

文章编号:1000-0550(2018)05-1040-09

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2018.080

压力对有机质生烃演化作用的研究进展

何春民^{1,2}, 李腾飞¹

1.中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广州 510640

2.中国科学院大学,北京 100049

摘要 在研究压力对有机质热演化作用的影响过程中,模拟实验主要采用金管热解的方法,所得结果大多没有发现压力对有机质演化存在明显影响。而采用定体积高压反应釜含水热解实验通常得出压力抑制有机质成熟度的结论。超压盆地的研究结果认为,采用定体积高压反应釜含水热解实验比较接近实际地质条件,但考虑静岩压力的 WYMN-3 型温—压生烃模拟仪(兰州油气资源研究中心)或地层孔隙热压生排烃模拟实验仪(无锡石油地质研究所)更具优势。实验与理论相结合的分析认为,高压通过增大 PV 来增大反应活化能(E_a),通过减小熵变(ΔS)来减小小反应频率因子(A)。现阶段研究超压盆地比较适用的是 PreRoTM模型和 $T-P-R_0$ 模型,但两者都只考虑了超压而非孔隙流体压力。因此需要进一步对含流体压力的动力学模型进行研究。另外,目前学界采用的研究方法并不统一,这掣肘了同类实验间的对比,需要一套标准实验体系进行系统性研究。此外,高过成熟度页岩气的勘探与开发为研究压力对高过成熟有机质生气作用的影响提供了宝贵地质资料,但亟需解决海相页岩成熟度的精确测定问题。

关键词 流体压力;有机质热演化;热模拟实验;动力学模型

第一作者简介 何春民,男,1992年出生,硕士研究生,有机地球化学,E-mail: hechmin@mail2.sysu.edu.cn

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A

0 引言

在地质条件下,有机质生烃演化处于水浸润的高水压环境,并且产生的油气总体积比初始干酪根大得多,根据 Le Chatelier 原理,有机质生烃演化应该受到地层压力的影响。但基于 Arrhenius 方程的经典油气生成理论^[1]并没有考虑超压或地层压力的影响,因为物理化学仅仅将压力作为包含固相与液相反应的次级控制因素^[2]。传统理论模型中压力作用的缺乏使得不同的学者对压力与有机质成熟演化关系的看法存在明显分歧:一部分学者认为压力没有或只有很微弱的影响^[3-5];另外一部分学者认为压力会抑制有机质成熟与生烃演化^[6-7];还有少数学者认为压力会促进烃类气体的生成^[8]。

在超压盆地油气勘探中,先后在北海盆地^[9-10], Utah 盆地^[11], Lombard 盆地^[12], Mahakam 三角洲^[13], 莺歌海盆地^[14], 刚果盆地^[15]等沉积盆地中发现了超压抑制有机质的热演化现象。但在另一些盆地中并未发现超压对镜质体反射率产生可识别的影响,如琼东南盆地^[14], 绿河盆地^[16]和澳大利亚西北陆架

区^[17]。通过对不同压力系统有机质热演化的综合对比分析,郝芳^[18-19]与 Hao *et al.*^[20]总结出超压抑制有机质演化的4个层次:1)超压抑制了有机质热演化的各个方面,包括不同干酪根组分的热降解(生烃作用)和烃类的热演化;2)超压仅抑制了烃类的热演化和富氢干酪根组分的热降解,而对贫氢干酪根组分的热演化不产生重要影响,因此镜质体反射率未受到抑制;3)超压抑制了烃类的热裂解,而对干酪根的热降解未产生明显影响;4)超压对有机质热演化的各个方面均未产生可识别的影响。这一观点应当是对超压与有机质热演化关系的系统认识与总结。

近年来,深层油气勘探取得了重大进展^[21],揭示了一些新的地质信息。如在塔里木盆地阿克库勒凸起东的 TS1 井超过 8 000 m 钻遇的优质白云岩储层中仍见到了液态烃显示;在塔河平均井深为 7 200 m 的储层中,探明+控制石油地质储量为 $1\ 560.8 \times 10^4$ t^[22]。压力对有机质的演化影响的重要性重新引起关注^[6,23]。本文将侧重于从热模拟条件、作用机理、理论模型三个方面对压力与有机质生烃演化的关系进行总结与讨论,为进一步开展相关研究提供指导。

1 基于热模拟实验的主要认识

研究压力与有机质生烃演化关系最常用的热模拟实验方法是采用变体积限制性热解方法,如金管^[24]、高温高压紫铜管^[25]等;也有人采用经典含水热解^[3]或定体积高水压反应釜装置^[6];还有人采用 WYMN-3 型温—压生烃模拟仪^[26]或地层孔隙热压生排烃模拟实验仪^[27-31]。金管实验通常采用流体作为压力介质,使得压力将金管压平。在无水体系中, Landais *et al.*^[7]认为增压流体并未与金管中的有机质接触,因此一开始模拟的是静岩压力或垂向压力。根据流体压力的定义,只有当金管中充注气体或水时^[32],以及热解产物释放后才算得上模拟的流体压力。尽管无水条件下通常会在金管中充入 1 bar 惰性气体,但在外界压力为几十兆帕的情况下,最初充入的惰性气体占据体积太小,可以认为外界压力主要由样品承受。热成熟过程中由于流体的生成以及受热膨胀,再加上金的强延展性,使得模拟的静岩压力持续减小直至为零,而流体压力则迅速增大至外界围压,之后开始等压膨胀^[33](图 1a)。高温高压紫铜管实验与金管实验类似,只不过压力介质采用叶腊石,这样可以加压到 GPa 级^[25]。还有学者采用铂金胶囊在 NaCl 作压力介质条件下进行模拟实验^[34]。经典含水热解实验通常在定体积反应釜中加入样品质量 2~3 倍的水,然后用惰性气体充注多余空间,在密闭条件下进行热模拟(图 1b)。该方法依靠水以及反应产物在定体积下受热膨胀产生压力,但内部压力不受控制,也无法获得较高的压力^[3]。定体积高水压反应釜依靠内部水和水蒸气受热增压或外部液压泵增压,模拟的是流体压力。反应过程中,整个反应装置的体积保持不变,避免了因为反应体系体积增加引起的流体压力变化^[6](图 1c)。相对于金管实验不加水

