

文章编号:0253-9993(2013)05-0754-06

高成熟萨尔干页岩热模拟产气的地球化学特征

王庆涛^{1,2}, 卢 鸿¹, 高黎惠³, 熊 萍^{1,2}, 沈忱忱^{1,2}, 刘金钟¹, 彭平安¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国石油南方勘探开发有限责任公司, 广东 广州 510240)

摘 要:为进一步探讨我国高成熟页岩生气的潜力、化学组成和同位素地球化学特征,笔者对高成熟、富有机质的萨尔干页岩开展了金管生炷模拟实验。结果表明:甲烷是最主要组分,最大产率为142.1 mg/gTOC,这表明一定成熟度范围内,热成熟作用完全可以促进甲烷、乙烷等页岩气的生成,但更高的成熟度对页岩气贡献不大。无机气体CO₂和H₂S的产率整体小于烃类气体产率。烃类气体C₁~C₃稳定碳同位素随温度升高逐渐变重;CO₂碳同位素不断波动伴有变轻趋势。本文引入“增长倍率”概念,发现低碳数气态烃类相比高碳数烃类在生成阶段生成的更快,在裂解阶段裂解的更慢,这与小分子气态烃可以由大分子气态烃裂解补充,而大分子气态烃来源(C₆~C₁₄)不断裂解减少有关。

关键词:高成熟度;萨尔干页岩;页岩气;热成因气;地球化学特征;模拟实验

中图分类号:P618.13 **文献标志码:**A

Geochemical characterization of thermogenic gas during the simulation experiments of the mature Salgan Shale

WANG Qing-tao^{1,2}, LU Hong¹, GAO Li-hui³, XIONG Ping^{1,2}, SHEN Chen-chen^{1,2}, LIU Jin-zhong¹, PENG Ping-an¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Southern Petroleum Exploration and Development Co., China National Petroleum Co., Guangzhou 510240, China)

Abstract: In order to investigate the formation mechanism of shale gas in China, the simulation experiments of the high mature Salgan Shale with rich organic matter were conducted and found that methane with a maximum yield of 142.06 mg per gram organic matter is the dominated component among the gaseous products and the rapid accumulation of methane is in the temperature range of 408–504 °C. These indicate that under certain circumstances, thermal processes promote the methane production, while more severe ones do not contribute as much as they do to the yield of methane. The inorganic gases are mainly made up of CO₂, H₂S and so on, have a less yield than that of the organic gases. The stable carbon isotopes of methane, ethane and propane become enriched in ¹³C with increased temperature, while the δ¹³C values of CO₂ remain fluctuating and show a lighter trend. The increase ratios (the yield of a group hydrocarbons at a certain sampling temperature divided by that at the last sampling temperature) were brought in this study and suggested that the yield of low molecular weight hydrocarbons (LMWHCS) increases more rapidly during the generation stage and decreases more slowly during the cracking stage than high molecular weight hydrocarbons (HMWHCS). This phenomenon can be explained by the cracking of HMWHCS into LMWHCS and the decreasing sources for HMWHCS.

Key words: high mature; Salgan Shale; shale gas; thermogenic gas; geochemical characterization; simulation experiments

收稿日期:2013-01-10 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214706); 国家科技重大专项资助项目(2011ZX05008-002-33); 国家自然科学基金资助项目(41173053)

作者简介:王庆涛(1987—),男,山东日照人,博士研究生。Tel:020-85290191, E-mail: wangqingtao@gig.ac.cn. 通讯作者:卢 鸿(1971—),男,新疆吐鲁番人,博士生导师。Tel:020-85290191, E-mail: luhong@gig.ac.cn

