裹体热力学模拟的精度还必须先要保证饱和压力预测的精度,即图1b中T_h对应的P_h压力值.由于Ahmed (1989)方法劈分C₇₊组分不仅需要C₇₊摩尔含量,而且还需要C₇₊组分分子量(MW)和比重(SG)2个参数.因此,在计算给定 $\alpha\beta$ 组分饱和压力(P_h)前,必须提供其C₇₊组分分子量和比重,然而这2个参数在流体包裹体热力学模拟过程中是很难获取的.考虑到C₇₊组分分子量和比重,特别是不同 $\alpha\beta$ 组分的C₇₊组分分子量和比重的重要性,本文利用一种新的方法来限定 $\alpha\beta$ 组分C₇₊分子量和比重值,不仅可以保证其组分模型的精度,而且还可以更加准确的预测其饱和压力.以下为具体的流程:

第一步:收集了142个实验油藏流体组分的摩尔组分(N₂、CO₂、H₂S、C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆和C₇₊)、C₇₊组分分子量(MW)和比重(SG)、饱和压力(P_s)等数据,数据主要来源于已发表文献(表2),利用Ahmed *et al.* (1985)方法劈分实验组分中C₇₊组

表2 石油饱和条件下压力—温度一组分实验数据来源

Table 2 References of experimental data from the literature

数据来源	数据点数(个)
Agarwal(1990)	1
Ahmed(1989)	3
Al-Meshari(2005)	10
Coats(1986)	9
Danesh(1992)	8
Drohm(1988)	1
Elsharkawy(2003)	58
Hoffman(1953)	2
Hong(1982)	2
Jacopy(1958)	1
Jhavery(1988)	2
Li(1985)	1
Moharam(1995)	7
Pedersen <i>et al.</i> (1988, 1989)	9
Riemens <i>et al.</i> (1988)	1
Rosenegger(1999)	22
Vogel(1980)	1
Williams <i>et al.</i> (1980)	1
Yang <i>et al.</i> (1997)	2

分到C₄₅₊.

第二步:利用Cavett(1962)关系计算扩展的组分的临界属性(C₇~C₄₅₊),偏心因子据Riazi and Al-Sahhaf(1996),C₇~C₄₄单个碳数组分分子量和正常沸点温度(T_b)据Katz and Firoozabadi(1978),C₄₅₊组分分子量据Ahmed(1989),C₄₅₊组分比重(SG)据Pedersen *et al.* (1985).然后利用Kay (1936)混合准则重组C₁₁~C₂₅和C₂₆~C₄₅₊单个碳数组分为C_{n1}和C_{n2}两个混合组分,此时劈分C₇₊组分重组后的流体组分包括N₂、CO₂、H₂S、C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C_{n1}和C_{n2}等15个组分.

表3 计算未改进 $\alpha\beta$ 组分模型中单个碳数组分($C_7 \sim C_{500}$)动力学参数方法Table 3 Methods for calculating the thermodynamics parameters of SCN (C_7 to C_{500}) for unimproved $\alpha\beta$ composition model

方法	正常沸点温度(T_b)	临界温度(T_c)	临界压力(P_c)	偏心因子(ω)
Thiéry <i>et al.</i> (2002)	—	—	—	—
T-method 1	Twu (1984)	Twu (1984)	Twu (1984)	Kesler-Lee (1976)
T-method 2	Twu (1984)	Kesler-Lee (1976)	Kesler-Lee (1976)	Kesler-Lee (1976)
T-method 3	Pedersen (1985)	Pedersen (1989)	Pedersen (1989)	Kesler-Lee (1976)
T-method 4	Pedersen (1985)	Kesler-Lee (1976)	Kesler-Lee (1976)	Kesler-Lee (1976)

表4 石油饱和条件下压力—温度—组分实验数据来源

Table 4 References of experimental data from the literature
(P - T -composition conditions of petroleum saturations)

数据来源	数据点数(个)
Avaultée <i>et al.</i> (1997)	3
Jaubert <i>et al.</i> (1995)	9
William and McCain (1990)	1
Neau <i>et al.</i> (1993)	14
Wang and Gmehling (1999)	11
Pedersen (1992)	1
Yang <i>et al.</i> (1997)	2
Al-Meshari (2005)	8
Jaubert <i>et al.</i> (2002)	13

第三步:利用Peng-Robison方程(Peng and Robinson, 1976),根据重组后的15个组分及对应临界参数计算给定温度的饱和压力值,如果计算结果不符合预先设定的精度,即计算的饱和压力与实验值相差较大,那么可以通过调整总体组分的平均分子量的方法来间接调整各组分的摩尔百分含量(Zurita and William, 2002).由于实验室石油流体摩尔组分是根据重量百分含量换算得来的,通常可能会有5%~20%的实验误差(Thomassen *et al.*, 1987; Zurita and William, 2002; Al-Meshari *et al.*, 2007),因此通过微调组分使计算结果与实验结果保持一致是合理的.调整后再重复第一步至第三步,如此迭代计算最终达到计算的饱和压力值与实验饱和压力值的误差在设定的精度内,例如0.1 MPa.本文调整后 C_{7+} 组分分子量和密度变化分别1.94%和4.94%,一般来说只要调整后 C_{7+} 组分分子量和密度变化在20%以内是可以接受的.

第四步:将表2中调整后的组分(N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_{7+})根据式(2)转换成 $\alpha\beta$ 组分,去掉重复的 $\alpha\beta$ 组分及调整后 C_{7+} 组分分子量和密度变化超过20%的组分后,根据克里金插值方法建立 $\alpha\beta$ 组分与真实油藏流体的 C_{7+} 组分分子量和密度一一对应关系.

第五步:根据142个已知流体建立了 C_{7+} 组分

分子量和密度与 $\alpha\beta$ 组分关系后就可以通过预测其他未知 C_{7+} 组分分子量和密度的流体的饱和压力,从而验证本文方法预测饱和压力精度.预测过程为,首先利用公式1将给定流体(N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_{7+})转换成 $\alpha\beta$ 组分;然后根据第四步中建立的 C_{7+} 组分分子量和密度与 $\alpha\beta$ 组分关系获得给定流体 C_{7+} 组分分子量和比重;然后根据Ahmed *et al.* (1985)方法辟分 C_{7+} 组分到 C_{45+} ,重复上文中第二步计算得到重组后的组分(N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{n1} 和 C_{n2})及各组分的热力学参数(T_c 、 P_c 和 ω);最后,根据Peng-Robison方程(Peng and Robinson, 1976)计算其饱和压力.