或只能加入少量水,定体积高水压反应釜能够模拟的水/岩比范围要大得多。Wu *et al.*^[26]曾采用一种 WYMN-3 型温—压生烃模拟仪(图 1d),该装置能够同时施加静岩压力以及流体压力,同步升温与升压过程,还可以通过控制阀门压力模拟开放体系,半封闭及封闭体系。中国石化无锡石油地质研究所自行研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪原理与 WYMN-3 型温—压生烃模拟仪相似^[27-31]。通过比较不同的模拟实验方法,最后一种能较好的模拟实际地质条件。

综合相关文献数据,采用金管的大多数模拟实验,没有发现压力对生烃有明显影响,少数发现高压会增加甲烷产量。如下是一些代表性实验结果。Monthioux *et al.*^[4]采用金管在 250 °C ~ 550 °C、50 ~ 400 MPa 条件下热解 III 型腐植煤,没有发现水的存在或压力对煤的成熟演化有任何影响。Monthioux *et al.*^[5]采用金管在 250 °C ~ 400 °C, 50 和 100 MPa 条件下热解 Mahakam 三角洲褐煤得到了相似的结论:没有发现水和压力对抽提烃类存在影响。Michels *et al.*^[3]采用金管在 260 °C ~ 400 °C、压力最高达 130 MPa 的压力条件下无水热解 Woodford 页岩干酪根,只观察到压力对气体产物、液态烃、沥青以及极性化合物有很小的影响。Freund *et al.*^[35]采用金管在 250 °C ~ 365 °C, 压力最高达 172 MPa 的含水条件下热解 Motery, Green River 和 Bakken 页岩,发现抽提物组成、生物标志化合物成熟度指标和 Rock-Eval S_2 值只有很小的变化。Knauss *et al.*^[36]采用金管在 200 °C ~ 300 °C, 30 ~ 60 MPa 的含水条件下热解 New Albany 和 Phosphoria 页岩,仅观察到压力对产物产率很小的影响。Shuai *et al.*^[37]采用金管在 250 °C ~ 600 °C, 30 MPa 和 65 MPa 的无水条件下热解两个煤样(0.56%和0.66% R_o),发现温度低于 400 °C 时压力增大会减小甲烷产量,而在更高温度下压力增加,甲烷产量也

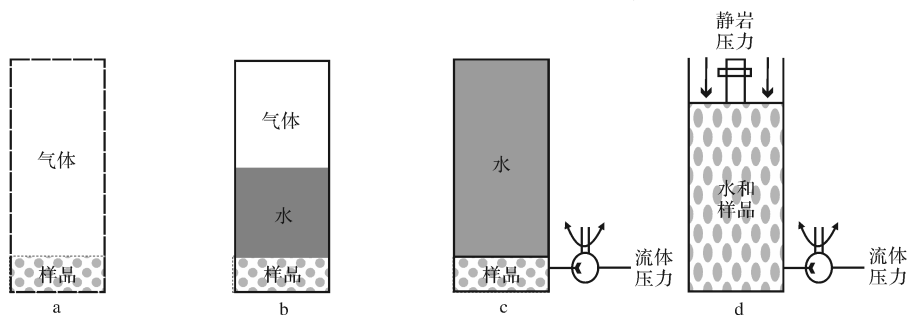


图 1 几种含压力的热解模拟方式原理图

a. 变体积限制性热解方法; b. 经典含水解热法; c. 定体积高水压热解法; d. 地层孔隙热压生排烃模拟法

Fig.1 Experimental configurations available for pyrolysis experiments with pressure

增加。Tao *et al.*^[8]采用金管在 380 °C 条件下无水热解两个褐煤样品(0.54%和 0.42% R_o),发现压力从 50 MPa 增加到 250 MPa,气态烃产量有所增加。

