

甲烷摩尔含量约束的石油包裹体捕获压力预测模型

平宏伟¹, 陈红汉¹, Thiéry Régis²

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: 石油包裹体显微测温 and 体积分析已经被广泛应用于重构石油包裹体组分和压力-温度($P-T$)捕获条件, 然而, 其 $P-T$ 捕获条件准确预测除精确的均一温度(Th_{oil})和气泡充填度(F_v)测试外, 还依赖于石油饱和压力和体积预测能力。基于改进石油流体饱和压力和气、液相摩尔体积预测精度, 建立了石油流体 C_{7+} 组分摩尔含量与其 Th_{oil} 和室温(20 °C)下 F_v 之间的定量关系。尽管利用该定量关系可以极大地简化石油包裹体热动力学模拟过程, 还是不能避免 F_v 对热动力学模拟精度的影响。因此, 根据大量已知组分石油流体建立了甲烷摩尔含量约束的新的石油包裹体捕获压力预测模型。新模型中唯一变量即为石油包裹体甲烷摩尔含量, 并且不再依赖于专业的热动力学模拟软件(PVTsim、VTfline、PIT 和 FIT-OIL), 从而极大地简化了传统石油包裹体捕获压力重构过程。最终, 新模型捕获压力预测精度得到评价, 石油包裹体甲烷摩尔含量对捕获压力重构具有重要控制作用, 单个石油包裹体甲烷含量量化是未来石油包裹体捕获压力重构的主要研究方向。

关键词: 流体; 包裹体; 甲烷; 组分模拟; 捕获压力; 热动力学。

中图分类号: TE122.1

文章编号: 1000-2383(2014)01-0079-12

收稿日期: 2013-06-11

Prediction Model of Petroleum Inclusion Trapping Pressure Constrained by Methane Mole Content

Ping Hongwei¹, Chen Honghan¹, Thiéry Régis²

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

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

Abstract: Microthermometry and volumetric analysis have been widely used to reconstruct the composition and pressure-temperature ($P-T$) trapping conditions of petroleum inclusions. However, a reliable prediction of $P-T$ trapping conditions also depends on accurate prediction of saturation pressure and volume of petroleum in addition to accurate measurements of homogenization temperature (Th_{oil}) and the degree of bubble filling (F_v). Based on the improved prediction accuracy of saturation pressure and gas-liquid phase mole volume of petroleum fluids, the quantitative correlation among C_{7+} mole fraction and Th_{oil} and F_v has been established. The correlation is still subject to the effect of F_v on the accuracy of petroleum inclusion thermodynamics modeling, although the processes for petroleum inclusion thermodynamics modeling can be largely simplified by using the correlation developed in this paper. So a new methane-constraining model for trapping pressure prediction of petroleum inclusion was developed according to large numbers of known petroleum compositions. The newly developed model has only one variable which is the methane mole fraction of petroleum inclusion and does not depend on professional softwares such as PVTsim, VTfline, PIT, FIT-OIL and so on. Finally, the accuracy of newly developed model for trapping pressure prediction was tested, and the bulk methane mole fraction is the key control of the trapping pressure reconstruction and future research should be focused on the prediction of methane mole fraction of individual petroleum inclusion.

Key words: fluid; inclusions; methane; composition modeling; trapping pressure; thermodynamics.

0 引言

成岩矿物中捕获的流体包裹体记录了古流体温度、压力以及流体组分等信息 (Roedder, 1984; Goldstein and Reynolds, 1994). 烃类包裹体作为流体包裹体家族中特殊的一类, 携带有丰富的油气成藏信息, 已经被广泛地应用到油气运移路径追踪 (Bodnar, 1990; Parnell *et al.*, 1996; Lisk *et al.*, 2002; Conliffe *et al.*, 2010)、古油藏识别 (Eadington *et al.*, 1996; Lisk *et al.*, 2002; 王飞宇等, 2006; Cao *et al.*, 2011; Hao *et al.*, 2011)、油气充注成藏贡献度 (平宏伟等, 2012a)、油气成藏期及成藏年代学 (Mark *et al.*, 2010; Qiu *et al.*, 2011)、有机包裹体油—油和油—源对比 (George *et al.*, 2009; Pan and Liu, 2009; Suchý *et al.*, 2010) 以及油气充注史“压力—体积—温度—组分 (PVT_x) 重构 (Aplin *et al.*, 1999; Thiéry *et al.*, 2002; Bourdet *et al.*, 2010; Ping *et al.*, 2011; 平宏伟等, 2012b). 封闭体系的石油包裹体可认为代表一个微观古油藏, 其流体包裹体组分代表着现今油藏流体的古流体组分. 因此, 烃类包裹体系统分析及其 PVT_x 热动力学模拟技术和方法成为厘定和约束多源、多期和调整复杂油气成藏过程强有力的工具, 并对推动油气成藏动力学的发展具有重要意义.

石油包裹体捕获压力热动力学模拟一般流程为: (1) 依据显微测温技术 (Roedder, 1984; Gold-

stein and Reynolds, 1994) 测定同期盐水包裹体均一温度 (Th_{aqu}) 和石油包裹体均一温度 (Th_{oil}) 以及室温下 (20 °C) 石油包裹体气泡充填度 (F_v) (Pironon *et al.*, 1998; Aplin *et al.*, 1999). (2) 选择合适的流体组分 (流体组分模型) (Aplin *et al.*, 1999) 或者模型组分 (α - β 模型和 β 模型) (Montel, 1993; Thiéry *et al.*, 2002; Ping *et al.*, 2011) 通过迭代计算来获取石油包裹体近似组分 (图 1a). (3) 石油包裹体的捕获压力可以通过重构模拟获得的石油包裹体组分 P - T 相图、气液两相石油包裹体等容线及其共生 (coeval) 盐水包裹体均一温度 (Th_{aqu}) 来获取 (图 1b).

1 石油包裹体热动力学模拟捕获压力存在问题

由于成岩矿物中捕获的烃类包裹体个体较小 (多数小于 10 μm) 并且处于封闭体系, 石油包裹体 Th_{oil} 、 F_v 以及 Th_{aqu} 都能够精确测定. 因此, 准确获取其捕获时期单个石油包裹体全组分化学成分 ($x = f(\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{C}_1, \text{C}_2, \dots, \text{C}_{7+})$) 成为石油包裹体捕获压力 (P_1) 热动力学模拟唯一需要求取的输入参数; 根据状态方程 (EoS) 重构石油流体的 P - T 相图和等容路径, 由测定的石油包裹体捕获温度 (鉴于“沉积盆地地层水特别是深层卤水饱和和甲烷气”的假设是成立的 (Hanor, 1980), 那么饱和和甲烷气的流体包裹体饱和压力 ($T = Th_{\text{aqu}}$) 与其捕获压力相等,

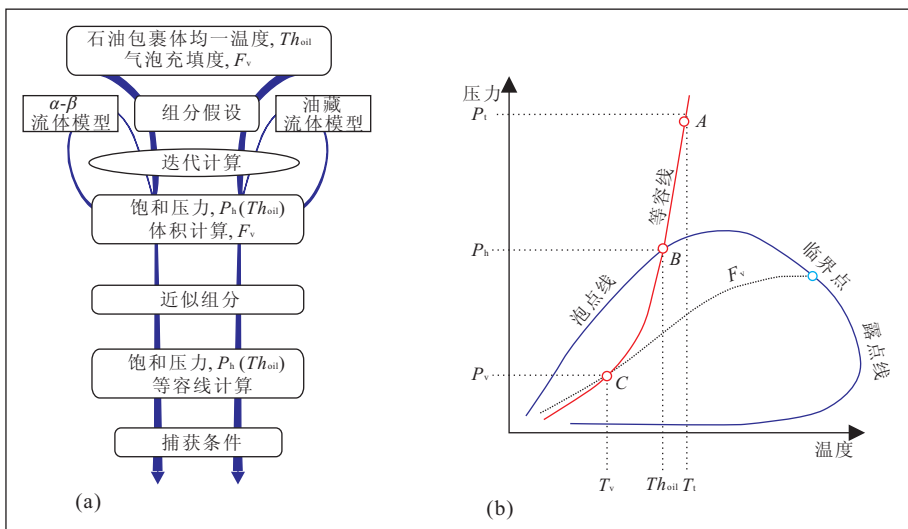


图 1 石油包裹体热动力学模拟流程(a)和典型的石油流体 P - T 相图(b)(图 a 据 Ping *et al.*, 2011)

