

引用本文:葛祝时,左兆喜,肖七林,等.海相页岩芳烃演化规律及成熟度指示意义——来自西加拿大盆地二白斑组自然演化与热模拟样品的对比研究[J].石油实验地质,2024,46(3):590-600.DOI:10.11781/sysydz202403590.

GE Zhushi, ZUO Zhaoxi, XIAO Qilin, et al. Aromatic hydrocarbon evolution patterns and maturity indication significance of marine shale: a comparative study of naturally evolved and thermally simulated samples from the Second White Specks Formation of Cretaceous Colorado Group, Western Canada Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(3): 590-600. DOI: 10.11781/sysydz202403590.

海相页岩芳烃演化规律及成熟度指示意义

——来自西加拿大盆地二白斑组自然演化与热模拟样品的对比研究

葛祝时¹, 左兆喜², 肖七林¹, 郑伦举², 黄海平³

1. 长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100;

2. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

3. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083

摘要:选取西加拿大盆地白垩系科罗拉多群二白斑组低成熟海相页岩进行地层孔隙热解生烃模拟实验,利用 GC-MS 对自然演化系列样品和热模拟系列样品内的芳烃进行了定量分析,系统对比自然演化与热模拟样品芳烃地球化学特征。结果表明:(1)自然系列页岩三甲苯和四甲基苯、菲和甲基菲绝对含量相对较高,且随着演化程度的增加而增加;热模拟系列页岩内菲和甲基菲绝对含量和变化趋势在较高的热演化程度下依然保持与自然系列相同,而三甲苯和四甲基苯绝对含量相对较低且变化趋势不同,随成熟度增加表现为先增加后减少。(2)自然系列页岩三甲苯指数(TMNR)值随埋深增加逐渐增大,而热模拟系列页岩 TMNR 值表现为先减小后增大;自然系列和热模拟系列页岩四甲基苯指数(TeMNR)值、甲基菲指数(MPI)值变化具有协同性,TeMNR 值随成熟度的增加呈先减小后增大,MPI 值随成熟度的增加而增加,表明菲系列化合物可有效指示热模拟和自然演化条件下页岩的成熟度。(3)热模拟实验在一定温度内能够较好地反演芳烃热演化历程,即:350 °C 之前热模拟页岩 TMNR 值与自然演化页岩的规律不同,350 °C 之后相同;425 °C 之前烷基菲相关参数与自然演化页岩的规律相同,超过 425 °C 后与自然演化不同,这主要受温度达到临界值而导致芳烃演化机理改变以及升温速率和有机质赋存状态等因素的影响。

关键词:芳烃演化;成熟度;热模拟;海相页岩;白垩系;西加拿大盆地

中图分类号:TE122.113

文献标识码:A

DOI:10.11781/sysydz202403590

Aromatic hydrocarbon evolution patterns and maturity indication significance of marine shale:

a comparative study of naturally evolved and thermally simulated samples

from the Second White Specks Formation of Cretaceous Colorado Group, Western Canada Basin

GE Zhushi¹, ZUO Zhaoxi², XIAO Qilin¹, ZHENG Lunju², HUANG Haiping³

1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: A pyrolysis hydrocarbon generation experiment was conducted on low-maturity marine shale from the Second White Specks (2WS) Formation of the Cretaceous Colorado Group in the Western Canada Basin. Using GC-MS, quantitative analysis of aromatics in naturally evolved and thermally simulated samples was performed to systematically compare the geochemical characteristics of aromatics in both sets of samples. The results indicated that: (1) In the naturally evolved series of 2WS shale, the absolute contents of trimethylnaphthalene (TMN), tetramethylnaphthalene (TeMN), phenanthrene (P) and methylphenanthrene (MP) were relatively higher and increased with the degree of evolution. In the thermally simulated series, the absolute contents and trends of P

收稿日期(Received):2023-08-08;修订日期(Revised):2024-04-10;出版日期(Published):2024-05-28.

作者简介:葛祝时(1998—),男,硕士生,地质学专业。E-mail:1469389687@qq.com.