页岩气是指富有机质泥、页岩段中具有商业性产出的天然气^[1]。页岩气开发在美国获得巨大成功^[2-4]后,在世界范围内也越来越受到重视^[5-6],中国也在相关领域开展基础研究和资源勘探评估工作。页岩气藏从成因上可分为生物气、热成因气或两者混合成因气^[7]。美国 Antrim 和 New Albany 页岩是生物气和热成因的混合气, Barnett, Ohio 和 Lewis 页岩属于酪根裂解和油裂解的混合热成因气^[7-8]。可采页岩气藏的3个必要有机地球化学条件^[8-9]是:① TOC 含量>2.0%的富有机质页岩;② 菌藻生源并且无陆源有机质贡献的II型干酪根,以确保其最大转化率;③ 成熟度上已进入“气窗”范畴($R_o > 1.3\%$)。如此高成熟背景下,作为烃源岩的页岩已处于生油高峰末期,页岩层自生自储的天然气主要来源于残余有机质的热裂解或者残余液态烃的热裂解^[1,4]。因此,针对页岩气生成机理和产气地球化学特征的热模拟实验研究,就不能选择低成熟的干酪根来开展实验研究。因为干酪根处理过程中已经抽提走了氯仿沥青“A”,并且酸解去除了碳酸盐等无机矿物,脱离了页岩的原

始有机、无机组成;只能选择经过生油高峰($R_o > 1.2\%$)、尚残留有一些有效碳的富有机质页岩原岩样品来开展实验研究。原岩包含了残余沥青(可溶有机质)、矿物等原始组分,在密闭体系下开展生烃模拟实验,对加深我国页岩气生成机理的认识具有重要意义。

本文选择塔里木盆地西部柯坪地区奥陶系高成熟($R_o = 1.36\%$)的富有机质(TOC 含量为 2.27%)萨尔干页岩(满足页岩气的上述3项要求),进行高温模拟实验,重点关注了产物中气态烃类的组成和同位素特征。

1 样品与实验

1.1 样品概况

实验样品选自塔里木盆地柯坪地区大湾沟剖面中、上奥陶系萨尔干页岩,样品基础地球化学数据见表1。萨尔干页岩已过生油窗期($R_o = 1.36\%$),但残余总有机质仍有2%左右,因而被用来研究残余有机质热裂解成气态烃这一问题。

表1 萨尔干页岩基础地球化学数据
Table 1 Geochemical data of Salgan Shale

$\delta^{13}C/\%$	年代	$R_o/\%$	TOC 含量/%	游离烃 $S_1/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	热解烃 $S_2/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	氧化裂解烃 $S_3/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	氢指数 HI/ ($mg \cdot g^{-1}$)	氧指数 OI/ ($mg \cdot g^{-1}$)
-30.5	O ₁₋₂	1.36	2.27	0.57	2.6	0.18	115	7

1.2 模拟实验

用稀盐酸处理萨尔干原岩,有机质简单富集后,再将合适质量的原岩(30~140 mg)在氩气保护下封入金管(40 mm×4 mm i. d.),金管分别放置于12个高压釜中,置于同一热解炉内,通过高压泵对高压釜充水,确保各釜体的压力均维持在50 MPa。分别采用2 °C/h和20 °C/h升温程序进行快慢速升温,在以下设定的温度点336,360,384,408,432,456,480,504,528,552,576,600 °C取出相应的釜体。降温后,取出相应金管,以备分析。

1.3 仪器分析

利用一套收集气体装置释放金管中生成的气态烃组分,真空密闭条件下无机和有机气体通过HP6890气相色谱仪检测^[10]。气态烃碳同位素分析使用VG公司Isochrom II型气相色谱/碳同位素比值质谱仪。采用Poraplot Q型毛细管柱(30 m×0.32 mm)。详细测试过程可参阅文献[11-12]。

2 结果与讨论

不同裂解温度下的有机烃类气体和无机气体产率测试结果如图1所示。每个气体组分的产率在慢速升温(2 °C/h)下均高于快速升温(20 °C/h)的产率,这体现了油气生成过程中的温度-时间补偿原理^[13]。同样温度下,更长时间将有助于热解反应进行的更充分,能积累更多的气体产物。对于烃类气体C₁~C₅来说,甲烷产率随着裂解温度升高不断增加,除甲烷外的其他烃类气体产率在低温段随裂解温度升高不断增加,高温段随温度升高不断减少;同时气体产率峰值对应的温度点随气体组分分子量变大相应减小,说明大分子烃类优先生成。无机气体中CO₂和H₂产率在实验过程中一直增大,而H₂S产率在低温段增大,高温段不断波动大致持平。