Fig.1 Schematic view for petroleum inclusion thermodynamic modeling (a) and typical P - T phase diagram of a petroleum (b) 体系包络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. 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 $A(P_1, T_1)$ 、均一化点 $B(P_h, T_h)$ 和室温下测定的气泡充填度 P - T 位置点 $C(P_v, T_v)$

此时流体包裹体捕获温度与其均一温度相同(不需要对流体包裹体均一温度做压力校正),故可用与油包裹体同期的盐水包裹体均一温度代替其捕获温度($T_i \approx Th_{\text{aqu}}$)与油包裹体等容线的交点即可获取其捕获压力(图 1b)。

然而,单个(含)石油包裹体化学全组分分析是一项世界前沿性课题,迄今仍未得到很好地解决。群包裹体气象色谱-质谱(GC-MS)分析(Horsfield and McLimans, 1984; George *et al.*, 1997; Munz *et al.*, 1999)、高精度的液相色谱(HPLC)(Pang *et al.*, 1998)以及核磁共振(NMR)(Dereppe *et al.*, 1994)等方法虽能够获取部分组分化学成分,但依然不足以用来约束组分模拟,另外还存在不能区分不同充注期和晶间有机质污染等问题;显微荧光和显微红外光谱分析既是定性一半定量分析,又不能获取全组分(Guilhaumou *et al.*, 1990; Burruss, 1991; Stasiuk and Snowdon, 1997; Ryder, 2004; Caha *et al.*, 2009; Conliffe *et al.*, 2010);受荧光干扰因素限制,激光拉曼探针技术只能分析单个包裹体天然气组分(Burruss, 2003; Frezzotti *et al.*, 2012);使用 1 064 nm 和 2 940 nm 红外激光微裂解(laser micro-pyrolysis)技术(Greenwood *et al.*, 1998; Hode *et al.*, 2006)以及使用飞秒激光对单个含油包裹体进行激光剥蚀 GC-MS 成分分析,因系统结构以及性能方面的原因,能够检出的化合物数量非常有限(Volk *et al.*, 2010; 饶丹等, 2010);采用波长为 193 nm 的紫外准分子激光冷剥蚀,通过释放大小 $\geq 50 \mu\text{m}$ 石油包裹体内的烃类组分和高效冷阱富集,以及进样系统与 GC-MS 联机,可检出化合物的范围为 $C_4 \sim C_{27}$,但气态烃类和非烃类化合物组分(如 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 等)以及一些高分子量烃类化合物因在石油包裹体中客观存在,含量却极低,不能做到一次检出(张志荣等, 2011)。

由于油包裹体真实的全组分获取十分困难,目前,石油包裹体热力学模拟主要采用下列 3 种组分模型。

1.1 流体组分模型

以 VTfline 软件(为 PVTsim 软件中一个独立模块)为代表的典型油藏原油或群石油包裹体流体组分模型(Munz *et al.*, 1999; Aplin *et al.*, 2000)。以油藏原油或者群石油包裹体组分作为初始输入组分,通过状态方程进行迭代计算,以室温(20°C)下实测的 F_v 作为组分模拟计算的迭代约束条件,直至 $\Delta F_v = |F_{v, \text{计算}} - F_{v, \text{实测}}|$ 在允许误差范围内,输出的

组分作为热力学模拟的“真实组分”。然而,油藏原油至少是一期或多期油气充注混合的结果;原油自排出烃源岩之后,在运移和聚集过程中经历的地层色层效应、多源多期混合,甚至遭受的各种降解作用都会导致包裹体油与油藏原油在全化学组分上存在明显差异性。这种差异性的流体会对热力学模拟捕获压力产生较大的影响,主要原因在于该方法模拟压力结果受初始输入组分影响较大,即初始输入组分与油包裹体组分差别越大,模拟结果误差就越大。另外,固定的初始组分的动力学参数(临界温度(T_c)、临界压力(P_c)和偏心因子(ω)等)以及模拟过程中计算的 F_v 和饱和压力的计算误差也会对捕获压力模拟结果产生一定影响。

1.2 α - β 组分模型

以 PIT 软件为代表的 α - β 组分模型(Thiéry *et al.*, 2000, 2002)。Montel(1993)通过大量原油样品组分测定拟合出了 α - β 两参数控制的组分模型:

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

式中: x_n 和 x_{n+1} 分别为碳数为 n 和 $n+1$ 组分的摩尔百分数(%); α 代表 C_7+ 组分分布的无量纲参变量; β 代表 C_1 、 C_2 、 C_3 、 iC_4 、 nC_4 、 iC_5 、 nC_5 、 nC_6 组分分布的无量纲参变量。

与流体组分模型不同的是, α - β 组分模型不需要选择一个初始组分,而是通过给定的 α - β 值来计算组分分布,通过状态方程迭代计算 Th_{oil} 条件下的摩尔体积(或密度)、气、液两相区等容线以及室温(20°C)下 F_v ,以 $\Delta F_v = |F_{v, \text{计算}} - F_{v, \text{实测}}|$ 作为迭代计算约束条件,通过调整 α 和 β 值来获得最终的热力学模拟组分结果。

α - β 组分模型虽然消除了初始组分对热力学模拟的影响,但由于引入 α 和 β 两个组分参数,符合某一 Th_{oil} 和室温(20°C)下 F_v 的 α 和 β 值不是唯一的,而是一个 $\beta(\alpha)$ 曲线(Thiéry *et al.*, 2002)。因此,需要通过第 3 个参数来唯一地确定 α 和 β 值,如利用傅里叶转换红外光谱确定石油包裹体的甲烷含量(Teinturier *et al.*, 2002)或者油包裹体的 API 度(Tseng and Pottorf, 2002)。但该方法计算的气泡充填度和饱和压力误差也没有得到评估;另外,受原油组分影响, α - β 组分模型在计算较重原油的 C_{n-1} ($=C_{11-25}$)和 C_{n+2} ($=C_{26+}$)组分含量时出现偏大趋势。由于原油 API 度很难准确预测,再加上又多引入一个参数,因此通过石油包裹体 API 度来约束热力学模拟也不适用。

1.3 β 模型

此模型是在 α - β 组分模型基础上发展而来的 (Ping *et al.*, 2011). 将大量的实测油藏原油组分转换为 α - β 组分后发现所有油藏原油 α 值变化范围介于 0.78~0.98 之间, 而 β 值变化范围在 -0.1~1.0 之间, 因此取所有原油的 α 平均值 (0.92) 作为所有原油的 α 近似值, 从而达到简化参数的目的. 然后通过组分和饱和压力约束, 将原油组分转化为 α (0.92)- β 组分, 从而拟合出 β 参数与原油甲烷摩尔百分含量 (x_1) 关系 (Ping *et al.*, 2011):

$$\beta = 0.77474 - 0.97186 \exp(-3.8104x_1). \quad (2)$$

β 模型的优势在于 β 参数可以直接用原油中的甲烷摩尔百分含量来确定, 进而, 石油包裹体组分仅通过甲烷摩尔含量就可以确定, 从而避免了大量的热动力学模拟计算; 另一个特点是饱和压力计算精度得到保证. 然而, 该方法将所有原油的 α 值设定为 0.92 必然导致 β 模型组分模拟的精度降低, 即以牺牲组分模拟精度来换取饱和压力计算精度. 由于组分精度的降低, 极大地影响了石油包裹体等容路径准确性, 从而给捕获压力模拟带来较大的误差.