基金项目:国家自然科学基金企业创新发展联合基金“海相深层油气富集机理与关键工程技术基础研究”(U19B6003)资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

and MP remained consistent with those of naturally evolved series at higher thermal evolution levels, whereas the absolute contents of TMN and TeMN were relatively lower and showed different trends, increasing initially and then decreasing with maturity. (2) The trimethylnaphthalene ratio (*TMNR*) values of the naturally evolved series increased gradually with burial depth, while the *TMNR* values of the thermally simulated series decreased initially and then increased. The tetramethylnaphthalene ratio (*TeMNR*) and methylphenanthrene index (*MPI*) values of both series showed a consistent pattern: *TeMNR* values decreased initially and then increased with maturity, while *MPI* values increased with maturity, suggesting that phenanthrene series compounds effectively indicated shale maturity under both thermal simulation and natural evolution conditions. (3) The thermal simulation experiment was capable of effectively replicating the thermal evolution process of aromatics within a certain temperature range. Specifically, *TMNR* values of the simulated shale deviated from the naturally evolved shale before 350 °C but became consistent after 350 °C. Similarly, alkyl phenanthrenes-related parameters aligned with those of the naturally evolved shale before 425 °C but diverged significantly beyond 425 °C. This divergence was primarily influenced by the change in aromatic evolution mechanisms when the temperature reached a critical value, as well as by factors such as heating rate and the state of organic matter.

Key words: aromatic hydrocarbon evolution; maturity; thermal simulation; marine shale; Cretaceous; Western Canada Basin

芳烃化合物记录了烃源岩的成因及演化等重要信息,可用于判别沉积环境、物质来源、成熟度、油源对比和油气运移等^[1-5]。芳烃在贫镜质组的海相烃源岩与原油成熟度评价方面具有显著优势,并且能够指示更广的成熟度范围^[6-7]。前人通过热模拟对芳烃演化规律进行了大量研究^[8-13]。林玉祥等^[10]对碳酸盐岩生油岩采用密闭容器进行热模拟实验,指出沥青“A”中芳烃的荧蒽/四氢化萘烯、二甲基菲/甲基菲和9-MP/P比值是较好的成熟度指标;杨娟等^[11]对海相页岩进行半开放体系热模拟实验,认为三芴的相对含量受热演化的影响;郭瑞超等^[12]在密闭体系下运用高温热模拟实验,发现甲基菲指数(*MPI*₁)、三甲基萘比值(*TNR*)等参数与热成熟度具有较好的相关性;何大祥等^[13]通过湖相页岩的封闭体系黄金管模拟实验,进一步指出*MPI*₁与原油的成熟度显著相关,其次为4-MDBT/1-MDBT;黄凌松等^[9]运用半开放体系模拟认为甲基菲分布分数 F_1 、 F_2 与 R_0 相关性较好,是良好的成熟度指标。然而,室内热模拟实验体系与实际地质条件下芳烃演化过程的等效性尚不清楚,需要进一步深入研究。室内热模拟和自然演化样品中芳烃分子地球化学特征与演化过程的对比研究是解决这一问题的有效途径之一。

本文以西加拿大盆地上白垩统科罗拉多群土仑(Turonian)阶二白斑组(2WS)页岩为主要研究对象。该套页岩从未成熟到高成熟均有分布,且岩性和有机相分布较稳定,是进行自然演化和热模拟

芳烃演化研究的理想样品。因此采用近地质条件下的半开放体系生排烃模拟实验制备序列样品,运用色谱—色质定量分析技术对自然演化序列样品的抽提物和热模拟液态产物进行了芳烃化合物表征。通过对比不同深度自然演化样和不同模拟温度下的热模拟样中芳烃绝对含量和比值参数演变特征及差异性,进一步明确室内有机质生烃热模拟及自然地质演化2种环境下芳烃分子地球化学组成及相关成熟度指标的等效性及适用范围,为芳烃分子地球化学指标实际地质应用提供依据。

1 地质背景

西加拿大盆地上白垩统科罗拉多群是一套海相沉积地层,沉积于阿尔布(Albian)晚期至土仑早期的格林霍恩旋回海侵阶段,主要由富有机质钙质泥岩组成。其中土仑阶二白斑组页岩属于内陆海道沉积,有机碳(TOC)含量最高达12.6%,以II₁型生油干酪根为主,主要为海相浮游生物贡献,是良好的烃源岩^[14];且与塞诺曼(Cenomanian)期末全球缺氧事件和最大的海泛面相关^[15],埋深跨度大,成熟度范围从东部的未成熟到阿尔伯塔中西部的油窗,再到阿尔伯塔西部靠近变形前缘的气窗,具备良好的油气开发前景^[16](图1)。