2.1 有机烃类气体与无机气体产率变化特征

2.1.1 有机烃类气体

以往研究通常把C₂~C₅看作同一组组分^[14-19],笔者将针对每一组分气体加以讨论。

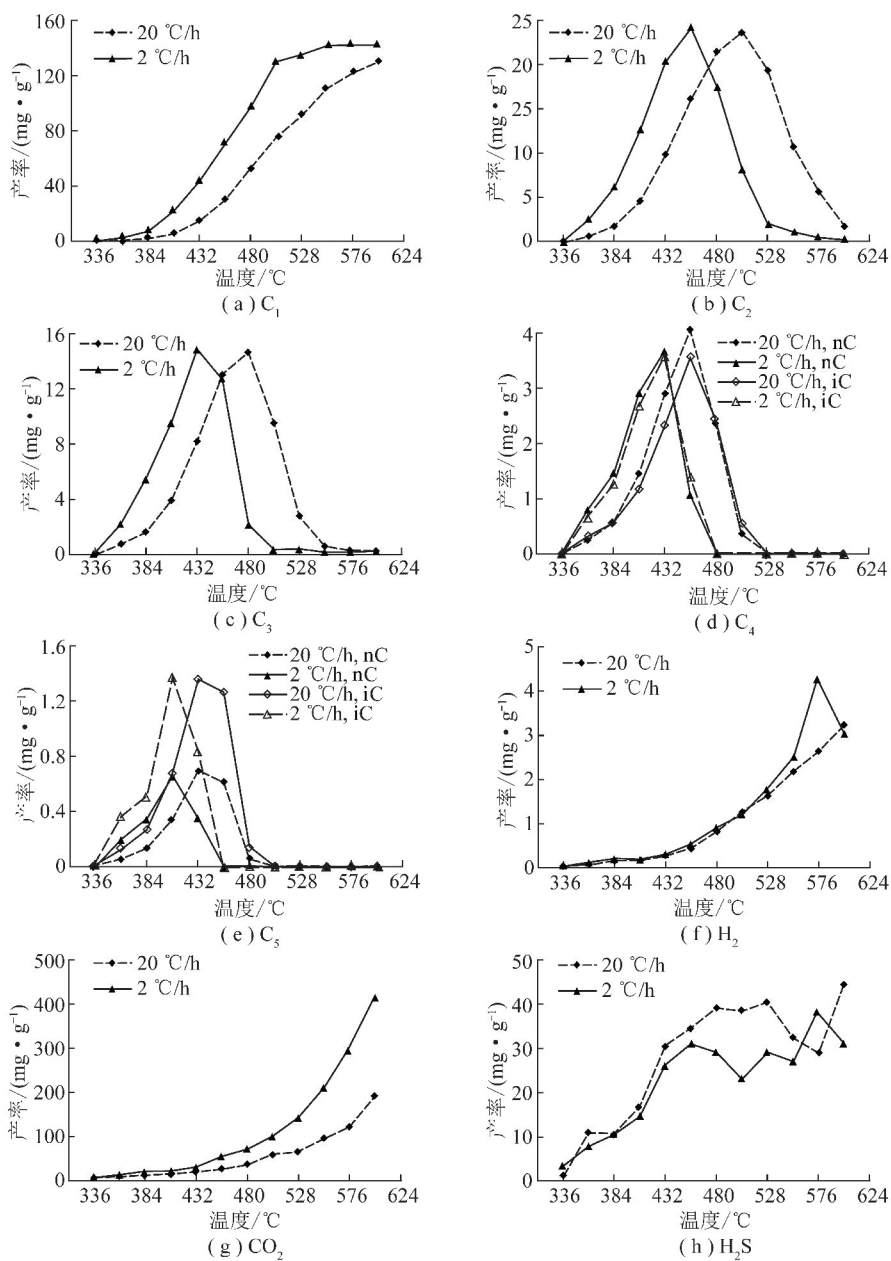


图1 模拟实验中有有机气体和无机气体的产率随温度的变化

Fig. 1 Yields of organic(C_1 ~ C_5) and inorganic(H_2 , CO_2 , and H_2S) gases with temperature in the simulation experiments