然而,也有文献报道:在高压下有机质热演化受到抑制。Price *et al.*^[38]将下二叠统 Phosphoria 页岩(II_s型)在 287 °C 和 350 °C,采用氩气作为压力介质(压力最高达 107 MPa)在不锈钢高压釜中进行含水热解,发现烃类的生成和热解受到抑制。Landais *et al.*^[7]在 365 °C、30~130 MPa 的条件下,采用过量水(水:岩 ≥ 2)于不锈钢高压反应釜中热解来自巴黎盆地的 Woodford 页岩以及 Mahakam 三角洲的烃源岩,发现可抽提沥青减少。Carr *et al.*^[6]采用定体积高压反应釜,对 Kimmeridge 烃源岩在温度 310 °C ~ 350 °C、最高压力达 50 MPa 条件下进行无水和含水热解,发现沥青产量和气体产量受到抑制,且对生气作用抑制更明显。Uguna *et al.*^[24,39-41]采用相同的实验装置^[6],在 350 °C ~ 420 °C 与 0.6~90 MPa 条件下含水热解煤, Kimmeridge 烃源岩(II型)以及 Monterey 页岩(II_s型),发现低水压(17.5 MPa)热解相对于无水热解会促进烃类生成;高水压(50 MPa 及以上)热解会抑制沥青质与烃类气体的生成,抑制液态烃的生成与运移,且抑制作用程度为“液态烃>气态烃>沥青质”。Uguna *et al.*^[23]在 350 °C、2~90 MPa 条件下采用定体积高压反应釜分别进行有水和无水热解北海原油(35°API)和正十六烷实验 24 h,发现相对于无水条件热解(2 MPa),含水条件下原油和正十六烷的裂解受到抑制,且水压越大,抑制作用越强。Wu *et al.*^[26]采用 WYMN-3 型高温高压模拟装置在 480 °C,水压 5~120 MPa,静岩压力 12.5~200 MPa 条件下热解 I 型湖相干酪根 48 h,发现在半封闭条件下,水压增大在促进石油生成的同时会抑制其裂解,而静岩压力在 12.5~62.5 MPa 时促进原油裂解,在 62.5~200 MPa 时抑制石油和气态烃的生成。吴远东等^[42]采用 WYMN-3 型高温高压模拟装置对比了半开放体系下温度在 350 °C ~ 520 °C 时恒定流体压力为 50 MPa 和流体压力随温度同步上升的条件下炭质泥岩(III型)的模拟热解实验结果,发现流体压力的增加会促进沥青/液态烃的生成,同时抑制沥青/液态烃向气态烃的转化。郑伦举等^[27-29]、马中良等^[30]、付小东等^[31]采用地层孔隙热压生排烃模拟实验仪对 I 型、II 型和 III 型干酪根进行高流体压力和经典含水低水压热解模拟实验,也发现高流体压力有利于液态油的形成,不利于液态油向气态烃的转化。

有关压力对镜质组反射率(VR_o)的作用,也存在三种不同的结果。Chandra^[43]发现在 325 °C 和 350 °C 及 131~608 MPa 实验条件下热解得到的镜质组反射率高于大气压条件下的镜质组反射率。Hryckowian *et al.*^[44]采用金管在 500 °C ~ 800 °C、13.8~138 MPa 条件下热解无烟煤,结果显示 VR_o 随着压力增大而增加。Hill *et al.*^[45]采用金管在 300 °C 和 340 °C,压力最高达 200 MPa 的条件下无水热解 Argonne 烟煤,发现压力增加到 60 MPa 时, VR_o 随着压力增加而增大,从 60 MPa 增大到 200 MPa 时 VR_o 随着压力增大而降低。Huang^[46]采用金管在 300 °C,以氩气为压力介质条件下在 10 MPa、50 MPa 和 200 MPa 条件下含水热解煤样,没有发现压力对 VR_o 有显著影响。Le Bayon *et al.*^[34]采用以 NaCl 为压力介质采用铂金胶囊在 400 °C、压力最高达 2 000 MPa 条件下无水热解沼泽柏木糖醇(镜质组前体),持续时间为 0 s ~ 25 d。结果显示:在 400 °C 温度下, VR_o 增加速率都随时间增加而降低,但是当 $VR_o < 1.44\%$ 时,压力增大减小了 VR_o 增长速率,从而抑制 VR_o 随时间延长而增大;当 $VR_o > 1.44\%$ 时,压力增大会抵消 VR_o 增大速率随时间的衰竭效应,从而促进镜质组成熟。对此 Le Bayon *et al.*^[34]认为压力对镜质组演化的作用需要一定的时间才能显现出来。Uguna *et al.*^[24,39-41]采用定体积高压反应釜在 350 °C ~ 420 °C、0.6~90 MPa 条件下含水热解煤, Kimmeridge 组烃源岩(II型)以及 Monterey 页岩(II型),发现在 350 °C 时,水压的抑制作用不明显,只有很轻微的抑制作用,但随着温度升高,水压的抑制作用越来越明显。吴远东等^[42]采用 WYMN-3 高温高压模拟装置的实验结果显示高水压能够促进了镜质组的演化。值得注意的是,郑伦举等^[27-29]、马中良等^[30]、付小东等^[31]采用与 WYMN-3 高温高压模拟装置原理相似的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪的实验结果却显示高水压抑制了镜质组的演化。

压力对有机质热演化的上述不同实验结果,可能与采用的实验装置有关^[6]。在金管实验中,由于金具有延展性,热解产物的生成会使金管体积膨胀,持续削弱模拟的静岩压力直至为零,而内部流体压力虽然迅速增大至外界围压后保持不变,但会因金管的延展性发生体积膨胀。而在定体积高压反应釜含水热解实验,流体直接作用于样品,并且整个反应过程中体系总体积保持不变。在实际地质条件下,生烃过程属于半开放体系^[47],因此在烃源岩内部压力达到临界压力之前都属于定体积反应体系,故使用定体积

高水压釜进行生烃演化热模拟实验相对来说更合适^[6,24],并且通常由定体积高水压反应釜实验的出压力抑制有机质热成熟的结论。至于吴远东等^[42]和郑伦举等^[27-29]、马中良等^[30]与付小东等^[31]采用的实验装置原理相似,却观察到流体压力对镜质组演化的不同影响,这可能与他们采用的实验体系相关:前者采用半开放体系而后者采用封闭体系。半开放体系下流体压力增大导致排烃次数增加,从而减小了反应体系中反应产物的浓度,进而促进了镜质组的演化。不过,郑伦举等^[27-29]、马中良等^[30]与付小东等^[31]实验中只是对比了有无流体压力对有机质的影响,并未像 Uguna *et al.*^[39-41], Carr *et al.*^[6] 那样对比不同流体压力下的有机质热演化。