2 样品与实验

2.1 样品

本次研究共计93件页岩自然样品,采自西加

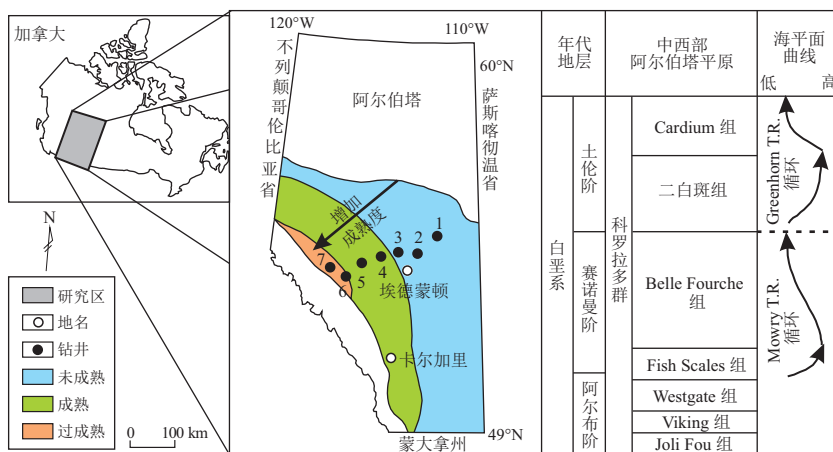


图 1 西加拿大盆地上白垩统科罗拉多群二白斑组采样位置
据 SYNNOTT 等修改^[17]。

Fig.1 Sampling locations of Second White Specks Formation of Cretaceous Colorado Group, Western Canada Basin

拿大盆地上白垩统科罗拉多群二白斑组的 7 口钻井,从未熟到高熟均有分布(图 1 和表 1)。同时对其中成熟度最低的烃源岩样品进行地层孔隙热压模拟实验。该样品埋深为 510 m,有机碳(TOC)含量为 5.85%,镜质体反射率(R_o)为 0.49%,游离烃(S_1)为 0.45 mg/g,热解烃(S_2)为 24.82 mg/g,氢指数(I_H)为 424 mg/g,热解峰温(T_{max})为 406 °C,属于 II 型干酪根。

2.2 热模拟实验

将原始低成熟烃源岩样品粉碎至 60 目,均匀分成 12 份,压制成圆柱形小岩心以备热模拟实验。热模拟实验所用仪器为中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所研发的 DK-III 型地层孔隙热压模拟实验仪,该装置可以同时模拟多种影响因素(温度、上覆静岩压力、流体压力、矿物组成、地层水等),实现“幕式排烃”以及油气“生—排—滞”过程的联动控制,能够真实地模拟地下的生排烃过程^[18-19]。模拟实验在封闭条件下进行,模拟温度为 200~450 °C,共设 12 个温压点。升温速率

为 1 °C/min,恒温 48 h。收集各温度点模拟后的液态烃产物以备色谱—质谱分析。

2.3 镜质体反射率

样品光片使用 Zeiss Axio Scope.A1/J&M MSP 200 数字显微煤岩分析系统,基于行业标准《沉积岩中镜质体反射率测定方法:SYT5124—2012》,利用镜质体在灰度上与标准样品的差异测量镜质体反射率值(R_o)。

2.4 岩石热解

岩石热解实验采用的是 OGE-VI 油气评价工作站,分析前将岩样粉碎后过 200 目筛子,低温烘干后,在非等温条件下,将每份粉末样品(80~100 mg)利用开放式的热解体系进行加热分析,测得单位质量样品中的游离烃(S_1)、热解烃(S_2)以及最大热解产率时对应的峰值温度(T_{max})。