(1) [$i-C_4$, $n-C_4$, $i-C_5$, $n-C_5$]: 正异构丁烷和正异构戊烷气体演化特征类似(图1(d), (e)), 约在336 °C开始大量生成。正异构戊烷产率峰值在408 ~ 432 °C段, 其产率到达峰值后迅速减小, 正异构戊烷在504 °C后消失, 正异构丁烷在552 °C后消失。正异构戊烷产率峰值温度低于正异构丁烷峰值温度, 但正异构戊烷峰值明显低于正异构丁烷产率峰值。

(2) [C_2 , C_3]: 乙烷和丙烷气体演化曲线同样类似(图1(b), 1(c)), 大约在336 °C开始大量生成, 丙烷产率峰值在432 ~ 504 °C段, 乙烷产率峰值在456 ~ 528 °C; 之后, 丙烷和乙烷气体产率迅速下降, 丙烷在550 °C时完全消失, 乙烷在600 °C时产率接近

0。同样, 丙烷产率峰值温度低于乙烷峰值温度, C_2 ~ C_5 峰值产率温度关系表明了烃类气体生成活化能的变化特征: $E(i-C_5, n-C_5) < E(i-C_4, n-C_4) < E(C_3) < E(C_2)$ 。这一规律与传统油气生成理论中干酪根优先生成高碳数烃类(液态和气态)一致^[20]。

(3) [C_1]: 甲烷气体产率在整个热解过程中持续增加(图1(a)), 慢速升温速率下, 550 °C甲烷产率即到达最大值, 更高温度甲烷产率保持不变。相比其他烃类气体, 甲烷是裂解产物中气态烃中最主要的组成成分, 是其他气态烃类产率的6 ~ 100倍。甲烷的主要累计期对应温度为408 ~ 504 °C, 在该温度段内, C_2 ~ C_5 烃类产率(图1(b) ~ (e))增加到最大值后迅

速减少,同时也是甲烷产率增长最快的阶段,这一现象表明 $C_2 \sim C_5$ 的再次裂解对甲烷积累有重大贡献,与前人研究结果一致^[14,21]。

2.1.2 无机气体

(1)[H_2, CO_2]:开放体系下,氢气产率先增大后减小^[21-22],有峰值出现;在本文密闭体系下,氢气产率整体呈指数增长趋势(图1(f))。氢气产率较小,最大值才4 mg/g TOC左右。样品已经过稀盐酸处理,因而测试结果中的二氧化碳为有机成因,与下文稳定碳同位素数值相吻合。与前人研究结果类似^[22], CO_2 产率随裂解温度增大持续增长,并在504℃取得最大值(图1(g))。与其他无机气态产物比较, CO_2 是气体产物中的最主要成分,而低熟条件下 CO_2 主要来源于有机酸和醚键的脱羧作用^[21],说明高成熟条件下更多的 CO_2 可能来自更强烈的C—C键断裂。

(2)[H_2S]:硫化氢气体产率在336~456℃持续增加,之后随裂解温度升高硫化氢产率有波动,大致持平在40 mg/g TOC附近(图1(h))。在无机气体中, H_2S 量是仅次于 CO_2 的量,与萨尔干页岩中丰富的单质硫、黄铁矿相吻合。 H_2S 含量相对较高,也可能与岩石矿物基质条件下的热化学硫酸盐还原反应^[12,23]有关;大量 H_2S 还可参与到与气体的二次反应^[11-12],对高成熟演化页岩气的化学和稳定碳同位素组成产生影响。硫化氢气体产率高温段的波动可能说明产生硫化氢反应机制有所变动,这可能是由于硫源发生变化,也可能是氢的供给发生变化所致。