2 压力对有机质演化的作用机理

关于超压抑制有机质成熟演化的作用机理,早期的认识是超压可影响地层温度。如 McTavish^[9]认为,超压作用使得岩石含有大量的水,降低了岩石热导率,导致超压地层温度低于正常值。在1998年 McTavish^[10]则认为超压使得有机质热成熟的有效温度比实际地层温度低,且实际温度与有效温度间的差异随着超压增强而增大,从而导致 R_0 -深度曲线变得相对陡峭。虽然该观点能够解释某些超压盆地的成熟度异常现象,但没有说明压力的直接作用,也无法解释诸如 Mukhopadhyay^[48]观察到 Sable 盆地烃源岩成熟度越过生油窗时壳质组仍具有很强的荧光等地质事实。

郝芳等^[19]与 Hao *et al.*^[20]采用有机质热演化反应的体积膨胀效应和产物浓度变化速率来解释超压差异化抑制作用:不同有机质成熟度参数对超压的差异化响应是由于不同的有机质成熟度参数对应着不同的热演化反应体系,其体积膨胀效应和产物浓度变化速率的不同造成了这一结果;同一超压体系中,富氢组分热演化过程中体积膨胀效应和产物浓度变化速率大于贫氢组分,从而导致富氢组分受到的抑制作用更明显。这一观点符合 Le Chatelier 原理,但只能定性解释。

在过渡态理论中,化学反应速率由活化体积($\Delta\ddagger V^0$,即活化体与反应物体积之差)决定。从反应速率常数 k 与活化体积($\Delta\ddagger V^0$)的关系式:

$$\partial \ln k / \partial P = -\Delta\ddagger V^0 / RT \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数, P 为压力, $\Delta\ddagger V^0$ 为活化体积, R 为气体常数, T 为温度。可以看出:如果活化体

积($\Delta\ddagger V^0$)小于0,则反应速率随着压力增大而增大;若活化体积大于0,则高压会降低反应速率,进而抑制反应^[49]。Hill *et al.*^[50]采用金管实验研究石油裂解,计算出在400℃,90~210 bar条件下 $\Delta\ddagger V^0$ 值为47 cm³/mol,210~690 bar时 $\Delta\ddagger V^0$ 值为-14 cm³/mol,在690~2 000 bar时 $\Delta\ddagger V^0$ 值为5 cm³/mol。Al Darouich *et al.*^[49]也通过金管实验研究石油裂解,计算出 $\Delta\ddagger V^0$ 值范围为80~140 cm³/mol。此外,从关系式(1)中可以看出压力对反应速率常数的影响也受到温度的控制,通常实验条件下压力对有机质热演化速率的影响较小,可能是因为实验温度较高,实际地质条件下压力的影响应该更明显^[50]。从理论上来说可以用过渡态理论来解释压力对有机质演化的作用机理,但 $\Delta\ddagger V^0$ 受到环境压力的影响,而目前没有任何合适的理论可以预测活化体积($\Delta\ddagger V^0$)与环境压力的关系,因此难以采用活化体积($\Delta\ddagger V^0$)来建立理论模型^[40]。

前人研究表明,存在大量可溶有机质保留在烃源岩内,这将使得镜质组反射率降低^[51-52]。Veld *et al.*^[53]对比了煤(VR_0 为1.21%)抽提前后的镜质组反射率,发现抽提后样品的 VR_0 增加了0.16%。Carr^[51]认为超压通过抑制了石油和沥青的运移,从而抑制有机质的热演化。但这一结论也只能定性解释。

根据热力学第一定律:

$$H = U + PV \quad (2)$$

其中, H 为焓, U 为内能, P 为压力, V 为体积,外界压力会影响 PV 项;外界水压升高使得生成烃类时需要克服水压做功,从而增大了反应活化能^[6]。Ugana *et al.*^[24,39-41]也支持这一观点。他们认为:沥青质与干酪根密度接近,占据的体积小, PV 变化小,因此压力对沥青质的抑制作用小;气体容易压缩且黏度小,容易迁移出烃源岩,液态烃难以压缩且黏度大,因此压力对液态烃的生成抑制作用最明显。

压力除了影响 PV 项外,还会使得产物分子排列更紧密,无序度降低,从而减小了反应熵变(ΔS)。根据热力学第二定律,反应自发进行 ΔG 必须小于0,即:

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad (3)$$

压力增加增大反应焓变(ΔH)的同时减小了反应熵变(ΔS),因此不利于反应的发生^[6]。此外,Carr *et al.*^[6]还根据过渡态化学反应速率与吉布斯自由能的关系结合 Arrhenius 方程推导出频率因子 A 与熵变(ΔS)的关系:

$$A = \exp(k_B T/h) \exp(-\Delta S\ddagger/R) \quad (4)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, ΔS^\ddagger 为活化熵变, T 为温度, R 为气体常数。因此 Carr *et al.*^[6] 认为动力学模型中活化能由焓变 (ΔH) 控制, 而频率因子 A 由熵变 (ΔS) 控制: 流体压力通过增大 PV 来增大焓变 (ΔH), 从而增大反应所需活化能; 另一方面则通过减少反应熵变 (ΔS) 来减小频率因子。

3 含压力的成熟度预测模型

Middleton^[54] 根据经验观察低压力下镜质体反射率的抑制作用结合扩散方程建立了整合压力的镜质体反射率的预测方程:

$$\%R_o = \exp(-a/T) \left((A - B \sin(3.14 \times P/S)) \exp(-t/c) \right) \quad (5)$$

其中, T 是温度 ($^{\circ}\text{C}$), P 为压力 (MPa), t 为时间, a , A , B 和 c 为常数, S 为扩散作用可以忽略时的压力。Middleton^[54] 认为 $a = 232 \text{ Ma}$, $A = 7.0$, $B = 0.6A$, $c = 200 \text{ Ma}$, $S = 300 \text{ MPa}$ 。Middleton^[54] 的模型认为镜质体反射率受到的抑制作用由扩散方程控制, 因为扩散方程为基于时间的镜质体反射率提供了物理基础^[54]。该模型只有温度、压力与时间项, 因此无法适应有机质的不同带来的差异。且从目前文献引用量来看, 该模型不是很实用。