2.5 GC-MS 分析

将模拟实验液态烃产物以及自然样品索氏抽提物分别溶于二氯甲烷溶剂中,通过正己烷沉淀除去沥青质,再用经过活化的氧化铝充填在固相层析

表 1 西加拿大盆地上白垩统科罗拉多群二白斑组页岩自然系列及热模拟系列原始样品烃源岩特征

Table 1 Hydrocarbon source rock characteristics of original samples from naturally evolved and thermally simulated series from Second White Specks Formation of Cretaceous Colorado Group, Western Canada Basin

井号	深度/m	样品数量	有机碳含量/%	生烃潜量/(mg/g)	R_o /%	T_{max} /°C
1*	510.00	1	5.85	25.27	0.49	406
1	502.65~545.32	13	1.83~10.04(5.69)	7.82~53.45(24.92)	0.50	400~432(412)
2	736.50~745.50	5	3.66~7.44(5.50)	10.62~45.70(26.68)	0.56	412~433(417)
3	989.55~996.47	5	1.07~4.49(3.73)	2.26~23.53(17.87)	0.60	411~416(414)
4	1 211.75~1 217.55	3	4.82~7.66(6.05)	28.22~44.23(34.11)	0.66	421~429(424)
5	1 899.80~1 911.50	5	0.85~1.6(1.18)	1.70~3.05(2.23)	0.81~0.86(0.84)	445~447(445)
6	2 602.55~2 638.00	12	1.51~2.8(2.11)	2.54~7.29(4.12)	1.18~1.25(1.20)	448~457(453)
7	2 768.25~3 047.55	49	1.08~3.19(1.94)	0.81~4.87(2.51)	1.36~1.90(1.63)	442~466(456)

注:表中数据意义为最小值~最大值(平均值);*代表热模拟系列的原始样品。

柱进行族组分分离,加入正己烷冲洗出饱和烃,用苯冲洗出芳烃,非烃用二氯甲烷和甲醇(体积比9:1)混合液冲洗。芳烃馏分进行了气相色谱—质谱联用仪(GC-MS)分析,其型号为Agilent 6890—5975C,进样口温度300℃,采用无分流模式。色谱炉温起始温度60℃保持5 min,以3℃/min升温至450℃,最后保持15 min;质谱采用全扫描方式,扫描范围50~550 u,离子化电压为70 eV,芳烃的绝对定量采用D10-萘作为内标^[20-21]。

3 实验结果

3.1 有机质热演化程度

由图2发现,自然演化和热模拟系列页岩的实测 R_o 随着埋深和温度的升高均逐渐增大,且趋势相近,表明热模拟实验对应的 R_o 基本能反映自然演化剖面有机质热演化程度。对于自然演化系列页岩,深度在518.05~1 217.55 m范围时, R_o 值为0.50%~0.66%,此时对应低熟阶段;深度在1 899.80~2 638.00 m范围时, R_o 值为0.86%~1.25%,对应成熟阶段;深度在2 907.75~3 024.10 m范围时, R_o 值为1.37%~1.79%,对应高一过成熟阶段。对于热模拟系列页岩,温度在200~275℃, R_o 为0.51%~0.65%,对应低熟阶段;在300~350℃, R_o 为0.76%~1.10%,对应成熟阶段;在375~450℃, R_o 为1.49%~2.28%,对应高一过成熟阶段。

3.2 烷基萘系列分布特征

自然演化样品中的1,3,7-三甲基萘相对丰度随着成熟度升高表现为先升高后降低,而1,3,5-+1,4,6-三甲基萘相对丰度逐渐降低(图3)。当埋深至3 003.5 m时,热稳定性较高的2,3,6-三甲基萘丰度显著高于1,3,5-+1,4,6-三甲基萘;而且随着成熟度的继续升高,1,2,4-三甲基萘、1,2,5-三甲基萘和1,2,3-三甲基萘丰度逐渐降低,在高成

熟阶段1,2,3-三甲基萘已基本消失(图3a)。此外,无论1,2,6,7-四甲基萘还是1,2,3,6-四甲基萘皆出现相同情况,1,2,6,7-四甲基萘的丰度在低成熟阶段时明显低于1,2,3,6-四甲基萘,但随着埋深的增加,1,2,6,7-四甲基萘的丰度会有所升高,特别在1 908.75 m之后,即成熟—高成熟阶段,1,2,6,7-四甲基萘丰度开始大于1,2,3,6-四甲基萘,同时二者丰度都开始下降(图3b),1,2,5,6-+1,2,3,5-四甲基萘随着埋深的增加丰度逐渐升高,在1 908.75 m达到最大值,之后开始迅速降低。