2.2 烃类气体和二氧化碳的碳同位素特征

由表2可知,烃类气体随着裂解温度升高碳同位素逐渐变重,无机 CO_2 气体碳同位素上下波动,总体有变轻趋势。

表2 烃类气体和二氧化碳碳同位素数据
Table 2 The carbon isotopes for C_1-C_3 and CO_2

T/°C	20 °C/h				2 °C/h			
	$\delta^{13}C_1/‰$	$\delta^{13}C_2/‰$	$\delta^{13}C_3/‰$	$\delta^{13}CO_2/‰$	$\delta^{13}C_1/‰$	$\delta^{13}C_2/‰$	$\delta^{13}C_3/‰$	$\delta^{13}CO_2/‰$
336	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
360	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-42.2	-35.2	-32.5	-28.4
384	-42.1	-34.7	-32.1	-27.4	-42.3	-34.3	-31.8	-27.7
408	-42.1	-34.5	-32.1	-29.2	-41.1	-33.4	-31.8	-28.7
432	-41.1	-33.4	-32.0	-28.7	-38.3	-31.1	-29.1	-29.4
456	-39.4	-32.2	-30.9	-29.1	-36.5	-28.6	-24.3	-29.2
480	-36.3	-30.0	-26.9	-28.5	-35.0	-22.5	-14.8	-30.0
504	-35.3	-28.1	-21.3	-29.1	-34.8	-15.9	-19.1	-29.1
528	-34.3	-24.0	-12.1	-29.1	-30.6	-15.0	n. d.	-29.7
552	-32.8	-17.9	-15.6	-28.9	-29.6	n. d.	n. d.	-30.6
576	-32.4	-14.9	n. d.	-29.9	-28.2	n. d.	n. d.	-31.7
600	-30.9	-17.0	n. d.	-29.5	-26.8	n. d.	n. d.	-31.4

注:n. d. 表示含量低,未检测到。

由表2可以看出:

(1)甲烷碳同位素随着裂解反应的进行逐渐变重,在600℃甲烷碳同位素接近-26‰,不同于其他密闭系统下干酪根和油裂解中甲烷碳同位素在低温段先变轻后变重的趋势^[24-25]。这可能与样品高成熟有关,干酪根和油一般为富氢组分,先生成液态烃,液态烃再裂解出甲烷;本文中样品已过生油窗末期,低温段甲烷更多直接来自于残余有机质的裂解(因为此时还没有达到 $C_2 \sim C_5$ 发生裂解的温度)。

(2)乙烷碳同位素随着裂解反应的进行逐渐变重,在500℃以后碳同位素有轻微反转(变轻),整个实验过程乙烷碳同位素在-35‰~-14‰之间变化。

(3)丙烷碳同位素变化规律与乙烷变化规律类似,稍有不同的是480℃以后碳同位素就开始有轻微反转,丙烷波动范围为-32.5‰~-12.0‰。乙烷和丙烷碳同位素持续变重往往被认为与它们自身高温段发生裂解有关^[23-25]。

非烃气体 CO_2 碳同位素由-27.4‰波动减小至-31.5‰。萨尔干页岩干酪根初始碳同位素为-30.6‰。 CO_2 碳同位素实验初始阶段较重,随着 CO_2 产率增大碳同位素逐步恢复到初始碳同位素附近。与气体产量有关的碳同位素变化往往可以用混合效应来解释^[24],即最初产生的少量 CO_2 碳同位素稍重,随着反应进行,大量碳同位素较轻的 CO_2 生成