Dalla Torre *et al.*^[55] 根据实验结果和动力学方程也建立了相关经验方程:

$$\%R_o = k_2 P^{-m} t^n \exp(-E/RT) \quad (6)$$

其中, $k_2 = 195.195 \text{ bar/s}$, P 为压力 (bar), t 为时间, $m = 0.131$, $n = 0.0714$, $E = 24.99 \text{ kJ/mol}$ 。使用这一模型, Dalla Torre *et al.*^[55] 计算的加利福尼亚 Diablo 山脉低变质页岩镜质体反射率与测量值相似。Le Bayon *et al.*^[34] 在讨论压力对镜质体反射率的增加速率时也采用该模型, 其拟合效果非常好。然而该模型无法兼容 Alpine 盆地的低反射率数据, Dalla Torre *et al.*^[55] 认为可能是有机质不同造成的。

Braun *et al.*^[56] 认为该模型采用单一活化能, 不适用于模拟真实地质条件下多样的升温速率和温度范围内复杂的有机反应, 也无法应对各种不同组分的干酪根。

Carr^[57] 将 Dalla Torre *et al.*^[55] 的模型与 Arrhenius 方程相比较, 得到方程:

$$A = k_2 P^{-m} t^n \quad (7)$$

结合一些盆地的具体数据计算得出频率因子 A 与压力的关系为:

$$A = 1.0 \times 10^{13} \exp(-P/c) \quad (8)$$

其中, P 为过剩压力 (= 流体压力 - 静水压力; psi), 且 $c = 590$ 。将 A 带入 Easy%Ro 模型^[58-59] 中计算就得到了 PresRoTM 模型。该模型在北海南中央地堑^[60]、南 Faroe-Shetland 盆地^[61]、Sogne 盆地 Luhta 油田^[62] 的研究中预测效果良好。

PresRoTM 模型认为超压抑制了频率因子, 从而抑制了有机质热演化, 这与理论分析相符合。但该模型并未考虑超压与反应活化能的关系, 并且在正常压力体系下反应频率因子 A 为常数。因此该模型并不能兼容正常压力体系, 只适用于超压体系。

Dmonié^[63] 和 Dmonié *et al.*^[64] 根据正己烷裂解实验总结出来 Ea 与压力的变化关系:

$$Ea = E_0 + \Delta \ddagger V^0 (P - P_0) \quad (9)$$

其中, Ea 和 E_0 分别为压力 P 和 P_0 时的活化能, $\Delta \ddagger V^0$ 为总活化体积。Zou *et al.*^[32] 结合 Easy%Ro 模型^[58-59] 和上述 Ea 与压力的变化关系, 提出了 T - P - R_o 模型。该模型采用 Ep 取代 Easy%Ro 中的 Ea 进行计算, Ep 的计算方程如下:

$$Ep = E_0 + \beta (P - P_0) \quad (10)$$

其中, β 为压力系数 ($\text{cal mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, 经验计算为 $130 \text{ cal mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$), P 为总流体压力 (MPa), P_0 为静水压力 (MPa), Ep 和 E_0 分别为压力 P 和 P_0 下的活化能。在研究莺歌海盆地 LD3011 井有机质热演化时, 该模型相对于其他模型预测值与测量值最接近^[32]。Schito *et al.*^[15] 在研究下刚果盆地热演化史中发现 PresRoTM 模型和 T - P - R_o 模型计算的结果相似, 且与测量值接近。

T - P - R_o 模型考虑了超压将增大反应活化能的影响, 也能兼容正常压力体系。虽然该模型未能考虑超压与频率因子的关系, 但是从目前使用结果来看, 该模型是适用性最广, 效果很好的模型。

周波等^[65] 将超压体系视为半封闭体系, 认为压力对有机质热演化的影响是通过影响反应体系的化学平衡来实现的。周波等^[65] 认为在超压条件下, 有机质热演化程度可以用化学平衡常数来表示, 因此用镜质体反射率来代替平衡常数, 即:

$$R_o = K \quad (11)$$

而压力与平衡常数的关系式为

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{n}{P} \quad (12)$$

式中, P 为压力, MPa; n 为常数。结合两者可得到方程:

$$R_o = P^{-n} \quad (13)$$

结合 Dalla Torre *et al.*^[55] 的模型,周波等^[65] 提出超压下有机质演化模型:

$$R_0 = k_1 t^n \exp(-E/RT) \quad \text{正常压力} \quad (14)$$

$$R_0 = k_2 \exp(-\Delta H/RT) P^{-n} \quad \text{超压} \quad (15)$$

其中, k_1 、 k_2 为常数, n 为常数, P 为压力, MPa。值得注意的是,有机质成熟度值不能低于热裂解为气态烃的临界 R_0 值。

周波等^[65] 提出的模型对莺歌海盆地 LD-30-1-1 井的热演化预测结果较好。但是,直接将 R_0 与平衡常数 K 等同可能存在不妥,虽然平衡常数能够反映化学反应的进行程度。且该模型也继承了 Dalla Torre *et al.*^[55] 模型的缺陷,即只能采用单一活化能。值得注意的是,该模型仅仅适用于超压下油裂解阶段,对于超压下有机质生油阶段并不适用。