热模拟样品中以1,2,5-三甲基萘和1,2,5,6-+1,2,3,5-四甲基萘相对丰度占主导地位。随着模拟温度的升高,1,3,5-+1,4,6-三甲基萘相对丰度逐渐降低,350℃时,1,3,5-+1,4,6-三甲基萘含量低于2,3,6-三甲基萘;1,2,5-三甲基萘350℃前变化不明显,400℃时快速降低,450℃即高成熟阶段基本消失(图3c);1,2,5,6-+1,2,3,5-四甲基萘相对丰度表现出随着温度的升高呈先增加后降低的变化趋势(图3d)。

3.3 甲基菲系列分布特征

对于自然演化样品,3-甲基菲和2-甲基菲的相对丰度随着埋深的增加逐渐增大,而9-甲基菲和1-甲基菲相对丰度逐渐降低(图4),即热稳定性比较差的9-甲基菲和1-甲基菲的相对丰度比热稳定性好的3-甲基菲和2-甲基菲的低。热模拟样品中3-甲基菲和2-甲基菲相对丰度变化趋势与自然样品相同,9-甲基菲随着温度的升高丰度先增加后降低,在450℃基本消失,这与自然样品变化不同;1-甲基菲呈现逐渐降低的趋势。

4 讨论

4.1 芳烃绝对含量演化规律

4.1.1 萘系列化合物

自然演化与热模拟页岩中的三甲基萘和四甲

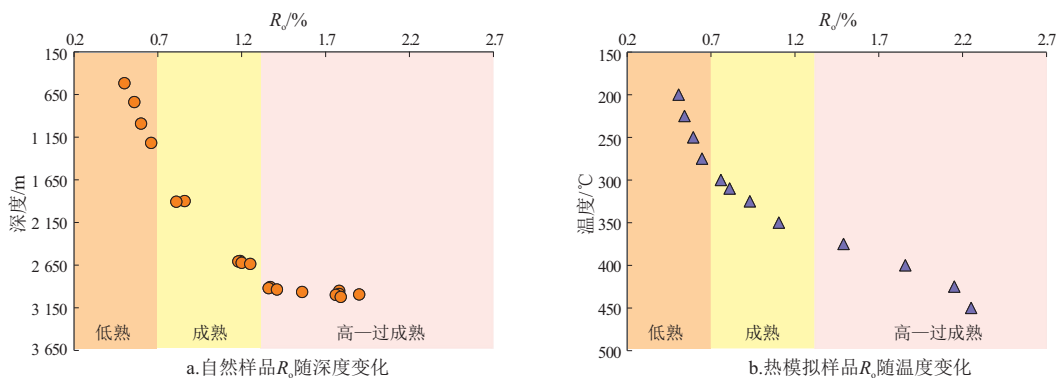
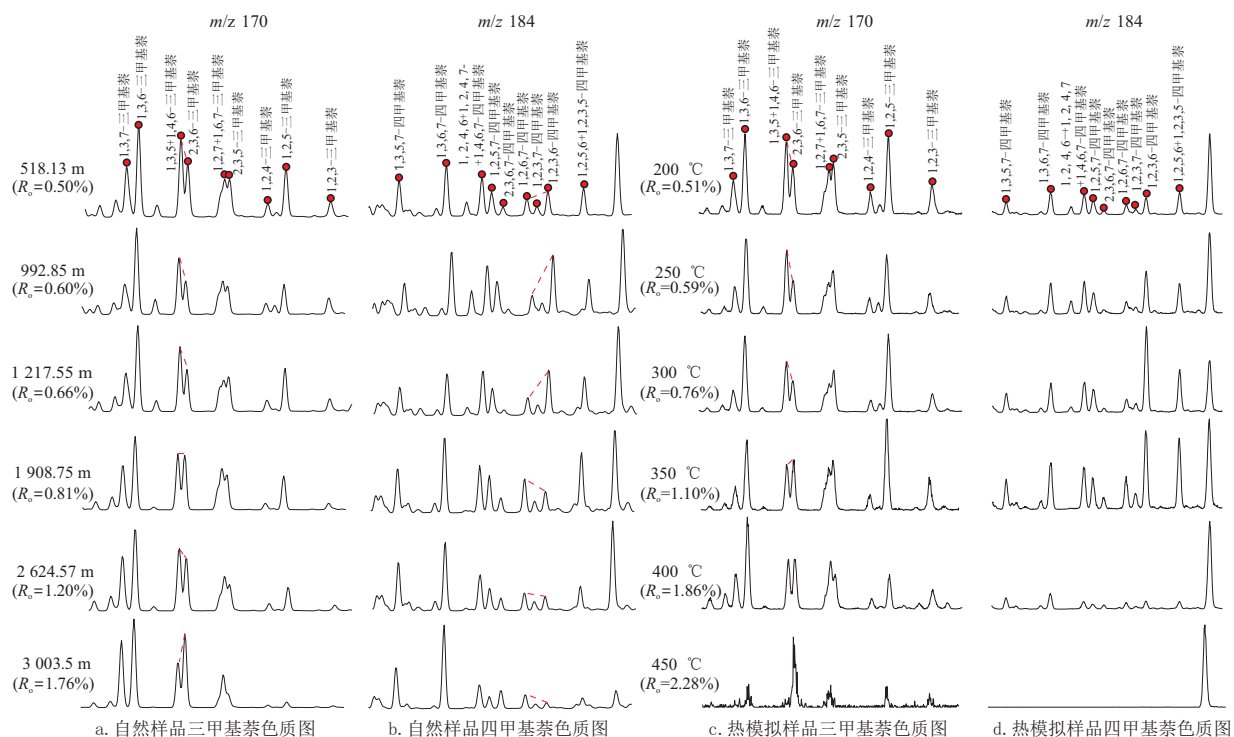
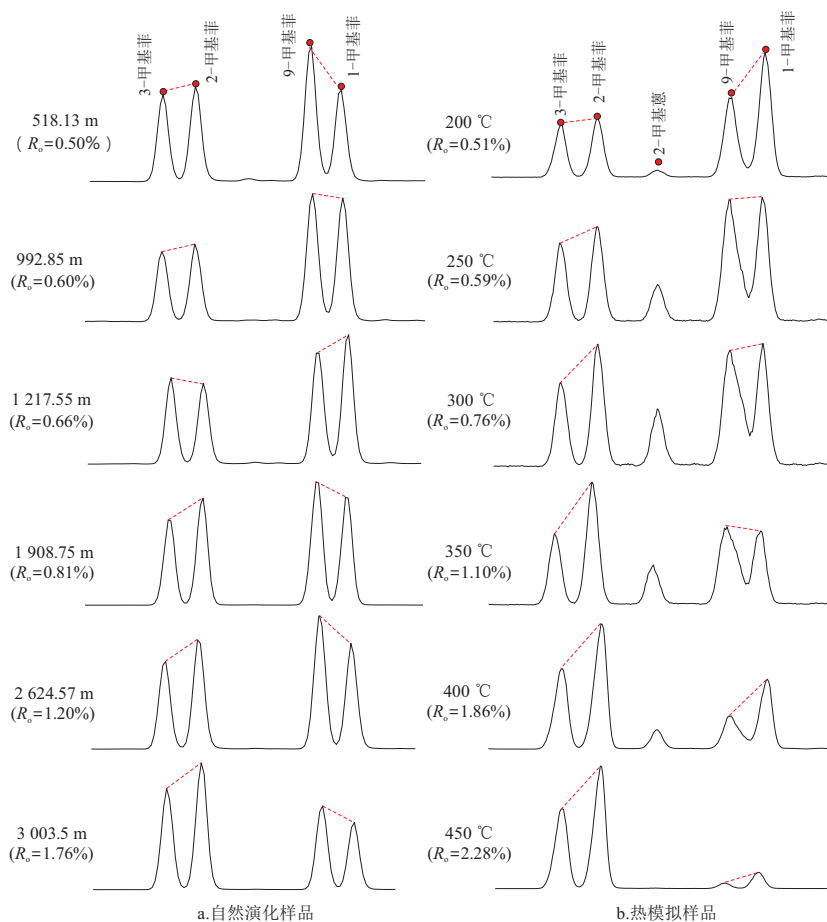