总之, 石油包裹体热动力学模拟涉及到“真实组分”模拟和捕获压力模拟 2 个核心问题, 其精度依赖于 2 个方面: (1) 输入参数 (Th_{oil} 和 F_v); (2) 化学组分体系 (x) 及其相关的热力学参数 (T_c 、 P_c 和 ω). Th_{oil} 实测精度可控制在 $\pm 0.1^\circ$ 以内, 而利用激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 重构石油包裹体室温 (20°C) 下 F_v 的相对误差小于 5% (Pironon *et al.*, 1998). 可靠的化学组分体系的获取不仅依赖于合理的组分模型, 还主要与相平衡计算中饱和压力和气、液相摩尔体积的预测能力有关. 饱和压力直接影响到 P - T 相图的获取以及捕获压力的模拟精度, 而石油包裹体气相和液相摩尔体积直接影响到 F_v 的计算精度. 前述的流体模型、 α - β 组分模型和 β 模型均存在误差, 最终影响了捕获压力模拟精度.

2 捕获压力模型建立

2.1 方法

为了保证新的捕获压力模型更加准确, 计算过程应该满足 2 个方面: (1) 给定的石油流体饱和压力计算准确 (即 P - T 相图准确); (2) 气、液相摩尔体积计算准确 (即 F_v 和等容线准确). 具体计算过程见参考文献 (平宏伟等, 2013), 以下简要介绍其流程:

第 1 步, 根据公开发表的典型油藏原油摩尔组

分 (N_2 、 CO_2 、 H_2S 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_{7+})、 C_{7+} 组分分子量 (MW) 和比重 (SG)、饱和压力 (P_s) 等数据建立的“石油包裹体捕获压力热动力学模拟组分模型库” (Ping *et al.*, 2011);

第 2 步, 运用 Ahmed (1985) 组分劈分方法劈分 C_{7+} 组分到 C_{45+} , 利用 Cavett (1962)、Riazi and Al-Sahhaf (1996) 关系以及 Kay (1936) 混合准则计算各单组分 ($\text{C}_7 \sim \text{C}_{45+}$) 以及混合组分 ($\text{C}_{n_1} \sim \text{C}_{n_2}$) 的临界属性 (P_c 、 T_c 和 ω);

第 3 步, 利用 Peng-Robison 状态方程 (PR-EoS) (Peng and Robinson, 1976), 通过调整 C_{7+} 组分实验测定分子量和密度两个参数来微调组分并获得计算的饱和压力与原油实测饱和压力相匹配时的组分, 即为用于捕获压力热动力学模拟的理想组分;

第 4 步, 运用体积转换方法, 将根据 PR-EoS 方程计算的气、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测结果一致, 最终通过获得各组分的体积转换关系来计算石油流体不同条件下的体积参数, 以保证单相区和气、液两相区等容线以及 F_v 重构的精度;

第 5 步, 为了减少实验组分测试误差对捕获压力模型精度的影响, 剔除微调组分后, C_{7+} 组分分子量和密度变化率超过 10% (变化率越大说明测试的摩尔组分误差越大), 最终选定了 160 组微调组分后的石油流体组分作为获取捕获压力模型的初始组分;

第 6 步, 计算给定均一温度条件下不同石油流体室温下 (20°C) F_v 以及给定不同捕获温度 (T_i) 条件下的捕获压力 (P_i).

2.2 捕获条件设定

通常在已知石油流体组分 (x)、 Th_{oil} 和 Th_{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 P_i . 反过来要验证热动力学模拟重构古压力的精度, 首先应该给定已知流体组分的 T_i 和其对应的 P_i 以及热动力学模拟所需要的输入参数, 例如, Th_{oil} 、室温下 (20°C) F_v 及相应的组分约束条件. 然而现阶段还不能完全获取单个油包裹体的详细组分 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{n_2}$), 也就是还不能提供标准的油包裹体组分以及其 Th_{oil} 值和其对应的室温 (20°C) 下 F_v 的大小等参数来评价热动力学模拟古压力的精度. 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, 根据流体包裹体热动力学理论, 只要保证给定 Th_{oil} 条件下饱和压力和其单相区内等容线计

算准确,那么可以精确恢复流体捕获条件的.而饱和和压力可以通过微调 C_{7+} 组分的 MW 和 SG 的方法来精确匹配.同时,利用体积校正方法可以保证单相区和气、液两相区等容线重构的精度.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_v 和 P_v 条件以及其在室温 (20°C) 下 F_v 的大小.经过匹配饱和和压力和体积转换后可以近似地将计算的假定条件等效成其真实捕获条件,从而为新的捕获压力模型建立提供了理论基础,同时也提供了一种新的验证石油包裹体热动力学重构古压力精度的方法.

2.3 石油包裹体 C_{7+} 组分预测模型

通常认为石油包裹体 F_v 与包裹体中气组分含量有关,然而对于沉积盆地液相石油包裹体而言,其 F_v 主要取决于包裹体中重组分 (C_{7+}) 的摩尔含量 (x_{7+}) (Ping *et al.*, 2011):

$$F_v \propto \frac{1 - x_{7+}}{x_{7+}} \left(\frac{Th_{oil}}{273} - 1 \right). \quad (3)$$

反过来说,石油包裹体 C_{7+} 组分摩尔含量是其 Th_{oil} 和 F_v 的函数.为了证明石油包裹体 F_v 、 Th_{oil} 和 x_{7+} 之间存在内在的定量函数关系,在匹配饱和和压力以及校正气、液相摩尔体积前提下,对 160 个已知油藏石油组分进行不同均一温度下 F_v 计算.如图 2 所示,不同 Th_{oil} 条件下石油包裹体 F_v 与其 C_{7+} 组分摩尔含量之间确实存在较好的相关性,从而也证明了石油包裹体 C_{7+} 组分摩尔含量可以通过 Th_{oil} 和 F_v 两个参数获取:

$$x_{7+} = aF_v^b \times 100\%, \quad (4)$$

式中: a 和 b 分别为方程(4)的拟合系数,其中 a 和 b 均为 Th_{oil} 的函数:

$$a = -1.81674 \times 10^{-8} Th_{oil}^4 + 7.49047 \times 10^{-6} Th_{oil}^3 - 9.20595 \times 10^{-4} Th_{oil}^2 + 6.52266 \times 10^{-2} Th_{oil} - 9.89904 \times 10^{-1},$$

$$b = 7.56250 \times 10^{-6} Th_{oil}^2 - 4.45141 \times 10^{-3} Th_{oil} - 4.12191 \times 10^{-1}.$$

公式(4)具有两方面的重要意义:首先,根据 Th_{oil} 和其对应 F_v 可以推测石油包裹体 C_{7+} 组分摩尔含量,再结合 C_{7+} 与 C_1 组分摩尔含量之间的定量关系,可以外推石油包裹体甲烷摩尔含量 (Ping *et al.*, 2011),从而用来约束石油包裹体热动力学模拟古压力;其次,利用公式(4)可以简化 α - β 组分模拟,由于 Th_{oil} 和 F_v 两个参数并不能唯一确定 α - β 组分,因此, α - β 组分模拟结果是一条满足给定 Th_{oil} 和室温下 F_v 的 $\beta(\alpha)$ 曲线 (Thiery *et al.*, 2002). $\beta(\alpha)$ 曲线