4 问题与思考

(1) 压力对有机质热演化、生排烃、页岩气的形成以及深部油气的赋存有着重要影响^[27-29,31,41]。但由于采用的模拟实验方法不同,实验结果之间比较存在不便。因此亟需一套实验标准来系统性研究静岩压力、流体压力和超压在半开放体系和封闭体系下有机质热演化,以比较不同压力及实验体系的影响。同时,地质条件下的反应体系会随着生排烃作用发生改变,在生油阶段可能有显著的水—有机质反应且水可作为增压介质,而到高过成熟阶段,随着排液作用的发生岩石中水的含量会降低,水作为反应物或增压介质的作用可能会相应降低,有机质生烃的机理及环境也会相应改变。故而利用单一反应体系得到的模型来预测机质的生烃全过程会导致较大的误差。因此,在详尽地质研究的基础上采用不同模型可能会更好地反应地质条件下的生烃全过程。

(2) 体积膨胀效应和产物浓度变化速率以及过渡态理论能够直观的解释超压对有机质演化的抑制作用,但是难以模型化。基于热力学与动力学的研究离模型化还有一段距离,但从目前来看是未来的研究方向。Pres R_0 TM 模型和 T - P - R_0 模型目前来看比较成功,但两者考虑的都是地层超压的情况。Carr *et al.*^[66] 曾提出,对于给定的孔隙压力,100 MPa 静水压力或超压对干酪根来说都是受到 100 MPa 的流体压力。因此,动力学模型更应该考虑孔隙流体压力而非过剩流体压力。Pres R_0 TM 模型主要考虑的是过剩流体压力与频率因子 A 的关系, T - P - R_0 模型主要考虑的是过剩流体压力与活化能 E_a 的关系,而前人的研究

结果表明,流体压力对频率因子和活化能两者都会产生影响^[6],或许可以结合这两个模型研究流体压力的动力学模型。

(3) 近十几年来,我国高过成熟页岩气的勘探与开发得到了长足发展,且已发现的高产页岩气储层均与超压有关,这为研究高过成熟阶段(如等效镜质体反射率大于 2.0%) 压力对有机质生气的影响提供了珍贵的地质资料。但是,真正将这些数据用于压力对有机质生气作用的研究还需解决海相页岩中沥青反射率的准确测定及其对应的等效镜质体反射率,该方面的工作国内外采用拉曼光谱参数已有一定进展^[67-71],但在拉曼参数的选取及对 D 峰及 G 峰的分峰拟合方面还有待进一步标准化,尤其是需要进行不同实验室的对比研究。

致谢 论文准备过程中,肖贤明研究员给予了详细的指导;田辉研究员对问题与思考部分的修改给予了热情帮助,在此一并致谢!

参考文献 (References)

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984: 699.
- [2] Atkins P W. Physical chemistry[M]. Oxford, UK: Oxford University Press, 1986: 857.
- [3] Michels R, Landais P, Philp R P, et al. Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerosene[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(3): 741-754.
- [4] Monthieux M, Landais P, Monin J C. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia[J]. Organic Geochemistry, 1985, 8(4): 275-292.
- [5] Monthieux M, Landais P, Durand B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/3): 299-311.
- [6] Carr A D, Snape C E, Meredith W, et al. The effect of water pressure on hydrocarbon generation reactions: some inferences from laboratory experiments[J]. Petroleum Geoscience, 2009, 15(1): 17-26.
- [7] Landais P, Michels R, Elie M. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? [J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3/4/5): 617-630.
- [8] Tao W, Zou Y R, Carr A, et al. Study of the influence of pressure on enhanced gaseous hydrocarbon yield under high pressure-high temperature coal pyrolysis[J]. Fuel, 2010, 89(11): 3590-3597.
- [9] McTavish R A. Pressure retardation of vitrinite diagenesis, offshore north-west Europe[J]. Nature, 1978, 271(5646): 648-650.
- [10] McTavish R A. The role of overpressure in the retardation of organic matter maturation[J]. Journal of Petroleum Geology, 1998, 21