为了对比改进前热力学方法(Thiéry *et al.*, 2002)和改进后热力学方法计算石油流体饱和压力的精度,本文另外还列举了其他4种计算单个组分动力学参数(T_c 、 P_c 和 ω)的方法来对比(表3),这几种方法的组分模型与Thiéry *et al.* (2002)所用 $\alpha\beta$ 组分模型一致.表4为用于验证本文方法的62组实验数据(N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_{7+}).这些用于验证饱和压力预测精度的实验数据与表2中142组用于获取 C_{7+} 组分分子量和比重的实验数据区别为,表4中实验数据没有实测的 C_{7+} 组分分子量和密度,由于本文预测饱和压力方法与改进前最大的不同就是本文方法可以预测给定的 $\alpha\beta$ 组分 C_{7+} 组分分子量和密度,所以表4数据非常适合用于本文方法预测饱和压力精度分析.

表5为6种方法预测饱和压力的误差分析,其中Model-1为用表2中142个样品克里金插值后获得 C_{7+} 分子量和密度进行饱和压力预测,Model-2为用表2和表4中204个样品克里金插值后获得 C_{7+} 分子量和密度进行饱和压力预测.由表5可知,Model-2方法预测饱和压力的精度要好于Model-1预测饱和压力的精度,这与克里金插值方法主要与样品数量及样品分布有关.从另外方面也说明本文方法预测饱和压力的精度还有进一步提高的空间,

表5 不同方法预测饱和压力误差分析

Table 5 Error analysis of different methods for calculation of saturation pressures

Model-1	Model-2	Thiéry <i>et al.</i> (2002)	T-method 1	T-method 2	T-method 3	T-method 4
ARD	-0.64	-1.51	8.70	-23.47	-9.39	3.85
AAD	6.23	5.12	29.50	23.65	12.56	10.56

表6 用于改进和验证模型的输入组分范围

Table 6 Composition range used for developing and testing the proposed model

	用于改进模型的数据范围(mol%)			验证改进模型数据范围(mol%)		
	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值
N ₂	0.00	0.50	3.95	0.00	0.91	3.91
CO ₂	0.00	1.17	9.11	0.05	1.61	3.67
H ₂ S	0.00	0.20	4.99	0.00	0.56	4.99
C ₁	0.64	35.59	74.18	6.20	46.38	70.20
C ₂	0.56	7.68	14.09	1.63	9.21	14.09
C ₃	0.43	6.21	11.87	1.18	6.30	10.48
C ₄	0.95	4.47	8.43	1.25	4.19	8.40
C ₅	0.40	3.19	6.65	0.82	2.80	5.85
C ₆	0.00	3.07	6.65	0.59	2.22	4.84
C ₇₊	9.87	37.97	84.41	9.87	25.90	67.69
温度(℃)	26.70	84.08	156.67	26.70	94.87	132.50
饱和压力(MPa)	0.55	17.88	51.39	9.69	25.78	46.68

随着样品数量的不断增多,其预测饱和压力精度应该会越来越高。表6为本文热力学改进方法适用的条件,由表6可知,本文方法可以应用到除天然气外大部分石油流体($0.64\% < C_1 < 74.18\%$, $9.87\% < C_{7+} < 84.41\%$)和含油气盆地油窗范围内的温压场条件($26.7\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 156.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.55\text{ MPa} < P < 51.4\text{ MPa}$)。

3 体积校正

通常认为石油流体从地史时期捕获成流体包裹体就处于包裹体组分、体积和总体密度不变这样一个封闭的体系内。因此,通过实验手段预知给定组分的石油流体不同 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 条件下 F_v 几乎是不可能,更不用说其不同捕获温度对应的捕获压力。由于无法确定计算的石油包裹体 F_v 是否准确,所以利用其与实测的值(F_v)进行匹配迭代计算时显然会影响到最终热力学模拟结果,这也是制约石油包裹体热力学模拟精度的主要因素之一。针对流体包裹体体积不容易标定的问题,本文利用体积转换方法将根据状态方程(EoS)计算的气、液相体积与实验条件下测定的气、液相体积进行匹配,从而使计算的结果与实验室条件下测定结果一致,最终通过获得

的各组分的体积转换关系来计算石油包裹体不同条件下的体积参数,从而实现改进流体包裹体热力学模拟的精度的目的。

常组分膨胀实验通常用来测定给定流体组分不同温度下的饱和压力(Pedersen and Christensen, 2006)。常组分膨胀实验通常可以获得给定流体不同温度和压力条件下相对体积(V^{rel})信息, V^{rel} 定义如下:

$$V_t^{\text{rel}} = \frac{V_t^P}{V_{t,s}^{P_s}}, \quad (5)$$

式中: V_t^P 为压力为 P , 温度为 t 条件下的气、液相体积总和; $V_{t,s}^{P_s}$ 为温度为 t , 饱和压力 P_s 条件下气、液相体积总和; V_t^{rel} 为温度为 t , 压力为 P 条件下的相对体积。 V_t^P 可以表示为:

$$V_t^P = V_G^P + V_L^P, \quad (6)$$

式中: V_G^P 和 V_L^P 分别为温度为 t , 压力为 P 条件下气相和液相体积。将式(6)代入式(5)中得:

$$V_t^{\text{rel}} = \frac{V_t^P}{V_{t,s}^{P_s}} = \frac{V_G^P + V_L^P}{V_{t,s}^{P_s}}, \quad (7)$$

那么同样条件(t, P)下气相占气相和液相的体积比(F_v)就可以表示为:

$$F_v = \frac{V_G^P}{V_G^P + V_L^P}, \quad (8)$$

将式(6)和式(8)代入到式(5)中得:

$$V_t^{\text{rel}} = \frac{V_t^P}{V_t^{P_s}} = \frac{(V_G^P + V_L^P)}{V_t^{P_s}} = \frac{V_L^P}{(1 - F_v)V_t^{P_s}}, \quad (9)$$