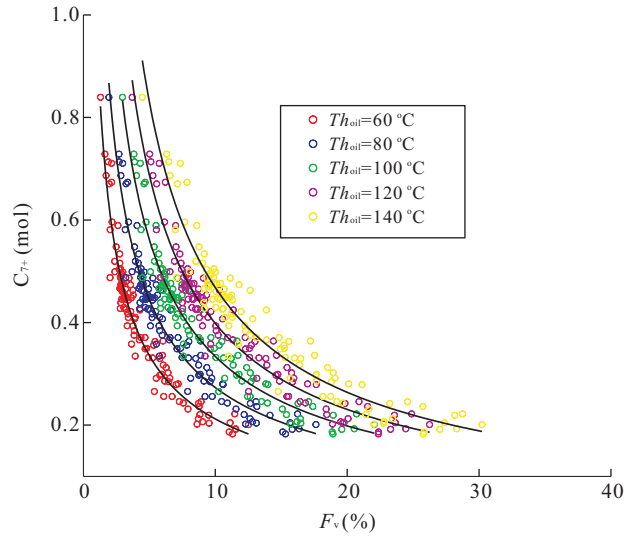


图 2 石油包裹体不同 Th_{oil} 对应计算的 F_v (20°C) 与 C_{7+} 组分摩尔含量关系

Fig.2 Linear regression of the mole content of C_{7+} cut as a function of calculated F_v (20°C) under different Th_{oil}

代表若干不同的 α - β 组分,这些 α - β 组分不仅具有相同的 Th_{oil} 和 F_v ,而且根据公式(4)它们还应该具有相同的 C_{7+} 摩尔组分.显然,根据公式(4)可以简化 α - β 组分模拟过程,即直接利用公式(4)计算石油包裹体 C_{7+} 组分摩尔含量,然后利用 α - β 组分模型计算整个 α - β 组分空间等 C_{7+} 组分摩尔含量曲线,即为获取的 $\beta(\alpha)$ 曲线,一旦获取了 $\beta(\alpha)$ 曲线就可以根据 C_{7+} 与 C_1 摩尔含量之间经验关系近似获取唯一的石油包裹体组分.利用公式(4)进行 α - β 组分模拟不仅大大简化了石油包裹体热动力学模拟过程,还保证了模拟组分更加准确(匹配饱和压力和改进气、液相摩尔体积).另外,利用石油包裹体 C_{7+} 摩尔百分含量可以推测其原油类型(黑油、挥发油或者凝析油),还可以根据 Th_{oil} 和 F_v 关系判别石油包裹体捕获后可能发生的重平衡过程(延伸、泄漏等). Bourdet *et al.* (2008) 利用 PIT 软件 (Thiery *et al.*, 2000, 2002) 模拟了黑油到凝析油 8 种不同类型的石油包裹体,并建立 Th_{oil} 与其室温 (20°C) 下 F_v 之间的关系图版,用来确定石油包裹体类型(黑油、挥发油、凝析油等)和判别石油包裹体捕获后是否经历了再平衡过程.然而,要保证石油包裹体 F_v 计算的准确性,必须满足两个条件:首先,必须保证给定石油流体组分的饱和和压力计算准确,因为饱和和压力准确与否直接影响到石油包裹体气、液两相区的等容路径,从而影响 F_v 计算精度;其次,必须保证给定石油流体气、液相摩尔体积计算的精度,气、液相摩尔体

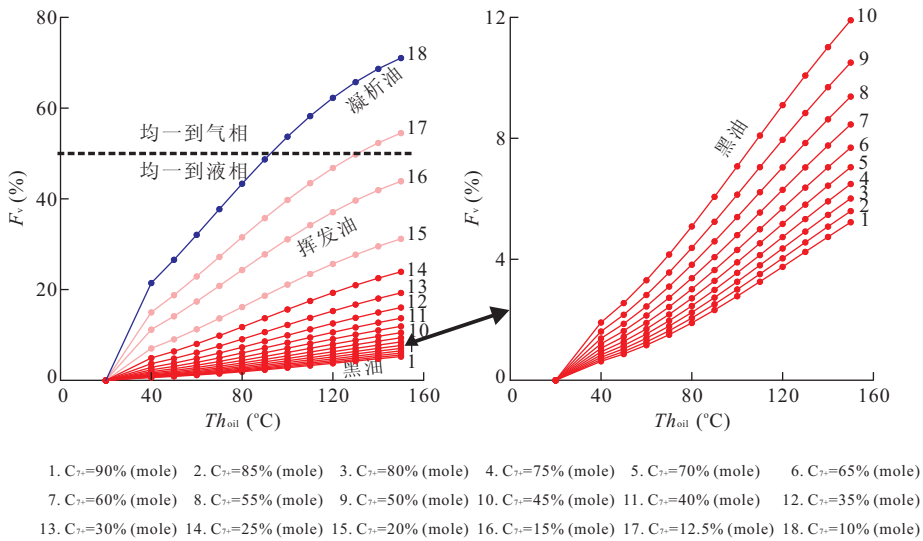


图 3 计算的不同 C_{7+} 摩尔含量的石油包裹体 $F_v(20\text{ }^\circ\text{C})$ vs. Th_{oil}

Fig.3 Calculated $F_v(20\text{ }^\circ\text{C})$ versus Th_{oil} for petroleum inclusions having trapped different oils with various C_{7+} mole fraction

积准确与否直接影响计算的 F_v 的准确与否. Bourdet *et al.* (2008) 并没有针对以上两点进行修正, 因此其计算结果存在较大误差. 图 3 为根据公式 (4) 建立的不同 C_{7+} 组分摩尔含量下石油包裹体室温 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) 下 F_v 与其 Th_{oil} 的交会图. 由图 3 可知, 不同类型的石油包裹体的 Th_{oil} 和其 F_v 对应分布在不同的区域; 另外, 随着 Th_{oil} 越来越小, 不同类型石油包裹体 F_v 的差别将越来越小直到消失 ($Th_{oil} = 20\text{ }^\circ\text{C}$). 由此可见, 石油包裹体 Th_{oil} 越小, 重构石油包裹体组分时误差可能就越大.

2.4 甲烷含量约束的捕获压力模型建立

由前文交代的石油包裹体热动力学模拟精度控制因素可知, 石油包裹体饱和压力的预测对石油包裹体热动力学模拟精度有较大影响, 而饱和压力的计算需要众多参数, 如石油包裹体全组分 ($C_1 \sim C_{7+}$)、各组分的临界性质 (T_c 、 P_c 、 ω) 以及繁琐的 PVT 相平衡计算过程. 这些参数都是不可直接获取的, 通常是利用一些已有的公式间接计算得来, 这样饱和压力的获取既麻烦 (依赖于专业软件) 又不可能很准确 (影响参数众多).

Ping *et al.* (2011) 已经证明石油饱和压力与其甲烷摩尔含量 (x_1) 具有较好的相关性. 由图 4a 可知, $Th_{oil} = 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时石油包裹体饱和压力与其甲烷摩尔含量之间存在较好的线性关系. 因此, 通过计算假设的均一温度 ($Th_{oil} = 60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $140\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下饱和压力拟合了不同类型石油流体饱和压力与其甲烷摩尔含量 (x_1) (%) 和 Th_{oil} ($^\circ\text{C}$) 三者之间的函数关系:

$$P_h = ax_1^2 + bx_1 + c, \quad (5)$$

式中: a 、 b 和 c 分别为方程 (5) 的拟合系数, 其中 a 、 b 和 c 均为 Th_{oil} 的函数:

$$a = (a_1 Th_{oil}^4 + a_2 Th_{oil}^3 + a_3 Th_{oil}^2 + a_4 Th_{oil} + a_5) \times 10^{-4}, \quad (6)$$

$$b = (b_1 Th_{oil}^4 + b_2 Th_{oil}^3 + b_3 Th_{oil}^2 + b_4 Th_{oil} + b_5) \times 10^{-2}, \quad (7)$$

$$c = c_1 Th_{oil}^4 + c_2 Th_{oil}^3 + c_3 Th_{oil}^2 + c_4 Th_{oil} + c_5, \quad (8)$$

式 (6)~(8) 中: 方程系数 $a_1 \sim a_5$ 、 $b_1 \sim b_5$ 以及 $c_1 \sim c_5$ 分别为:

$$a_1 = -1.31 \times 10^{-7}, a_2 = 4.99 \times 10^{-5}, a_3 = -8.31 \times 10^{-3}, a_4 = 6.72 \times 10^{-1}, a_5 = 20.30;$$

$$b_1 = 4.14 \times 10^{-8}, b_2 = -1.56 \times 10^{-5}, b_3 = 2.17 \times 10^{-3}, b_4 = 2.88 \times 10^{-2}, b_5 = 18.70;$$

$$c_1 = -9.18 \times 10^{-10}, c_2 = 3.42 \times 10^{-7}, c_3 = -6.60 \times 10^{-5}, c_4 = 1.39 \times 10^{-2}, c_5 = 4.28 \times 10^{-1}.$$

表 1 为本文 2 个参数 (x_1 和 Th_{oil}) 饱和压力预测方法和 Elsharkawy (2003) 8 个参数饱和压力预测方法精度比较, 由表 1 可知, 单独利用甲烷摩尔含量预测饱和压力同样可以达到利用 8 个参数预测饱和压力的精度, 而本文方法由于参数最少可以更好地应用到石油包裹体热动力学模拟.