- (2): 153-186.
- [11] Quick J C, Tabet D E. Suppressed vitrinite reflectance in the Ferron coalbed gas fairway, central Utah: Possible influence of overpressure[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 56(1/2): 49-67.
- [12] Chiaromonte M A, Novelli L. Organic matter maturity in Northern Italy: Some determining agents[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/2/3): 281-290.
- [13] 查明, 曲江秀, 张卫海. 异常高压与油气成藏机理[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(1): 19-23. [Zha Ming, Qu Jiangxiu, Zhang Weihai. The relationship between overpressure and reservoir forming mechanism[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(1): 19-23.]
- [14] Hao F, Sun Y C, Li S T, et al. Overpressure retardation of organic-matter maturation and petroleum generation: A case study from the Yinggehai and Qiongdongnan Basins, South China Sea[J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79(4): 551-562.
- [15] Schito A, Corrado S, Aldega L, et al. Overcoming pitfalls of vitrinite reflectance measurements in the assessment of thermal maturity: the case history of the lower Congo basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 74: 59-70.
- [16] Law B E. Basin-centered gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1891-1919.
- [17] He S, Middleton M, Kaiko A, et al. Two case studies of thermal maturity and thermal modelling within the overpressured Jurassic rocks of the Barrow Sub-basin, North West Shelf of Australia[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2002, 19(2): 143-159.
- [18] 郝芳, 姜建群, 邹华耀, 等. 超压对有机质热演化的差异抑制作用及层次[J]. *中国科学(D辑): 地球科学*, 2004, 34(5): 443-451. [Hao Fang, Jiang Jianqun, Zou Huayao, et al. Differential retardation of organic matter maturation by overpressure[J]. *Science China (Ser. D): Earth Sciences*, 2004, 34(5): 443-451.]
- [19] 郝芳, 邹华耀, 方勇, 等. 超压环境有机质热演化和生烃作用机理[J]. *石油学报*, 2006, 27(5): 9-18. [Hao Fang, Zou Huayao, Fang Yong, et al. Kinetics of organic matter maturation and hydrocarbon generation in overpressure environment[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(5): 9-18.]
- [20] Hao F, Zou H Y, Gong Z S, et al. Hierarchies of overpressure retardation of organic matter maturation: Case studies from petroleum basins in China[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(10): 1467-1498.
- [21] 张光亚, 马锋, 梁英波, 等. 全球深层油气勘探领域及理论技术进展[J]. *石油学报*, 2015, 36(9): 1156-1166. [Zhang Guangya, Ma Feng, Liang Yingbo, et al. Domain and theory-technology progress of global deep oil & gas exploration[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(9): 1156-1166.]
- [22] 何治亮, 金晓辉, 沃玉进, 等. 中国海相超深层碳酸盐岩油气成藏特点及勘探领域[J]. *中国石油勘探*, 2016, 21(1): 3-14. [He Zhiliang, Jin Xiaohui, Wo Yujin, et al. Hydrocarbon accumulation characteristics and exploration domains of ultradeep marine carbonates in China[J]. *China Petroleum Exploration*, 2016, 21(1): 3-14.]
- [23] Uguna C N, Carr A D, Snape C E, et al. Retardation of oil cracking to gas and pressure induced combination reactions to account for viscous oil in deep petroleum basins: Evidence from oil and *n*-hexadecane pyrolysis at water pressures up to 900bar[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 97: 61-73.
- [24] Uguna C N, Snape C E, Meredith W, et al. Retardation of hydrocarbon generation and maturation by water pressure in geologic basins: An experimental investigation[M]//Peters K E, Curry D J, Kacwicz M, et al. *Basin modeling: New horizons in research and applications*. Tulsa, Okla: AAPG, 2012.
- [25] Wang C Y, Du J G, Wang W C, et al. Experimental study to confirm the existence of hydrocarbon under high pressure and temperature of deep lithosphere[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(13): 1633-1638.
- [26] Wu Y D, Ji L M, He C, et al. The effects of pressure and hydrocarbon expulsion on hydrocarbon generation during hydrous pyrolysis of type-I kerogen in source rock[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 34: 1215-1224.
- [27] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296-302, 306. [Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(3): 296-302, 306.]
- [28] 郑伦举, 何生, 秦建中, 等. 近临界特性的地层水及其对烃源岩生排烃过程的影响[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2011, 36(1): 83-92. [Zheng Lunju, He Sheng, Qin Jianzhong, et al. Formation water of near-critical properties and its effects on the processes of hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2011, 36(1): 83-92.]
- [29] 郑伦举, 关德范, 郭小文, 等. 影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2015, 40(5): 909-917. [Zheng Lunju, Guan Defan, Guo Xiaowen, et al. Key Geological conditions affecting pyrolysis experiments of marine source rocks for hydrocarbon generation[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2015, 40(5): 909-917.]
- [30] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963. [Ma Zhongliang, Zheng Lunju, Li Zhiming. The Thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(5): 955-963.]
- [31] 付小东, 秦建中, 姚根顺, 等. 两种温压体系下烃源岩生烃演化特征对比及其深层油气地质意义[J]. *地球化学*, 2017, 46(3): 262-275. [Fu Xiaodong, Qin Jianzhong, Yao Genshun, et al. The comparison of hydrocarbon generation and evolution characteristics between two temperaturepressure simulation systems and its geological significance for deep reservoir exploration[J]. *Geochimica*, 2017, 46(3): 262-275.]
- [32] Zou Y R, Peng P A. Overpressure retardation of organic-matter