则,

$$F_v = 1 - \frac{V_L^P}{V_t^{\text{rel}} V_t^{P_s}} = 1 - \frac{V_t^{\text{rel}}}{V_t^P}, \quad (10)$$

式中: V_t^{rel} 为液相的相对体积,其数学关系式如下:

$$V_t^{\text{rel}} = \frac{V_L^P}{V_t^{P_s}}. \quad (11)$$

由式(10)可知,温度为 t ,压力为 P 的条件下 F_v 是 V_t^{rel} 和 V_t^P 的函数, V_t^{rel} 和 V_t^P 都是相对体积,不同的是 V_t^{rel} 为液相的相对体积。显然只要保证这 2 个参数(V_t^{rel} 和 V_t^P)计算准确即可保证计算的 F_v 值是准确的。由于 V_t^P 可以直接通过常组分膨胀实验获取,而 V_t^{rel} 可以通过单一液相条件下的 V_t^P ($V_t^{\text{rel}} = V_t^P$)来获取。由于常组分膨胀实验涵盖从单一相态区到气、液两相共存区的气、液相体积数据,这样通过校正不同相态区域的相对体积就可以达到间接校正石油包裹体气、液相体积的目的。

利用状态方程(EoS)计算气、液相摩尔体积精度并不高,因此 Pénéroux *et al.* (1982)证明状态方程中引入体积转换参数(volume shift parameter)并不会影响气—液相平衡预测能力。通过体积转换参数校正气、液相摩尔体积的公式如下所示;

$$V_L = V_L^{\text{EoS}} - \sum_{i=1}^m x_i \cdot c_i, \quad (12)$$

$$V_G = V_G^{\text{EoS}} - \sum_{i=1}^m y_i \cdot c_i, \quad (13)$$

式中: V_L^{EoS} 和 V_G^{EoS} 为通过状态方程计算的液相和气相摩尔体积; c_i 为组分 i 摩尔体积转换系数; x_i 和 y_i 分别为液相和气相的摩尔数; V_L 和 V_G 分别为通过体积转换后的液相和气相摩尔体积。Jhaveri and Youngren (1988) 引入一个无量纲体积变化参数 S_i ,

$$S_i = c_i / b_i, \quad (14)$$

式中: b_i 为状态方程常数。由于本文利用 Peng-Robinson 状态方程计算气、液相平衡,因此 b_i 计算关系式为,

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad (15)$$

式中: R 为气体常数; T_{ci} 和 P_{ci} 为组分 i 的临界温度和临界压力。纯组分的体积变化参数(Jhaveri and Youngren, 1988),假组分(C_{n1} 和 C_{n2})的体积变化参数可以通过一个简单的关系计算(Jhaveri and Youngren, 1988),

$$S = 1 - d/MW^e, \quad (16)$$

式中: d 和 e 的值作为外推变量可以通过匹配常组

分膨胀数据(V_t^{rel})获取。

22 组流体的常组分膨胀实验数据(William and McCain, 1990; Jaubert *et al.*, 2002; Al-Meshari, 2004)被用来外推体公式(16)中的参数 d 和 e 。为了减少饱和压力对相对体积计算的影响,本文先通过前文改进饱和压力预测精度方法来匹配实验条件下的饱和压力,从而首先保证相对体积测定温度下饱和压力的计算准确。最终通过匹配 391 个相对体积的实验数据获得了两个假组分(C_{n1} 和 C_{n2})的 d 和 e 值,其中 d 为 2.3, e 为 0.1。经过体积转换后 391 个点的相对体积的绝对平均偏差仅为 0.83%,而体积未校正的相对体积计算绝对平均偏差为 1.5%。显然,经过体积转换计算的相对体积要较未经过体积转换计算的相对体积要更接近实验值。22 组流体甲烷(22.7%~58.3%)和 C_{7+} (11.4%~45.5%)组分含量涵盖从黑油到轻质油组分范围,表明本文针对石油体积改进的方法可以应用到大部分石油流体。

4 捕获条件设定

通常在已知石油流体组分、 $T_{h,\text{oil}}$ 和与 $T_{h,\text{aqu}}$ 等条件就可以重构已知流体的 P - T 相图,通过石油包裹体等容线和与其共生的盐水包裹体等容线相交的方法确定其捕获条件,即图 1b 中 T_t - P_t 点。反过来要验证热力学模拟恢复古压力的精度首先应该给定已知流体的 T_t 和对应的 P_t 以及热力学模拟所需要的输入参数,例如 $T_{h,\text{oil}}$ 、 F_v 及相应的组分约束条件。由于流体包裹体是一个封闭的体系,现阶段还很难通过实验方法准确限定特定温度及压力条件下捕获特定流体组分后其 $T_{h,\text{oil}}$ 值及其对应的室温条件下 F_v 大小。尽管无法通过实验方法来给定已知流体准确的捕获条件,然而,根据流体包裹体热力学理论,只要保证给定石油包裹体均一温度条件下饱和压力和其单相区内等容线计算准确,那么是可以精确恢复流体捕获条件的。而流体包裹体均一温度条件下饱和压力可以通过微调 C_{7+} 组分的分子量和密度的方法来精确匹配。同时,本文中的体积校正方法可以保证单相区内等容线重构的精度。本文用于计算给定捕获温度条件下捕获压力的 112 个流体组分数据主要来源表 2 中剔除了匹配实测饱和压力后 C_{7+} 组分的分子量和密度变化超过 10% 的组分。最终可以计算不同类型的石油流体假定被捕获成流体包裹体的 T_t 和 P_t 条件以及其在室温下 F_v 的大小。经过匹配饱和压力和体积转换后可以近似的将计算