由于石油包裹体捕获压力可以通过连接 P - T 相图中均一温度和均一化压力 (饱和压力) 的等容线来约束. 可见, 当 T_1 与 Th_{oil} 差值 ($\Delta T = T_1 - Th_{oil}$) 越小, 石油包裹体饱和压力与其捕获压力越接近, 而此时石油包裹体捕获压力与甲烷含量之间必然也存

表 1 饱和和压力预测精度比较 (N=160)

Table 1 Prediction comparison of the saturation pressure between this paper method and the correlation of Elsharkawy (2003)

方法	平均相对偏差 ARD(%)	平均绝对偏差 AAD(%)
公式(7)	2.33	7.20
Elsharkawy (2003)方法	-2.59	9.23

注: $AAD(P_s) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{P_{ct} - P_{et}}{P_{et}} \right|$, $ARD(P_s) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{P_{ct} - P_{et}}{P_{et}}$, 其中 P_{ct} 为计算的饱和压力, P_{et} 为实测饱和压力, N 为数据个数, 单位为%.

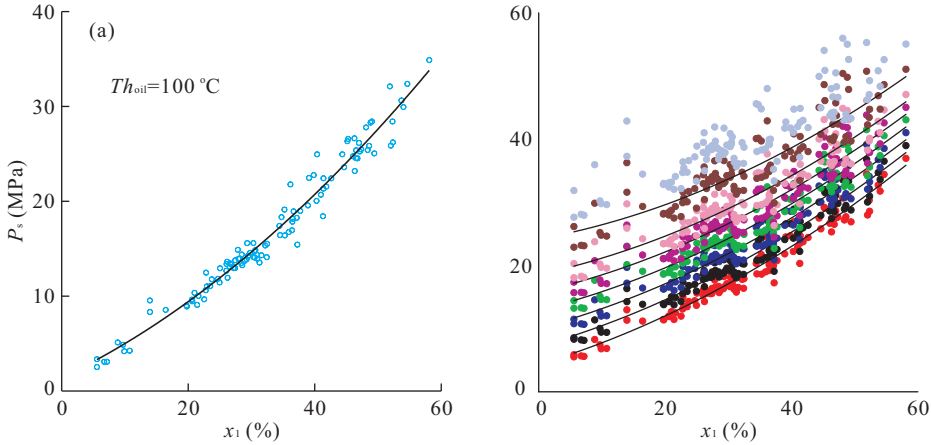


图 4 石油包裹体甲烷摩尔含量 (x_1) 与其饱和压力关系 (a) 和不同捕获温度条件下石油包裹体捕获压力与其甲烷摩尔含量关系 (b)

Fig.4 Regression curve of saturation pressure (P_s) as a function of x_1 (%) (a) and regression curves of trapping pressure (P_t) under different T_t as a function of x_1 (%) (b)

在某种较好的相关性(图 4b)。图 4b 清楚地表明随着 ΔT (5~50 °C) 逐渐增大, 捕获压力与甲烷含量之间相关性越来越差, 可见, 当 $\Delta T = 5$ °C 时, 利用油包裹体甲烷摩尔含量可以最准确地预测其捕获压力。与饱和压力计算道理相同, 同样在匹配饱和压力及校正气、液相摩尔体积前提下, 通过计算假设的石油包裹体均一温度 ($Th_{oil} = 60$ °C、80 °C、100 °C、120 °C 和 140 °C) 和对应捕获温度 ($T_t = 65$ °C、85 °C、105 °C、125 °C 和 145 °C) 条件下的捕获压力, 拟合了 $T_t = Th_{oil} + 5$ °C 时捕获压力 ($P_{Th_{oil}+5}$) 与甲烷摩尔含量 (x_1) 和 Th_{oil} 三者之间的函数关系:

$$P_{Th_{oil}+5} = ax_1^2 + bx_1 + c, \quad (9)$$

式中: a 、 b 和 c 分别为方程 (9) 的拟合系数, 其中 a 、 b 和 c 同样为 Th_{oil} 的函数:

$$a = (a_1 Th_{oil}^4 + a_2 Th_{oil}^3 + a_3 Th_{oil}^2 + a_4 Th_{oil} + a_5) \times 10^{-4}, \quad (10)$$

$$b = (b_1 Th_{oil}^4 + b_2 Th_{oil}^3 + b_3 Th_{oil}^2 + b_4 Th_{oil} + b_5) \times 10^{-2}, \quad (11)$$

$$c = c_1 Th_{oil}^4 + c_2 Th_{oil}^3 + c_3 Th_{oil}^2 + c_4 Th_{oil} + c_5, \quad (12)$$

式(10)~(12)中: 方程系数 $a_1 \sim a_5$ 、 $b_1 \sim b_5$ 以及 $c_1 \sim$

c_5 分别为:

$$a_1 = -1.56 \times 10^{-7}, a_2 = 5.72 \times 10^{-5}, a_3 = -9.06 \times 10^{-3}, a_4 = 7.09 \times 10^{-1}, a_5 = 19.70;$$

$$b_1 = 5.25 \times 10^{-8}, b_2 = -1.91 \times 10^{-5}, b_3 = 2.55 \times 10^{-3}, b_4 = 1.43 \times 10^{-2}, b_5 = 17.00;$$

$$c_1 = -1.98 \times 10^{-9}, c_2 = 6.60 \times 10^{-7}, c_3 = -6.46 \times 10^{-5}, c_4 = -5.23 \times 10^{-3}, c_5 = 5.05.$$

这样就分别建立了石油包裹体 Th_{oil} 对应的饱和压力 (P_s) 和 $T_t = Th_{oil} + 5$ °C 对应的捕获压力 ($P_{Th_{oil}+5}$) 与甲烷摩尔含量 (x_1) 之间的关系, 则在已知石油包裹体 Th_{oil} 和 x_1 前提下, 石油包裹体单相区等容线斜率 k 可以用如下公式表示:

$$k = \frac{P_{Th_{oil}+5} - P_h}{5}, \quad (13)$$

式中: P_h 为石油包裹体均一温度对应的饱和压力, $P_{Th_{oil}+5}$ 为 $T_t = Th_{oil} + 5$ °C 时对应的捕获压力, P_h 和 $P_{Th_{oil}+5}$ 均为 Th_{oil} 和 x_1 的函数(公式(5)和公式(9)), 那么等容线上任意 T_t 对应的 P_t 可以通过下式来获取:

$$P_t = P_h + k(T_t - Th_{oil}), \quad (14)$$

式中: Th_{oil} 为石油包裹体均一温度, P_t 为捕获压力,

T_t 为捕获温度, k 为等容线斜率(公式 13)。

3 模型精度评价

3.1 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详细组分数据, 从而根据其组分的 P - T 相图来恢复其捕获压力。在给定的 α - β 模型组分(Thiéry *et al.*, 2002)或者流体模型组分(Aplin *et al.*, 1999)为前提条件下, 不断地调整组分, 利用相应的状态方程(EoS)进行相平衡计算, 从而获取与实测 Th_{oil} 和 F_v 相符合的石油流体组分。然而对于 α - β 组分模拟, Th_{oil} 和室温(20 °C)下 F_v 这两个参数并不足以限定唯一的 α - β 组分(Thiéry *et al.*, 2002)。除 Th_{oil} 和 F_v 这两个输入的模拟参数外, 还需利用第 3 个参数辅助约束石油包裹体 α - β 组分模拟(唯一确定 $\beta(\alpha)$ 曲线中的 α - β 值)来获取待求石油包裹体组分。辅助约束参数包括油包裹体 API 度(Tseng and Pottorf, 2002)、通过红外光谱定量的甲烷含量(Teinturier *et al.*, 2002; Guilhaumou and Dumas, 2005)、石油类型(Bourdet *et al.*, 2008)以及 F_v 随温度变化率(Ferket *et al.*, 2011)等。考虑到以上各约束条件的实用性以及石油包裹体甲烷摩尔含量是热动力学模拟古压力的关键参数(Ping *et al.*, 2011), 本文主要评价甲烷摩尔含量对捕获压力重构精度的影响(表 2)。