- maturity; a kinetic model and its application [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, 18(6): 707-713.
- [33] Michels R, Landais P, Torkelson B E, et al. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(8): 1589-1604.
- [34] Le Bayon R, Brey G P, Ernst W G, et al. Experimental kinetic study of organic matter maturation; time and pressure effects on vitrinite reflectance at 400°C [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(4): 340-355.
- [35] Freund H, Clouse J A, Otten G A. Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(6): 1088-1094.
- [36] Knauss K G, Copenhaver S A, Braun R L, et al. Hydrous pyrolysis of New Albany and Phosphoria Shales; production kinetics of carboxylic acids and light hydrocarbons and interactions between the inorganic and organic chemical systems [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(7/8): 477-496.
- [37] Shuai Y H, Peng P A, Zou Y R. Influence of pressure on stable carbon isotope ratio and production yield of coal-derived methane [J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 860-866.
- [38] Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1/2/3): 141-159.
- [39] Uguna C N, Carr A D, Snape C E, et al. A laboratory pyrolysis study to investigate the effect of water pressure on hydrocarbon generation and maturation of coals in geological basins [J]. *Organic geochemistry*, 2012, 52: 103-113.
- [40] Uguna C N, Carr A D, Snape C E, et al. High pressure water pyrolysis of coal to evaluate the role of pressure on hydrocarbon generation and source rock maturation at high maturities under geological conditions [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 44-51.
- [41] Uguna C N, Carr A D, Snape C E, et al. Impact of high water pressure on oil generation and maturation in Kimmeridge Clay and Monterey source rocks; Implications for petroleum retention and gas generation in shale gas systems [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 73: 72-85.
- [42] 吴远东, 张中宁, 吉利明, 等. 流体压力对半开放体系有机质模拟生烃产率和镜质体反射率的影响 [J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(5): 883-891. [Wu Yuandong, Zhang Zhongming, Ji Liming, et al. The changes of hydrocarbon yields and R_o for source rock in the semi-open simulation with increasing of fluids pressure [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(5): 883-891.]
- [43] Chandra D. Reflectance of coals carbonized under pressure [J]. *Economic Geology*, 1965, 60(3): 621-629.
- [44] Hryckowian E, Dutcher R R, Dachille F. Experimental studies of anthracite coals at high pressures and temperatures [J]. *Economic Geology*, 1967, 62(4): 517-539.
- [45] Hill R J, Jenden P D, Tang Y C, et al. Influence of pressure on pyrolysis of coal [M]//Mukhopadhyay P K, Dow W G. *Vitrinite reflectance as a maturity parameter, application and limitation*. Washington DC: American Chemical Society, 1994.
- [46] Huang W L. Experimental study of vitrinite maturation; effects of temperature, time, pressure, water, and hydrogen index [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(2): 233-241.
- [47] 侯读杰, 冯子辉. *油气地球化学* [M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 166-167. [Hou Dujie, Feng Zihui. *Petroleum geochemistry* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 166-167.]
- [48] Mukhopadhyay P K. Characterization and maturation of selected oil and condensate samples and correlation with source beds, Scotian Shelf [M]. Quebec: Geological Survey of Canada, 1990.
- [49] Al Darouich T, Behar F, Largeau C. Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil - Implications for deep prospects [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(9): 1155-1169.
- [50] Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R, et al. The influence of pressure on the thermal cracking of oil [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(4): 873-882.
- [51] Carr A D. Suppression and retardation of vitrinite reflectance, Part 1. Formation and significance for hydrocarbon generation [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2000, 23(3): 313-343.
- [52] Wilkins R W T, George S C. Coal as a source rock for oil: a review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50(1/2/3/4): 317-361.
- [53] Veld H, de Leeuw J W, Sinninghe Damsté J S, et al. Molecular characterization of vitrinite maturation as revealed by flash pyrolysis methods [M]//Mukhopadhyay P K, Dow W G. *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter*. Washington DC: American Chemical Society, 1994.
- [54] Middleton M F. Tectonic influence on vitrinite reflectance [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1990, 16(1/2/3): 235-237.
- [55] Dalla Torre M, Mählmann R F, Ernst W G. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite maturation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14): 2921-2928.
- [56] Braun R L, Burnham A K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models [J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2): 153-161.
- [57] Carr A D. A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16(4): 355-377.
- [58] Sweeney J J. BASINMAT Fortran program calculates oil and gas generation using a distribution of discrete activation energies [J]. *Geobyte*, 1990, 5: 37-43.
- [59] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics (1) [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [60] Carr A D. Thermal history model for the South Central Graben, North Sea, derived using both tectonics and maturation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 54(1/2): 3-19.
- [61] Carr A D, Scotchman I C. Thermal history modelling in the southern Faroe-Shetland Basin [J]. *Petroleum Geoscience*, 2003, 9(4): 333-345.

- [62] Carr A D, Petersen H I. Modelling of the hydrocarbon generation history and volumetric considerations of the coal-sourced Lulita Field, Danish North Sea [J]. *Petroleum Geoscience*, 2004, 10(2): 107-119.
- [63] Dominé F. High pressure pyrolysis of *n*-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? [J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(5): 619-634.
- [64] Dominé F, Enguehard F. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures: 3. Application to geochemical modeling [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(1): 41-49.
- [65] 周波, 云金表. 考虑压力作用的镜质体反射率动力学模型 [J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(5): 661-669. [Zhou Bo, Yun Jinbiao. A vitrinite reflectance kinetic model with the effect of pressure integrated [J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(5): 661-669.]
- [66] Carr A D, Uguna C N. Some thoughts on the influence of pressure and thermal history assumptions on petroleum systems modelling [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2015, 38(4): 459-465.
- [67] 王茂林, 肖贤明, 魏强, 等. 页岩中固体沥青拉曼光谱参数作为成熟度指标的意义 [J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(9): 1712-1718. [Wang Maolin, Xiao Xianming, Wei Qiang, et al. Thermal maturation of solid bitumen in shale as revealed by Raman spectroscopy [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(9): 1712-1718.]
- [68] 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 等. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用 [J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1228-1241. [Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, et al. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(13): 1228-1241.]
- [69] Zhou Q, Xiao X M, Pan L, et al. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 19-25.
- [70] Jehlička J, Urban O, Pokorný J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003, 59(10): 2341-2352.
- [71] Romero-Sarmiento M F, Rouzaud J N, Bernard S, et al. Evolution of Barnett Shale organic carbon structure and nanostructure with increasing maturation [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 71: 7-16.

Studying Advances in Effect of Pressure on Organic Matters Maturation

HE ChunMin^{1,2}, LI TengFei¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Most experiments are using gold bags to investigate the effect of pressure on maturation of organic matters, and no significant differences have been found in the majority of the results. However, the results from high-pressure fixed volume autoclave hydrous experiments usually showed pressure retardation on organic matters maturation. Although fixed volume autoclave hydrous pyrolysis may partly simulate the geological conditions under which hydrocarbons are being generated, the WYMN-3 HTHP instrument developed by Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences or formation pore space pyrolysis built in Wuxi Research Institute of Petroleum Geology are better to investigate the organic matter maturation in overpressure basins because they also take into account of the lithostatic pressure. And high water pressure enhances the activation energy via increasing the pV work; it also reduces the entropy (ΔS) to decrease the pre-exponential factor (A). At present, using PreRoTM and T - P - R_0 models would be better for overpressure basins, but both only take account of excess fluid pressure, rather than absolute fluid pressure. So a kinetic model incorporated absolute fluid pressure is needed in further studies. Given that it is hard to compare the results obtained from different experimental methods or instruments, it is quite necessary to establish a set of standard experimental rules to fully understand the pressure effect on organic matter maturation. In addition, the exploration and development of shale gas with high maturity levels provide valuable geological data for studying the effect of pressure on hydrocarbon generation at overmature stages, but this requires the accurate determination of thermal maturity levels of marine shales in which the vitrinite macerals are usually absent or rare.

Key words: fluid pressure; organic maturation; pyrolysis experiments; kinetic models