的假定条件等效成其真实条件,从而作为验证石油包裹体热动力学重构古压力精度的标准。

5 组分模拟约束

石油包裹体热动力学模拟重构古压力前提是先获取石油包裹体内原油组分数据,从而根据其组分的 P-T 相图来恢复其捕获压力。通过在给定的模型组分(Thiéry *et al.*, 2002)或者相似的流体组分(Aplin *et al.*, 1999)为前提条件下,不断的调整组分,利用相应的状态方程(EoS)进行相平衡计算,从而获取与实测 T_{oil} 和 F_v 相符合的石油流体组分。然而对于 $\alpha\beta$ 组分模型, $T_{\text{h},\text{oil}}$ 和室温下 F_v 这两个参数并不足以限定唯一的 $\alpha\beta$ 组分(Thiéry *et al.*, 2002)。通常油包裹体 API 度(Tseng and Pottorf, 2002)、通过红外光谱定量的甲烷含量(Guilhaumou and Dumas, 2005),石油类型(Bourdet *et al.*, 2008; 平宏伟等, 2012b)和 F_v 随温度变化率(Ferket *et al.*, 2011)等多种参数可以用来约束石油包裹体组分模拟,从而唯一限定包裹体组分。由于本文主要目的是评价不同的组分约束条件对石油包裹体重构的捕获压力的影响,考虑到以上组分约束条件的实用性以及石油包裹体甲烷摩尔含量获取是热动力学模拟的关键参数(Ping *et al.*, 2011),本文主要评价甲烷摩尔含量作为约束组分模拟条件其对捕获压力重构的影响。石油包裹体内甲烷含量可以通过红外光谱定量化,但是红外光谱测定甲烷摩尔含量精度受包裹体大小影响较大,通常包裹体大于 $10 \mu\text{m}$ 以上的效果较好。另外可以通过 Bourdet *et al.* (2008)方法利用 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 和其室温下 F_v 交会图与标准流体的图版对比从而确定包裹体内原油类型及大致的等效流体组分。平宏伟等(2012b)改进了 Bourdet *et al.* (2008)方法,通过匹配饱和压力和改进体积预测,建立了从较重原油到挥发性原油等 10 种成熟度依次增大的石油流体 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 与其室温下 F_v 关系。尽管 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 和其室温下 F_v 并不能唯一限定其组分,但通过建立不同成熟度的石油流体可以近似的获取石油包裹体内的等效流体组分。

6 压力重构影响因素及精度

石油包裹体热动力学重构捕获压力的主要动力学影响因素为均一温度条件下的饱和压力(均一化

压力)以及石油流体体积预测能力。由图 1b 可知, P_h 直接影响 P_t , P_t 的预测精度与 P_h 计算的准确度成正比。另外,由于单相区均一化点与捕获点之间由等容线相连,因此等容线斜率也会影响重构捕获压力的精度。由此可以将捕获压力预测的误差分为两部分:(1) P_h 贡献误差;(2) P-T 相图中单相区等容线的斜率贡献误差。 P_t 预测的绝对误差(AD%)可以通过如下公式定义:

$$\text{AD\%}(P_t) = \left| \frac{P_t^{\text{tru}} - P_t^{\text{cal}}}{P_t^{\text{tru}}} \right| \times 100\%, \quad (17)$$

式中: P_t^{tru} 为真实捕获压力; P_t^{cal} 为计算的捕获压力。那么 $\text{AD\%}(P_t^{\text{cal}})$ 可以分解为以下两部分:

$$\text{AD\%}(P_t) \approx \text{ACD\%}(P^h) + \text{ACD\%}(P^{\text{iso}}), \quad (18)$$

式中: $\text{ACD\%}(P^h)$ 和 $\text{ACD\%}(P^{\text{iso}})$ 分别为 P_h 和等容线贡献的绝对误差,其数学含义可以通过以下公式来表达:

$$\text{ACD\%}(P^h) = \left| \frac{P_h^{\text{tru}} - P_h^{\text{cal}}}{P_t^{\text{tru}}} \right| \times 100\%, \quad (19)$$

$$\text{ACD\%}(P^{\text{iso}}) = \left| \frac{|P_t^{\text{tru}} - P_t^{\text{cal}}| - |P_h^{\text{tru}} - P_h^{\text{cal}}|}{P_t^{\text{tru}}} \right| \times 100\%. \quad (20)$$

限定 P_h 和等容线对捕获压力重构影响的定量关系式后就可以计算给定石油流体组分、 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 和 T_t 条件下的 P_t ,从而可以定量评价不同因素对其影响。首先,利用匹配饱和压力和体积转换方法分别计算 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 分别为 80°C 和 120°C 所对应的 P_s 及 T_t 分别为 $T_{\text{h},\text{oil}} + 15^\circ\text{C}$ 、 $T_{\text{h},\text{oil}} + 30^\circ\text{C}$ 和 $T_{\text{h},\text{oil}} + 45^\circ\text{C}$ 这 3 种条件下的 P_t 。将这些计算的 P_s 和 P_t 近似的代表其真实的压力值。 $\alpha\beta$ 模型(Thiéry *et al.*, 2000, 2002)和流体模型(Aplin *et al.*, 2000)(Vtflinc 软件)2 种石油包裹体热动力学方法被用来计算参照流体的 P_s 及 P_t ,为了保证计算的精度, $\alpha\beta$ 模型中个流体组分的动力学参数计算利用表 3 中 T-method 3 方法,流体模型(Vtflinc 软件)最初输入的组分和相应的力学参数(T_c 、 P_c 和 ω 等)采用与参照流体一致的参数,即相同的组分和力学参数。

表 7 和表 8 为利用 $\alpha\beta$ 模型和 Vtflinc 软件计算的 112 组石油流体的 P_t 的误差分析。当 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 为 80°C 和 120°C 时利用 T-method 3 方法计算 T_t 为 $95^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 和 $135^\circ\text{C} \sim 165^\circ\text{C}$ 范围内 P_t 的平均绝对误差范围分别为 $12.05\% \sim 13.13\%$ 和 $11.43\% \sim 11.56\%$ 。利用 T-method 3 方法预测 P_t 的精度随着 $T_{\text{h},\text{oil}}$ 的增大($80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$)有所提高,但在相同

表7 利用T-method 3方法计算的捕获压力误差分析

Table 7 Error analysis of trapping pressure reconstruction for T-method 3

$T_{h,oil}$ (°C)	80	80	80	120	120	120
T_t (°C)	95	110	125	135	150	165
AAD%(P_t)	12.05	12.24	13.13	11.43	11.50	11.56
ACD%(P_{sat})	8.08	6.21	5.06	8.50	6.78	5.68
ACD%(P_{iso})	4.34	6.34	7.20	3.42	5.02	6.08