表 2 中方法 1 即为本文提出的甲烷摩尔含量约

表 2 石油包裹体热动力学模拟重构捕获压力方法组合

Table 2 Strategies for trapping pressure prediction and the prediction comparison

热动力学模拟古压力方法	输入参数	中间参数
1	$x_1, Th_{oil}, {}^1T_t$	${}^4P_h, {}^5P_{Th_{oil}+5}$
2	$x_1, Th_{oil}, F_v, {}^2T_t$	${}^1x_{7+}, {}^2\alpha-\beta, {}^1P_s$
3	$Th_{oil}, F_v, {}^1T_t$	${}^1x_{7+}, {}^3x_1, {}^4P_h, {}^5P_{Th_{oil}+5}$
4	$Th_{oil}, F_v, {}^2T_t$	${}^1x_{7+}, {}^3x_1, {}^2\alpha-\beta, {}^1P_s$

注: Th_{oil} 为石油包裹体均一温度; T_t 为油包裹体的捕获温度; P_t 为 T_t 对应的捕获压力; $P_{Th_{oil}+5}$ 为 $T_t = Th_{oil} + 5$ °C 时的捕获压力; P_h 为 Th_{oil} 条件下的饱和压力; 1P_s 为计算的 α - β 组分饱和压力; ${}^1x_{7+}$ 为计算的 C_{7+} 摩尔含量(公式 4); ${}^2\alpha-\beta$ 表示 α - β 组分是根据本文公式(4)简化的 α - β 组分模拟方法获取; 3x_1 代表甲烷摩尔含量, 根据 Ping *et al.* (2011) 中公式(17)获取; 4P_h 表示饱和压力根据本文中公式(5)获取; ${}^5P_{Th_{oil}+5}$ 表示 $T_t = Th_{oil} + 5$ °C 的捕获压力, 根据本文公式(9)获取; 1T_t 代表捕获压力根据公式(14)获取; 2T_t 代表捕获压力根据获取的唯一 α - β 组分后再利用状态方程(EoS)计算获取。

束的石油包裹体捕获压力预测模型, 其唯一的变量就是甲烷摩尔含量(x_1); 方法 2 输入参数增加了 F_v , 从而利用公式(4)计算 C_{7+} 等组分摩尔含量曲线来获取 α - β 组分, 最终利用状态方程计算捕获压力; 方法 3 和方法 4 主要输入参数均为石油包裹体 Th_{oil} 和室温(20 °C)下 F_v 以及 T_t 等 3 个必须参数, 区别在于捕获压力计算方法不同; 方法 3 中 P_t 是根据本文中拟合的经验公式计算; 方法 4 中 P_t 则是根据状态方程计算获取。针对不同的输入参数, 可以选择不同的 P_t 计算方法。例如, 已知石油包裹体甲烷摩尔含量(x_1), 则根据方法 1 计算捕获压力最简单; 如果不仅要重构 P_t 还要获取石油包裹体详细组分, 则必须提供石油包裹体室温(20 °C)下 F_v , 则可根据方法 2 或者方法 4 计算 α - β 组分和 P_t ; 当然, 也可以用方法 3 根据经验公式直接计算 P_t 。

3.2 捕获压力精度分析

首先, 以前文已知组分的 160 组石油流体作为基础数据, 进行匹配饱和压力和改进气、液相摩尔体积计算, 然后计算 $Th_{oil} = 60$ °C、80 °C、100 °C 和 120 °C 时室温(20 °C)下 F_v 值以及 $\Delta T(T_t - Th_{oil})$ 分别为 10 °C、20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 时 P_t , 最终将以上计算的捕获条件(T_t, P_t)和 $F_v(Th_{oil}, F_v)$

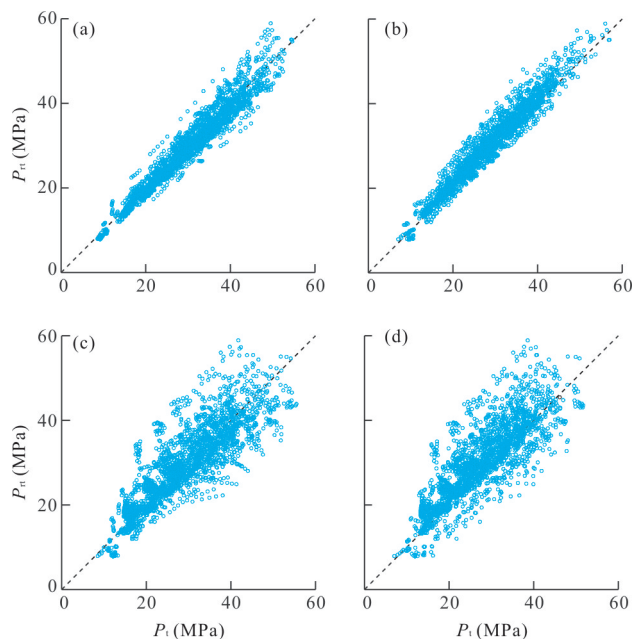


图 5 据表 2 中 4 种方法组合计算的捕获压力与参照捕获压力比较

Fig. 5 Comparison of referable trapping pressure (P_{ct}) with values calculated (P_{ct}) by the strategy 1-4 in table 2

a. 方法 1; b. 方法 2; c. 方法 3; d. 方法 4

表 3 不同捕获压力预测方法精度比较

Table 3 The prediction comparison for trapping pressure reconstruction using different strategies

模拟古压力方法	$\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T = 20\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T = 30\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T = 40\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	AAD (P_t)(%)
	AAD (P_t)(%)	AAD (P_t)(%)	AAD (P_t)(%)	AAD (P_t)(%)	AAD (P_t)(%)	
1	5.85	5.92	6.09	6.43	6.73	6.44
2	8.49	7.23	6.53	5.82	5.51	6.92
3	16.18	13.86	12.33	10.96	10.37	13.07
4	18.06	15.47	13.78	11.86	11.04	14.54

注: $\Delta T = T_t - Th_{oil}$; $AAD(P_t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{P_{ct} - P_n}{P_n} \right|$, 其中 P_{ct} 为计算的捕获压力, P_n 为本文中参照捕获压力, N 为数据个数, 单位为 %.

作为验证捕获压力预测精度的参照捕获条件 (T_t , P_{rt}) 和参照 F_v (F_{rv}), 经过匹配饱和和压力和体积校正后计算的已知组分石油流体的 P_{rt} 和 F_{rv} 最大限度地接近其真实值, 因此, 验证不同捕获压力预测方法时即可将数据对 (Th_{oil} , F_{rv}) 作为标准输入参数进行热动力学模拟, 进而根据设定的 T_t 计算其 P_t , 最终将计算结果与参考捕获条件 (T_t , P_{rt}) 作对比. 图 5 为表 2 中 4 种方法计算的捕获压力与参照捕获压力对比图, 由图可知, 方法 1 和方法 2 比方法 3 和方法 4 预测的捕获压力更接近参照捕获压力 (P_{rt}). 主要由于前者唯一约束参数——甲烷摩尔含量, 是来自于已知石油流体真实值, 而后者由于一方面增加了 F_v 输入, 另一反面甲烷摩尔含量是根据经验公式获取, 因而其捕获压力预测精度明显降低.