后,与之前 CO_2 混合,导致碳同位素波动并变轻。

2.3 烃类气体增长倍率和烃类气体组成变化

模拟实验中烃类气体产率受多个因素制约,包括烃类产物的自身热稳定性和干酪根裂解机制等。因此,不同种烃类气体增长速率的比较是大概的。此处,笔者定义一个“增长倍率”的概念来描述某一种特定烃产率增长快慢的程度,裂解温度为 T 时 C_i ($i=1,2,3,4,5$, C_1 表示甲烷, C_2 表示乙烷,以此类推) 的增长速率等于 T 温度该烃产率除以该烃上个温度点的产率。增长倍率大于 1,代表该种烃产率在该温度时处于增长阶段,增长倍率越大,增长越快;增长倍率小于 1,代表该种烃产率在该温度时处于减小阶段,增长倍率越小,减少趋势越快。鉴于 $C_3 \sim C_5$ 产率只是出现于整个实验过程中的部分温度段,其他温度段的增长倍率就定义为 0。

图 2 为 $2\text{ }^\circ\text{C/h}$ 下的增长倍率与裂解温度的关系。为了更清晰地给出增长倍率的变化趋势, $375\text{ }^\circ\text{C}$ 后的增长倍率变化被放大后放于图 2 右上角。 $375\text{ }^\circ\text{C}$ 前,增长倍率的顺序为戊烷>丁烷>丙烷>乙烷>甲烷; $375\text{ }^\circ\text{C}$ 后,增长倍率总体趋势为甲烷>乙烷>丙烷>丁烷>戊烷,但局部温度段不同烃类增长倍率有交叉。丁烷增长倍率在 $408\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个峰值,这表明在很短温度范围内有较多戊烷产生,随着温度升高又很快裂解。丙烷增长倍率在 $528\text{ }^\circ\text{C}$ 后出现轻微增大,这并不意味着丙烷产率增大,只是丙烷的裂解程度在该温度段内有轻微放缓趋势。

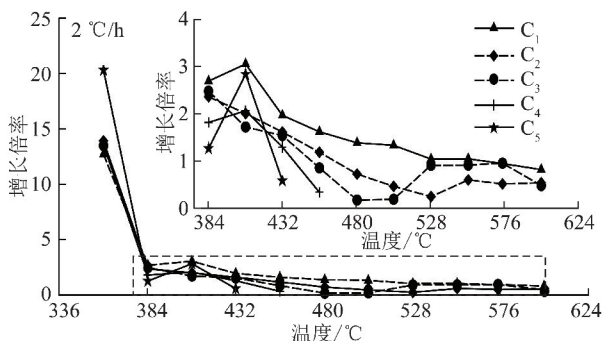


图 2 $C_1 \sim C_5$ 增长倍率与温度的关系

Fig. 2 The evolution of the increase ratios for $C_1 \sim C_5$ hydrocarbons

总体来看, $C_1 \sim C_5$ 烃类增长倍率变化趋势是:低碳数气态烃相比高碳数烃类在生成阶段生成的更快,在裂解阶段裂解的更慢,这可能与低碳数烃类可来源于高碳数烃类裂解,反应过程中可以得到持续补充,而高碳数烃类没有更多来源有关,相反通常被认为是高分子气态烃的来源 $C_6 \sim C_{14}$ ^[14] 还在不断耗尽中。

3 结 论

(1) 气态烃中,甲烷是最主要组分,甲烷最大产率可以达到 142.06 mg/g TOC ,是 $C_2 \sim C_5$ 烃类的 6 ~ 100 倍,因此富残余有机质的高成熟下古生界页岩,尽管成熟度很高,但是对页岩气和天然气的生气贡献不容忽视,其热成因页岩气资源相当可观。

(2) 从甲烷产率和干燥系数变化趋势来看,甲烷的快速积累期对应的温度段为 $408 \sim 504\text{ }^\circ\text{C}$,说明页岩气的继续生成在成熟度达到一定数值后即可,再高贡献不大。无机气体中 CO_2 为主要产物, H_2S 产率仅次于 CO_2 。烃类气体 $C_1 \sim C_3$ 碳同位素随着裂解温度升高持续增大,呈正序分布特征; CO_2 碳同位素随着裂解温度不断波动并有变轻的趋势,该趋势可能与不同碳同位素的 CO_2 混合有关。