表8 利用Vtflinc软件计算的捕获压力误差分析

Table 8 Error analysis of trapping pressure construction for Vtflinc software

$T_{h,oil}$ (°C)	80	80	80	120	120	120
T_t (°C)	95	110	125	135	150	165
AAD%(P_t)	10.70	9.52	9.24	7.84	8.08	7.80
ACD%(P_{sat})	7.38	5.23	4.08	5.96	4.39	3.52
ACD%(P_{iso})	3.55	4.59	5.38	2.24	3.15	3.68

$T_{h,oil}$ 条件下, P_t 预测的精度随着 T_t 的增大轻微的减小, 这种减小的趋势在较低 $T_{h,oil}$ (80 °C)条件下要相对于较高 $T_{h,oil}$ (120 °C)条件下明显些。表 7 中饱和压力和等容线对捕获压力的贡献误差结果表明当石油包裹体 T_t 与 $T_{h,oil}$ 差值(ΔT_h)较小时 P_s 误差对 P_t 的预测误差贡献最大, 例如在 $T_{h,oil}=80$ °C, $T_{trap}=95$ °C 条件下 P_t 的平均绝对误差为 12.05%, 其中 8.08% 是由 P_s 的误差引起的; 当 T_t 与 ΔT_h 较大时等容线对 P_t 的预测误差贡献逐渐增大, 例如在 $T_{h,oil}=80$ °C, $T_t=125$ °C 条件下捕获压力的平均绝对误差为 13.13%, 其中 7.2% 是由等容线的误差引起的。总体上, ΔT_h 在 15 °C~45 °C 变化范围内, P_s 对 P_t 预测的绝对误差贡献在 5.06%~8.05% 之间, 等容线对 P_t 预测的绝对误差贡献在 3.42%~7.2% 之间。表 8 中 Vtflinc 软件预测的 P_t 精度要高些, 特别是随着 $T_{h,oil}$ 的增大, P_t 预测的平均绝对误差由 $T_{h,oil}=80$ °C, $T_t=125$ °C 条件下的 10.7% 减小到 $T_{h,oil}=120$ °C, $T_t=165$ °C 条件下的 7.8%。同样, 当 ΔT_h 较大时等容线对 P_t 的预测误差贡献逐渐增大。表 7 和表 8 计算结果确信无疑的表明不仅仅 P_s , 等容线对 P_t 重构的精度有很大的影响, 特别是随着 ΔT_h 的逐渐增大。

以上为预先限定了流体组分条件下通过不同方法计算捕获压力的误差分析,而在地质条件下包裹体内流体组分通常都是未知的,这也是通过石油包裹体

热力学方法模拟其组分的意义所在。利用几个简单的石油包裹体参数($T_{h,oil}$ 和 F_v)及适当的组分约束条件就可以通过石油包裹体热力学模拟方法获取其流体组分及 P_t (图 1b), 这里我们利用等效流体方法获取已知石油包裹体($T_{h,oil}$ 和 F_v)的甲烷摩尔百分含量(平宏伟等, 2012b)和给定的真实流体的甲烷摩尔百分含量作为组分模拟的约束条件。重构捕获压力方法、输入参数及组分约束条件见表 9。

表 10 为利用表 9 中的组分约束条件分别应用 Aplin et al. (1999) 方法(Vtflinc 软件)和 Thiéry et al. (2000, 2002)(PIT 软件)及本文改进的方法重构了 112 组石油流体 $T_{h,oil}=120$ °C, $T_t=135$ °C 条件下的 P_t 的误差。由表 10 可知, 不管是利用等效流体还是真实流体的甲烷摩尔含量来约束组分模拟, 本文改进的热力学重构 P_t 的精度都要高于其他 2 种方法。Aplin et al. (1999) 方法重构 P_t 的理论上最小的误差为 7.84%(AAD), 因为约束其模拟的组分及各组分热力学参数(T_c , P_c 和 ω)均与参照流体组分及热力学参数实际一致的。然而, 在实际地质条件下根本不可能获取待求的石油包裹体内流体的详细组分以及可以用来较好的预测其 P_s 的热力学参数。虽然通过等效流体来约束热力学模拟是很容易实现的, 但同时利用其重构 P_t 的精度要明显的减小(19.91%AAD)。利用等效流体约束组分模拟条件下, 改进前的 Thiéry et al. (2000, 2002) 方法重构 P_t 的精度与 Aplin et al. (1999) 方法相差不大, 而利用真实流体来约束组分模拟条件下其重构 P_t 的精度(14.12%AAD)还要低于 Aplin et al. (1999) 方法重构 P_t 的精度(7.84%AAD)。本文改进后的热力学方法重构 P_t 的精度要远高于 Thiéry et al. (2000, 2002) 方法和 Aplin et al. (1999) 方法重构 P_t 的精度, 尤其是利用等效流体组分来约束组分模拟结果时依然可以保持较好的精度(12.06%AAD), 如果可以较准确的获取石油包裹体中甲烷的摩尔百分含量则可以将 P_t 的预测精度提高将近一倍(6.46%AAD)。由此可见, 除 $T_{h,oil}$ 和 F_v 两个必须参数外, 第 3 个组分约束参数特别是甲烷含量的确定对石油包裹体热力学重构 P_t 的精度有很大的影响。当 P_t 的精度不要求太高的情况下, 也可以通过等效流体组分来约束模拟结果, 反之, 准确的甲烷含量是重构高精度 P_t 的前提。

7 结论

(1) 石油包裹体热力学方法对准确厘定油气

表9 不同的约束组分模拟的方法列表

Table 9 Methods for trapping pressure reconstruction with different constraint on composition modeling

捕获压力重构方法	输入参数	组分约束条件
本文方法	$T_{h,oil}$ 、 F_v 和 T_t	真实流体中甲烷的摩尔百分含量 等效流体中甲烷的摩尔百分含量
Thiéry et al. (2000, 2002) PIT 软件	$T_{h,oil}$ 、 F_v 和 T_t	真实流体中甲烷的摩尔百分含量 等效流体中甲烷的摩尔百分含量
Aplin et al. (1999) Vtflinc 软件	输入组分、 $T_{h,oil}$ 、 F_v 和 T_t	真实流体及其各组分热力学参数(T_c , P_c , ω) 等效流体组分及各组分热力学参数(T_c , P_c , ω)