表 3 为不同 ΔT 值条件下利用表 2 中 4 种方法预测捕获压力的精度分布. 方法 1 预测捕获压力误差随着 ΔT 增大而轻微增大, 平均绝对偏差 AAD 为 6.44%; 相反, 方法 2、方法 3 和方法 4 预测捕获压力误差随着 ΔT 增大而明显变小, 平均绝对偏差 AAD 分别为 6.92%、13.07% 和 14.51%. 从总体预测精度看, 直接准确获取石油包裹体甲烷摩尔含量方法 (方法 1 和方法 2) 预测捕获压力精度最高, 而利用直接准确获取石油包裹体 F_v 间接获取甲烷摩尔含量方法 (方法 3 和方法 4) 精度最低. 可见, 即使能准确测定石油包裹体 F_v 值, 也不能保证其捕获压力预测精度, 除非可以准确获取包裹体甲烷摩尔含量. 另外, 从捕获压力预测难易性考虑, 方法 3 为最简单可行的捕获压力预测方法, 即只需测定 Th_{oil} 、 F_v 和 T_t ($\approx Th_{aqu}$), 进而根据经验公式获取 C_{7+} 和 C_1 组分摩尔含量和捕获压力. 本文重新拟合了原油中 C_1 摩尔含量与 C_{7+} 摩尔含量关系 (图 6):

$$x_1 = ax_{7+}^5 + bx_{7+}^4 + cx_{7+}^3 + dx_{7+}^2 + ex_{7+} + f, \quad (15)$$

其中拟合系数 $a \sim f$ 分别为:

$$a = -1.434 \times 10^{-7}; b = 4.065 \times 10^{-5}; c =$$

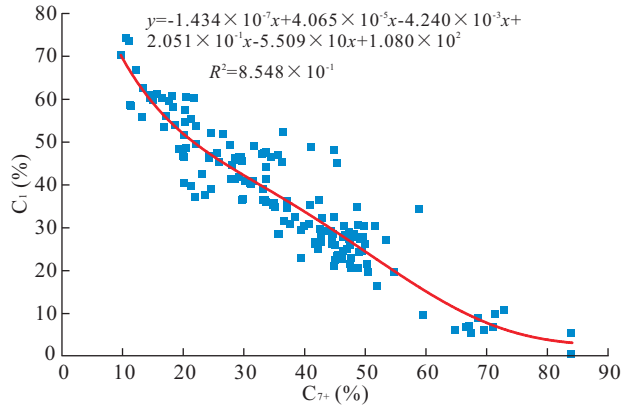


图 6 拟合的原油中 C_1 摩尔含量与 C_{7+} 组分摩尔含量关系 ($N=160$)

Fig. 6 Relationship between C_1 mole content and C_{7+} mole content in crude oils

$-4.240 \times 10^{-3}; d = 2.051 \times 10^{-1}; e = -5.509; f = 1.080 \times 10^2$.

与 Ping *et al.* (2011) 拟合的关系不一样的, 本文原油组分数据为匹配饱和和压力以后剔除部分匹配结果不理想的组分数据. 理论上, 剔除的组分可能是原油组分测试过程中误差较大的组分, 因此, 利用公式 (15) 来预测甲烷摩尔含量可能效果更好. 对公式 (15) 误差分析表明, 甲烷含量的预测平均绝对误差 AAD 为 17.19%, 摩尔含量平均绝对偏差为 4.43% ($|\text{预测的 } C_1 - \text{真实 } C_1|$). 此外, 公式 (15) 适用于预测 C_{7+} 摩尔含量位于 10%~85% 的范围内原油的甲烷含量. 最后, 如果综合捕获压力预测精度和难易性, 方法 1 无疑为最佳的捕获压力预测方法, 而未来重点应该更多关注如何简单、有效地获取单个石油包裹体甲烷摩尔含量.

4 结论

(1) 石油包裹体 Th_{oil} 和 F_v 是其 C_{7+} 组分摩尔含量的重要指示. 利用石油包裹体 C_{7+} 组分摩尔含量

与 Th_{oil} 和 F_v 之间的定量关系可以简化 α - β 组分模拟,一方面避免饱和和压力和气、液相摩尔体积预测精度对热动力学模拟结果产生影响,另外一面使得组分模拟不再依靠专业的模拟软件,从而更易应用。

(2) 石油流体甲烷摩尔含量与其饱和压力有很好的相关性。通过分别建立石油流体甲烷摩尔含量与其饱和压力和捕获压力 ($\Delta T = 5\text{ }^\circ\text{C}$) 的定量关系,获得了石油包裹体单相区等容线斜率的定量表达,从而建立了任意捕获温度下石油包裹体捕获压力获取的数学模型。该模型除需要测定的 Th_{oil} 和 Th_{aqu} 外,唯一的变量为甲烷摩尔含量。新的甲烷摩尔含量约束的捕获压力模型不再应用传统热动力学模拟古压力中需要输入参数 F_v ,从而剔除了 F_v 测试和计算过程所带来的误差。另外,新的捕获压力模型完全脱离了传统的石油包裹体热动力学模拟古压力方法中复杂的热动力学计算过程,使得利用简单的公式就可以获取石油包裹体捕获压力成为可能。

(3) 石油包裹体捕获压力误差评价结果表明,新模型捕获压力预测精度与石油包裹体甲烷摩尔含量获取是否准确密切相关。未来应该更多关注单个石油包裹体甲烷摩尔含量量化研究。

References

Ahmed, T., Cady, G., Story, A., 1985. A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fraction. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Nevada, 14266-MS. doi:10.2118/14266-MS

Aplin, A. C., Larter, S. R., Bigge, M. A., et al., 2000. Confocal Microscopy of Fluid Inclusions Reveals Fluid-Pressure Histories of Sediments and an Unexpected Origin of Gas Condensate. *Geology*, 28(11): 1047-1050. doi:10.1130/0091-7613(2000)28<1047

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

Bodnar, R., 1990. Petroleum Migration in the Miocene Monterey Formation, California, USA: Constraints from Fluid-Inclusion Studies. *Mineralogical Magazine*, 54(375): 295-304. doi:10.1180/minmag.1990.054.375.15

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

Burruss, R., 2003. Raman Microspectrometry of Fluid Inclusion. In: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. D., eds., *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, Canada.

Burruss, R. C., 1991. Practical Aspects of Fluorescence Microscopy of Petroleum Fluid Inclusions. In: Barker, C. E., Kopp, O. C., eds., *Luminescence Microscopy and Spectroscopy*. Society for Sedimentary Geology, Tulsa, 1-7. doi:10.2110/scn.91.25.0001

Caja, M. A., Permanyer, A., Kihle, J., et al., 2009. Fluorescence Quantification of Oil Fluid Inclusions and Oil Shows: Implications for Oil Migration (Armàcies Fm, South-Eastern Pyrenees, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 101(1): 16-16. doi:10.1016/j.gexplo.2008.11.053

Cao, J., Wang, X., Sun, P. A., et al., 2011. Grains Containing Oil Inclusions in Different Hydrocarbon Production and Show Types of Sandstone Reservoirs from the Central Junggar Basin, Northwest China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85(5): 1163-1172. doi:10.1111/j.1755-6724.2011.00248.x

Cavett, R., 1962. Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria. Proceeding of 27th Annual Meeting, API Division of Refining, Dallas, 42(3): 351-366.

Conliffe, J., Blamey, N. F., Feely, M., et al., 2010. Hydrocarbon Migration in the Porcupine Basin, Offshore Ireland: Evidence from Fluid Inclusion Studies. *Petroleum Geoscience*, 16(1): 67-76. doi:10.1144/1354-079309-007

Dereppe, J. M., Pironon, J., Moreaux, C., 1994. Characterization of the Composition of Fluid Inclusions in Minerals by ^1H NMR. *American Mineralogist*, 79(7-8): 712-718.