(3) 相同温度下,小分子气态烃增长倍率更大,大分子气态烃增长倍率更小;低碳数气态烃类相比高碳数烃类在生成阶段生成的更快,在裂解阶段裂解的更慢。这说明小分子气态烃产率可以由大分子气态烃裂解来补充,大分子气态烃却没有更多来源。

参考文献:

- [1] 王飞宇,贺志勇,孟晓辉,等. 页岩气赋存形式和初始原地气量(OGIP)预测技术[J]. 天然气地球科学,2011,22(3):501-510. Wang Feiyu, He Zhiyong, Meng Xiaohui, et al. Occurrence of shale gas and prediction of original gas in place(OGIP)[J]. Natural Gas Geoscience,2011,22(3):501-510.
- [2] Martini A M, Walter L M, Ku T C W, et al. Microbial production and modification of gases in sedimentary basins; a geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan Basin[J]. AAPG Bulletin,2003,87(8):1355-1375.
- [3] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas; gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin,2005,89(2):155-175.
- [4] Bowker K A. Barnett shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. AAPG Bulletin,2007,91(4):523-533.
- [5] Uffmann A K, Littke R, Rippen D. Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian Black Shales at the Northern Margin of the Variscan Mountain Belt(Germany and Belgium)[J]. International Journal of Coal Geology,2012,103:92-108.
- [6] Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. Geological controls on matrix permeability of Devonian Gas Shales in the Horn River and Liard basins, northeastern British Columbia, Canada[J]. International Journal of Coal Geology,2012,103:120-131.
- [7] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin,2002,86(11):1921-1938.
- [8] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as

- one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475-499.
- [9] Zumberge J, Ferworn K, Brown S. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 31(1): 43-52.
- [10] Pan C, Geng A, Zhong N, et al. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals. 1. Gas components [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 22(1): 416-427.
- [11] 陈腾水, 何琴, 卢鸿, 等. 饱和烃与硫酸钙和元素硫的热模拟实验对比研究: H_2S 成因探讨 [J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 2009, 39(12): 1550-1558.
- Chen Tengshui, He Qin, Lu Hong, et al. Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfur: implications on origin of H_2S [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2009, 39(12): 1550-1558.
- [12] Lu H, Greenwood P, Chen T, et al. The role of metal sulfates in thermochemical sulfate reduction (TSR) of hydrocarbons: Insight from the yields and stable carbon isotopes of gas products [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(6): 700-706.
- [13] Waples D W. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration [J]. *AAPG Bulletin*, 1980, 64: 916-926.
- [14] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19: 173-189.
- [15] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 649-661.
- [16] Saxby J, Riley K. Petroleum generation by laboratory-scale pyrolysis over six years simulating conditions in a subsiding basin [J]. *Nature*, 1984, 308: 177-175.
- [17] Ungerer P, Behar F, Villalba M, et al. Kinetic modelling of oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13: 857-868.
- [18] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3): 191-204.
- [19] Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 321-339.
- [20] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence* (2nd ed) [M]. Berlin and New York: Springer-Verlag, 1984.
- [21] Huss E B, Burnham A K. Gas evolution during pyrolysis of various Colorado oil shales [J]. *Fuel*, 1982, 61(12): 1188-1196.
- [22] Barth T, Nielsen S B. Estimating kinetic parameters for generation of petroleum and single compounds from hydrous pyrolysis of source rocks [J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7: 100-110.
- [23] Zhang T, Ellis G S, Walters C C, et al. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(3): 308-328.
- [24] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [25] Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, et al. Gas sources of the YN2 gas pool in the Tarim Basin-Evidence from gas generation and methane carbon isotope fractionation kinetics of source rocks and crude oils [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2007, 24(1): 29-41.