表10 不同方法重构捕获压力的总体误差分析

Table 10 Global error analysis of trapping pressure reconstruction for different methods

捕获压力重构方法	本文方法		Thiéry et al. (2000, 2002) PIT 软件		Aplin et al. (1999) Vtflinc 软件	
	组分约束条件	C ₁ % (mol) — 等效流体	C ₁ % (mol) — 真实流体	C ₁ % (mol) — 等效流体	C ₁ % (mol) — 真实流体	C ₁ % (mol) — 真实流体
最小绝对误差(AD%)	0.08	0.03	0.47	0.55	0.75	0.13
最大绝对误差(AD%)	39.73	26.47	84.24	89.52	62.25	28.59
平均绝对误差(AAD%)	12.06	6.46	20.58	14.12	19.91	7.84

运移和成藏过程中的动力学过程具有非常重要的作用,然而除了 $T_{h,oil}$ 和 F_v 等输入参数的影响外,热力学参数本身却极大的影响了其 PVT 条件重构的精度,主要体现在对石油流体 P_s 和气、液相摩尔体积的预测上,最终极大地影响了石油包裹体热力学模拟精度。

(2)通过改进 $\alpha\beta$ 组分模型、调整 C_{7+} 组分分子量匹配 P_s 以及改进了利用 Peng-Robison 状态方程预测流体体积的精度,从而为准确计算不同流体组分 F_v 和等容线提供了前提。在匹配 P_s 和体积转换的前提下,分别设定不同的 $T_{h,oil}$ 和 T_t ,计算了 112 个流体组分的捕获压力及对应的 $F_v(20^\circ\text{C})$,并将计算的结果近似作为真实的石油流体 P_t 从而为评价石油包裹体热力学重构 P_t 的精度提供可能。

(3)分别利用等效流体的甲烷含量和真实流体的甲烷摩尔含量作为组分模拟约束条件评价了 Thiéry et al. (2000, 2002) 方法和 Aplin et al. (1999) 方法及本文改进的热力学方法重构 P_t 的精度。结果表明,本文改进后的方法重构 P_t 的精度要较其他两种方法有较大的提高;另外,利用真是流体甲烷摩尔含量作为约束条件可以有效的提高石油包裹体热力学模拟古压力的精度;考虑到石油包裹体甲烷摩尔含量很难获取问题,利用本文改进后的方法结合等效流体组分约束条件是重构 P_t 的理想方法组合。

References

- Agarwal, R., Li, Y., Nghiem, L., 1990. A Regression Technique with Dynamic Parameter Selection for Phase-Behavior Matching. *SPE Reservoir Engineering*, 5 (1): 115—120. doi: 10.2118/16343—MS
- Ahmed, T., 1989. Hydrocarbon Phase Behavior. Gulf Pub. Co., Houston.
- Ahmed, T., Cady, G., Story, A., 1985. A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fraction, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE, Las Vegas, Nevada, 14266 — MS. doi: 10.2118/14266—MS
- Al-Meshari, A. A., Armco, S., McCain, W. D., 2007. Validation of Splitting the Hydrocarbon Plus Fraction: First Step in Tuning Equation-of-State, SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. SPE, Kingdom of Bahrain, 104631. doi: 10.2118/104631—MS
- Al-Meshari, A., 2004. New Strategic Method to Tune Equation-of-State to Match Experimental Data for Compositional Simulation, Texas A & M University, USA, 248.
- Al-Meshari, A. A., McCain, W. D., 2005. New Strategic Method to Tune Equation-of-State for Compositional Simulation, SPE Technical Symposium of Saudi Arabia Section. SPE, Dhahran, Saudi Arabia. doi: 10.2118/106332—MS
- Aplin, A. C., Macleod, G., Larter, S. R., et al., 1999. Combined Use of Confocal Laser Scanning Microscopy and PVT simulation for Estimating the Composition and