Eadington, P., Lisk, M., Krieger, F., 1996. Identify Oil Well Sites. *United States Patent Application*, 5: 543-616.

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., Roue, F., et al., 2011. Insights from Fluid Inclusions, Thermal and PVT Modeling for Paleoburial 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

Frezzotti, M. L., Tecce, F., Casagli, A., 2012. Raman Spectros-

- copy for Fluid Inclusion Analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 1 — 20. doi: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009
- 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 (Ser. D)*, 52 (1): 1 — 11. doi:10.1007/s11430-009-0004-4
- George, S. C., Krieger, F. W., Eadington, P. J., et al., 1997. Geochemical Comparison of Oil-Bearing Fluid Inclusions and Produced Oil from the Toro Sandstone, Papua New Guinea. *Organic Geochemistry*, 26 (3 — 4): 155 — 173. doi: 10.1016/S0146-6380(97)00004-1
- 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.
- Greenwood, P. F., George, S. C., Hall, K., 1998. Applications of Laser Micropyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, 29 (5 — 7): 1075 — 1089. doi: 10.1016/S0146-6380(98)00101-6
- 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
- Guilhaumou, N., Szydłowski, N., Pradier, B., 1990. Characterization of Hydrocarbon Fluid Inclusions by Infra-Red and Fluorescence Microspectrometry. *Mineralogical Magazine*, 54 (375): 311 — 324. doi: 10.1180/minmag.1990.054.375.17
- Hanor, J. S., 1980. Dissolved Methane in Sedimentary Brines: Potential Effect on the PVT Properties of Fluid Inclusions. *Economic Geology*, 75 (4): 603 — 609. doi: 10.2113/gsecongeo.75.4.603
- Hao, F., Zhang, Z., Zou, H., et al., 2011. Origin and Mechanism of the Formation of the Low-Oil-Saturation Moxizhuang Field, Junggar Basin, China: Implication for Petroleum Exploration in Basins Having Complex Histories. *AAPG Bulletin*, 95(6): 983 — 1008. doi: 10.1306/11191010114
- Hode, T., Zebühr, Y., Broman, C., 2006. Towards Biomarker Analysis of Hydrocarbons Trapped in Individual Fluid Inclusions: First Extraction by ErYAG Laser. *Planetary and Space Science*, 54 (15): 1575 — 1583. doi: 10.1016/j.pss.2006.02.008
- Horsfield, B., McLimans, R. K., 1984. Geothermometry and Geochemistry of Aqueous and Oil-Bearing Fluid Inclusions from Fateh Field, Dubai. *Organic Geochemistry*, 6: 733 — 740. doi:10.1016/0146-6380(84)90094-9
- 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
- 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
- Mark, D. F., Parnell, J., Kelley, S. P., et al., 2010. ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating of Oil Generation and Migration at Complex Continental Margins. *Geology*, 38(1): 75 — 78. doi: 10.1130/g30237.1
- 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., Johansen, I., 1999. Characterisation of Composition and PVT Properties of Petroleum Inclusions: Implications of Reservoir Filling and Compartmentalisation. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas. doi:10.2118/56519-MS
- Pan, C., Liu, D., 2009. Molecular Correlation of Free Oil, Adsorbed Oil and Inclusion Oil of Reservoir Rocks in the Tazhong Uplift of the Tarim Basin, China. *Organic Geochemistry*, 40 (3): 387 — 399. doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.11.005
- 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
- Peng, D., Robinson, D., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research Fundamentals*, 15(1): 59 — 64. doi:10.1021/i160057a011
- 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. Accumulation History of the Deeply Buried Condensate Reservoir in Minfeng Sag of the Northern Dongying Depression and Its Exploration Significance. *Acta Petrolei Sinica*, 33(6): 970 — 977 (in Chinese with English abstract).

- Ping, H. W., Chen, H. H., Thiéry, R., 2013. Improvement on Paleopressure Prediction Using Petroleum Inclusions Thermodynamic Modeling: Saturation Pressure Prediction and Volume Calibration. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(1): 143—155 (in Chinese with English abstract).
- Ping, H. W., Thiéry, R., Chen, H. H., 2011. Thermodynamic Modeling of Petroleum Inclusions: The Prediction of the Saturation Pressure of Crude Oils. *Geofluids*, 11(3): 328—340. doi: 10.1111/j.1468—8123.2011.00343.x
- 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(6): 1143—1150.
- Qiu, H. N., Wu, H. Y., Yun, J. B., et al., 2011. High-Precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Age of the Gas Emplacement into the Songliao Basin. *Geology*, 39(5): 451—454. doi: 10.1130/g31885.1
- Rao, D., Qin, J. Z., Zhang, Z. R., et al., 2010. Composition Analyses of Individual Hydrocarbon Inclusion. *Petroleum Geology & Experiment*, 32(1): 67—70 (in Chinese with English abstract).
- 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
- Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy, 12. Mineralogical Society of America, Washington, 646.
- Ryder, A., 2004. Assessing the Maturity of Crude Petroleum Oils Using Total Synchronous Fluorescence Scan Spectra. *Journal of Fluorescence*, 14(1): 99—104. doi: 1053—0509/03/0100—0099/0
- Stasiuk, L. D., Snowdon, L. R., 1997. Fluorescence Microspectrometry of Synthetic and Natural Hydrocarbon Fluid Inclusions: Crude Oil Chemistry, Density and Application to Petroleum Migration. *Applied Geochemistry*, 12(3): 229—241. doi: 10.1016/S0883—2927(96)00047—9
- Suchý, V., Dobes, P., Sýkorová, I., et al., 2010. Oil-Bearing Inclusions in Vein Quartz and Calcite and Bitumens in Veins: Testament to Multiple Phases of Hydrocarbon Migration in the Barrandian Basin (Lower Palaeozoic), Czech Republic. *Marine and Petroleum Geology*, 27(1): 285—297. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2009.08.017
- Teinturier, S., Pironon, J., Walgenwitz, F., 2002. Fluid Inclusions and PVTX Modelling: Examples from the Garn Formation in Well 6507/2-2, Haltenbanken, Mid-Norway. *Marine and Petroleum Geology*, 19(6): 755—765. doi: 10.1016/S0264—8172(02)00055—7
- 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
- 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
- Volk, H., Fuentes, D., Fuerbach, A., et al., 2010. First On-line Analysis of Petroleum from Single Inclusion Using Ultrafast Laser Ablation. *Organic Geochemistry*, 41(2): 74—77. doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.05.006
- Wang, F. Y., Shi, Y. L., Zeng, H. S., et al., 2006. To Identify Paleo-oil Reservoir and to Constrain Petroleum Charging Model Using the Abundance of Oil Inclusions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 25(1): 12—18 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. R., Zhang, M. Q., Xi, B. B., et al., 2011. On-line Analysis of Oil-Bearing Fluid Inclusions with Laser Ablation GC-MS. *Petroleum Geology & Experiment*, 33(4): 437—440 (in Chinese with English abstract).

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. 东营凹陷北带民丰洼陷深层凝析油藏成藏史及其勘探意义. *石油学报*, 33(6): 970—977.
- 平宏伟, 陈红汉, Thiéry, R., 2013. 石油包裹体热力学模拟古压力改进: 饱和和压力预测和体积校正. *地球科学——中国地质大学学报*, 38(1): 144—155.
- 饶丹, 秦建中, 张志荣, 等, 2010. 单体烃包裹体成分分析. *石油实验地质*, 32(1): 67—70.
- 王飞宇, 师玉雷, 曾花森, 等, 2006. 利用油包裹体丰度识别古油藏和限定成藏方式. *矿物岩石地球化学通报*, 25(1): 12—18.
- 张志荣, 张警渠, 席斌斌, 等, 2011. 含油包裹体在线激光剥蚀色谱—质谱分析. *石油实验地质*, 33(4): 437—440.