- Physical Properties of Petroleum in Fluid Inclusions. *Marine and Petroleum Geology*, 16(2): 97—110. doi: 10.1016/S0264-8172(98)00079-8
- Avaultee, L., Neau, E., Jaubert, J. N., 1997. Thermodynamic Modeling for Petroleum Fluids II. Prediction of PVT Properties of Oils and Gases by Fitting One or Two Parameters to the Saturation Pressures of Reservoir fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 139(1—2): 171—203. doi: 10.1016/S0378-3812(97)00170-2
- Baron, M., Parnell, J., Mark, D., et al., 2008. Evolution of Hydrocarbon Migration Style in a Fractured Reservoir Deduced from Fluid Inclusion Data, Clair Field, West of Shetland, UK. *Marine and Petroleum Geology*, 25(2): 153—172. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2007.05.010
- Bourdet, J., Pironon, J., Levresse, G., et al., 2008. Petroleum Type Determination Through Homogenization Temperature and Vapour Volume Fraction Measurements in Fluid Inclusions. *Geofluids*, 8(1): 46—59. doi: 10.1111/j.1468-8123.2007.00204.x
- Bourdet, J., Pironon, J., Levresse, G., et al., 2010. Petroleum Accumulation and Leakage in a Deeply Buried Carbonate Reservoir, Nispero Field (Mexico). *Marine and Petroleum Geology*, 27(1): 126—142. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2009.07.003
- Cavett, R., 1962. Physical Data for Distillation Calculations—Vapor-Liquid Equilibria, Proc. 27th Annual Meeting, American Petroleum Institute, Dallas, 351—366.
- Coats, K., Smart, G., 1986. Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. *SPE Reservoir Engineering*, 1(3): 277—299. doi: 10.2118/11197-PA
- Danesh, A., Xu, D., Todd, A., 1992. A Grouping Method to Optimize Oil Description for Compositional Simulation of Gas-Injection Processes. *SPE Reservoir Engineering*, 7(3): 343—348. doi: 10.2118/20745-PA
- Drohm, J. K., Goldthorpe, W. H., Trengove, R., 1988. Enhancing the Evaluation of PVT Data, Offshore South East Asia Show Singapore, 17685—MS. doi: 10.2118/17685-MS
- Elsharkawy, A. M., 2003. An Empirical Model for Estimating the Saturation Pressures of Crude Oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 38(1—2): 57—77. doi: 10.1016/S0920-4105(03)00035-4
- Ferket, H., Guilhaumou, N., Roure, F., et al., 2011. Insights from Fluid Inclusions, Thermal and PVT Modeling for Paleo-Burial and Thermal Reconstruction of the Cordoba Petroleum System (Ne Mexico). *Marine and Petroleum Geology*, 28(4): 936—958. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2010.01.020
- George, S. C., Dutkiewicz, A., Volk, H., et al., 2009. Oil-Bearing Fluid Inclusions from the Palaeoproterozoic: A Review of Biogeochemical Results from Time-Capsules >2.0 Ga Old. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 52(1): 1—11. doi: 10.1007/s11430-009-0004-4
- George, S. C., Volk, H., Dutkiewicz, A., et al., 2008. Preservation of Hydrocarbons and Biomarkers in Oil Trapped Inside Fluid Inclusions for >2 Billion Years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3): 844—870. doi: 10.1016/j.gca.2007.11.021
- Goldstein, R. H., Reynolds, T. J., 1994. Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals, SEM Short Course 31. Society of Sedimentary Geology (SEPM), Tulsa, 199.
- Guilhaumou, N., Dumas, P., 2005. Synchrotron FTIR Hydrocarbon Fluid Inclusion Microanalysis Applied to Diagenetic History and Fluid Flow Reconstruction in Reservoir Appraisal. *Oil & Gas Science and Technology*, 60(5): 763—779. doi: 10.2516/ogst:2005054
- Hoffman, A., Crump, J., Hocott, C., 1953. Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System. *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 198: 1—10.
- Hong, K., 1982. Lumped-Component Characterization of Crude Oils for Compositional Simulation, SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, SPE, Tulsa, Oklahoma, 10691—MS. doi: 10.2118/10691-MS
- Jacopy, R. H., Berry, V. J., 1958. A Method for Predicting Pressure Maintenance for Reservoirs Producing Volatile Oil. *Petroleum Transactions, Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 213: 59—65.
- Jaubert, J. N., Avaultee, L., Souvay, J. F., 2002. A Crude oil Data Bank Containing More than 5 000 PVT and Gas Injection Data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 34(1—4): 65—107. doi: 10.1016/S0920-4105(02)00153-5
- Jaubert, J. N., Neau, E., Avaultee, L., et al., 1995. Characterization of Heavy Oils. 3. Prediction of Gas Injection Behavior: Swelling Test, Multicontact Test, Multiple-Contact Minimum Miscibility Pressure, and Multiple-Contact Minimum Miscibility Enrichment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(11): 4016—4032. doi: 10.1021/ie00038a043
- Jhaveri, B., Youngren, G., 1988. Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions. *SPE Reservoir Engineering*, 3(3): 1033—1040. doi: 10.2118/13118-PA
- Karlsen, D. A., Nedkvitne, T., Larter, S. R., et al., 1993. Hydrocarbon Composition of Authigenic Inclusions:

- Application to Elucidation of Petroleum Reservoir Filling History. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15): 3641—3659. doi:10.1016/0016-7037(93)90146-N
- Katz, D., 1983. Overview of Phase Behavior in Oil and Gas Production. *Journal of Petroleum Technology*, 35(6): 1205—1214. doi:10.2118/9995-PA
- Katz, D., Firoozabadi, A., 1978. Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. *Journal of Petroleum Technology*, 30(11): 1649—1655. doi:10.2118/6721-PA
- Kay, W. B., 1936. Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Temperature and Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8): 1014—1019. doi:10.1021/ie50321a008
- Li, Y., Nghiem, L., Siu, A., 1985. Phase Behavior Computations for Reservoir Fluids: Effect of Pseudo-Components on Phase Diagrams and Simulation Results. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 24(6): 29—36.
- Lisk, M., O'Brien, G. W., Eadington, P. J., 2002. Quantitative Evaluation of the Oil-Leg Potential in the Oliver Gas Field, Timor Sea, Australia. *AAPG Bulletin*, 86(9): 1531—1542. doi:10.1306/61eedcec-173e-11d7-8645000102c1865d
- McCain, W. D., 1994. Heavy Components Control Reservoir Fluid Behavior. *Journal of Petroleum Technology*, 46: 746—750. doi:10.2118/28214-PA
- McLimans, R. K., 1987. The Application of Fluid Inclusions to Migration of Oil and Diagenesis in Petroleum Reservoirs. *Applied Geochemistry*, 2(5—6): 585—603. doi:10.1016/0883-2927(87)90011-4
- Moharam, H. M., Fahim, M. A., 1995. Prediction of Viscosity of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils Using a Corresponding States Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(11): 4140—4144. doi:10.1021/ie00038a061
- Montel, F., 1993. Phase Equilibria Needs for Petroleum Exploration and Production Industry. *Fluid Phase Equilibria*, 84: 343—367. doi:10.1016/0378-3812(93)85132-6
- Munz, I. A., Johansen, H., Johanse, I., 1999. Characterisation of Composition and PVT Properties of Petroleum Inclusions: Implications of Reservoir Filling and Compartmentalisation, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE, Houston, Texas, 56519—MS. doi:10.2118/56519-MS
- Munz, I. A., Wangen, M., Girard, J. P., et al., 2004. Pressure-Temperature-Time-Composition (P - T - t - X) Constraints of Multiple Petroleum Charges in the Hild Field, Norwegian North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 21(8): 1043—1060. doi:10.1016/j.marpetgeo.2004.05.006
- Neau, E., Jaubert, J. N., Rogalski, M., 1993. Characterization of Heavy Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(6): 1196—1203. doi:10.1021/ie00018a027
- Péneloux, A., Rauzy, E., Fréze, R., 1982. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1): 7—23. doi:10.1016/0378-3812(82)80002-2
- Pang, L. S. K., George, S. C., Quezada, R. A., 1998. A Study of the Gross Compositions of Oil-Bearing Fluid Inclusions Using High Performance Liquid Chromatography. *Organic Geochemistry*, 29(5—7): 1149—1161. doi:10.1016/S0146-6380(98)00135-1
- Parnell, J., Carey, P. F., Monson, B., 1996. Fluid Inclusion Constraints on Temperatures of Petroleum Migration from Authigenic Quartz in Bitumen Veins. *Chemical Geology*, 129(3—4): 217—226. doi:10.1016/0009-2541(95)00141-7
- Pedersen, K. S., Blilie, A. L., Meisingset, K. K., 1992. PVT Calculations on Petroleum Reservoir Fluids Using Measured and Estimated Compositional Data for the Plus Fraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(5): 1378—1384. doi:10.1021/ie00005a019
- Pedersen, K., Christensen, P., 2006. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. CRC Press, Taylor & Francis, UK.
- Pedersen, K., Fredenslund, A., Thomassen, P., 1989. Properties of Oils and Natural Gases, Contributions in Petroleum Geology & Engineering. Gulf Pub. Co., Houston, 252.
- Pedersen, K. S., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1985. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 3. Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24(4): 948—954. doi:10.1021/i200031a009
- Pedersen, K., Thomassen, P., Fredenslund, A., 1988. On the Danger of Tuning Equation of State Parameters. *Chemical Engineering Science*, 43: 269—278. doi:10.1016/0009-2509(88)85039-5
- Peng, D., Robinson, D., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research Fundamentals*, 15(1): 59—64. doi:10.1021/160057a011
- Ping, H. W., Thiéry, R., Chen, H. H., 2011. Thermodynamic

- Modelling of Petroleum Inclusions: The Prediction of the Saturation Pressure of Crude Oils. *Geofluids*, 11(3), doi:10.1111/j.1468-8123.2011.00343.x
- Ping, H. W., Chen, H. H., Song, G. Q., et al., 2012a. Contributions Degree of Petroleum Charging to Oil and Gas Accumulation and Its Significance. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(1): 163—170 (in Chinese with English abstract).
- Ping, H. W., Chen, H. H., Song, G. Q., et al., 2012b. Individual Oil Inclusion Composition Prediction and Its Application in the Research of Oil and Gas Accumulation. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(4): 815—824. (in Chinese with English abstract).
- Pironon, J., Canals, M., Dubessy, J., et al., 1998. Volumetric Reconstruction of Individual Oil Inclusions by Confocal Scanning Laser Microscopy. *European Journal of Mineralogy*, 10: 1143—1150.
- Pironon, J., 2004. Fluid Inclusions in Petroleum Environments: Analytical Procedure for PTX Reconstruction. *Acta Petrologica Sinica*, 20(6): 1333—1342.
- Riazi, M. R., Al-Sahhaf, T. A., 1996. Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1—2): 217—224. doi:10.1016/0378-3812(95)02956-7
- Riemens, W. G., Schulte, A. M., de Jong, L. N., 1988. Birba Field PVT Variations Along the Hydrocarbon Column and Confirmatory Field Tests. *Journal of Petroleum Technology*, 40(1): 83—88.
- Rosenegger, L., Wu, R., 1999. Intergrated Oil PVT Data Characterization-Lessons from Four Case Histories. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 38(13): 97—05.
- Sellwood, B. W., Wilkes, M., James, B., 1993. Hydrocarbon Inclusions in Late Calcite Cements: Migration Indicators in the Great Oolite Group, Weald Basin, S. England. *Sedimentary Geology*, 84(1—4): 51—55. doi:10.1016/0037-0738(93)90044-6
- Thiéry, R., Pironon, J., Walgenwitz, F., et al., 2000. PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamic): A New Modeling Tool for the Characterization of Hydrocarbon Fluid Inclusions from Volumetric and Microthermometric Measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 69—70: 701—704. doi:10.1016/S0375-6742(00)00085-6
- Thiéry, R., Pironon, J., Walgenwitz, F., et al., 2002. Individual Characterization of Petroleum Fluid Inclusions (Composition and P-T Trapping Conditions) by Microthermometry and Confocal Laser Scanning Microscopy: Inferences from Applied Thermodynamics of Oils. *Marine and Petroleum Geology*, 19(7): 847—859. doi:10.1016/S0264-8172(02)00110-1
- Thomassen, P., Pedersen, K. S., Fredenslund, A., 1987. Adjustment of C_{7+} Molecular Weights in the Characterization of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. SPE: 16036—MS.
- Tseng, H. Y., Pottorf, R. J., 2002. Fluid Inclusion Constraints on Petroleum PVT and Compositional History of the Greater Alwyn—South Brent Petroleum System, Northern North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 19(7): 797—809. doi:10.1016/S0264-8172(02)00088-0
- Vogel, J. L., Yarborough, L., 1980. The Effect of Nitrogen on the Phase Behavior and Physical Properties of Reservoir, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. SPE, Tulsa, Oklahoma, 8815—MS. doi:10.2118/8815—MS
- Wang, L. S., Gmehling, J., 1999. Improvement of SRK Equation of State for Vapor-Liquid Equilibria of Petroleum Fluids. *Aiche Journal*, 45(5): 1125—1134. doi:10.1002/aic.690450519
- Whitson, C. H., 1983. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. SPE, 23(4): 683—694. doi:10.2118/12233—PA
- William, D., McCain, J., 1990. The Properties of Petroleum Fluids, 2nd ed. Pennwell Publishing Company, Tulsa.
- Williams, C. A., Zana, E. N., Humphrys, G. E., 1980. Use of the Peng-Robinson Equation of State to Predict Hydrocarbon Phase Behavior and Miscibility for Fluid Displacement, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma. doi:10.2118/8817—MS
- Yang, T., Chen, W. D., Guo, T. M., 1997. Phase Behavior of a Near-Critical Reservoir Fluid Mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 128(1—2): 183—197. doi:10.1016/S0378-3812(96)03163-9
- Zurita, R. A. A., William, D. M. J., 2002. An Efficient Tuning Strategy to Calibrate Cubic EoS for Compositional Simulation, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. SPE, San Antonio, Texas, 77382. doi:10.2118/77382—MS

附中文参考文献

- 平宏伟,陈红汉,宋国奇,等,2012a.油气充注成藏贡献度及其意义.地球科学——中国地质大学学报,37(1): 163—170.
- 平宏伟,陈红汉,宋国奇,等,2012b.石油包裹体组分预测及其在油气成藏研究中的应用.地球科学——中国地质大学学报,37(4):815—824.