图2 西加拿大盆地自然演化与热模拟页岩样品 R_o 随成熟度变化

图 3 西加拿大盆地自然演化和热模拟页岩样品质量色质图(m/z 170 和 m/z 184)Fig.3 Mass chromatogram ($m/z=170$ and $m/z=184$) of naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin图 4 西加拿大盆地自然演化(a)与热模拟(b)页岩样品质量色质图(m/z 192)Fig.4 Mass chromatogram ($m/z=192$) of naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin

基萘绝对浓度有着显著差异(图5),即三甲基萘浓度最高为 $11\ 986\times 10^{-6}$,对应深度为2 832 m,四甲基萘最高仅为 $5\ 137\times 10^{-6}$,对应深度为2 788 m;且自然演化样品三甲基萘浓度随着埋深的增加而不断增大,三甲基萘浓度在演化过程中始终高于四甲基萘。热模拟样品中的三、四甲基萘浓度相对较低,最高分别为 263×10^{-6} 和 282×10^{-6} ,对应温度在 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$;并且随成熟度的增加,三甲基萘和四甲基萘浓度都呈现先增加后减少的变化趋势。这可能是由于热模拟样品的有机物有限,导致裂解和芳构化产生数量比较少的萘同系物,或甲基萘在加热时发生大规模挥发,从而使热模拟样品中的萘同系物含量比自然样品中的低得多。

1,2,5-三甲基萘、1,2,5,6-四甲基萘和1,2,3,5,6-五甲基萘等同系物丰度较高,一般出现在成熟度比较低的烃源岩中,它们可能来源于植物的倍半萜或三萜类;随着热演化的增加,这些稳定性比较低的异构体会逐渐减少,其过程的完成主要靠甲基异构化和1,2-甲基迁移形成非生物成因的异构体^[22-24]。而西加拿大盆地样品中的1,2,5-三甲基萘和1,2,5,6-四甲基萘含量随着温度的升高并没有逐渐减少,这可能由于这些低稳定性的异构体作为母质来源形成其他异构体的同时,其生源前驱物会通过热裂解和芳构化作用连续生成1,2,5-三甲基萘和1,2,5,6-四甲基萘,后者的增加量与前者的减少量大致相等。其中,在地质体中细小、含量较高且分布广的浮游藻类等生物体作为烃源

岩的母质来源,使得在高演化阶段那些稳定性差的烷基萘(如1,2,5-三甲基萘)依然存在。

4.1.2 菲系列化合物

通过对比菲系列化合物特征发现,自然演化样品和热模拟样品菲、甲基菲的演化趋势相同(图6),二者绝对含量都随着成熟度的增加呈现先降低后升高的趋势,且热模拟样品的变化趋势更为显著。

4.2 芳烃相对含量(比值参数)演化规律

4.2.1 三、四甲基萘指数特征

由于甲基萘不同异构体的热稳定性存在差异,因此可以通过不同异构体丰度之间的比值来反映烃源岩和原油的成熟度^[25-28]。对于自然样品,三甲基萘指数(*TMNR*)和四甲基萘指数(*TeMNR*)值与深度变化趋势具有协同性,其中*TMNR*值为0.49~0.92,*TeMNR*值为0.47~0.92(图7a,c)。热模拟样品在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,*TMNR*和*TeMNR*值一直较稳定,*TMNR*平均约为0.3,*TeMNR*平均约为0.5,但在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后,两者随成熟度增加迅速升高(图7b,d和表2)。另外,前文提到热模拟样品中三甲基萘和四甲基萘的浓度比较低,这也导致*TMNR*和*TeMNR*值都低于自然演化样品。随着埋深的增加,自然演化样品*TMNR*值逐渐升高,而热模拟样品则随着温度增加表现为先降低后升高;*TeMNR*值的变化趋势是一致的,都随成熟度增加表现为先降低后升高。芳烃指标参数的变化往往受多个因素影响,如相近深度的自然系列页岩中三甲基萘浓

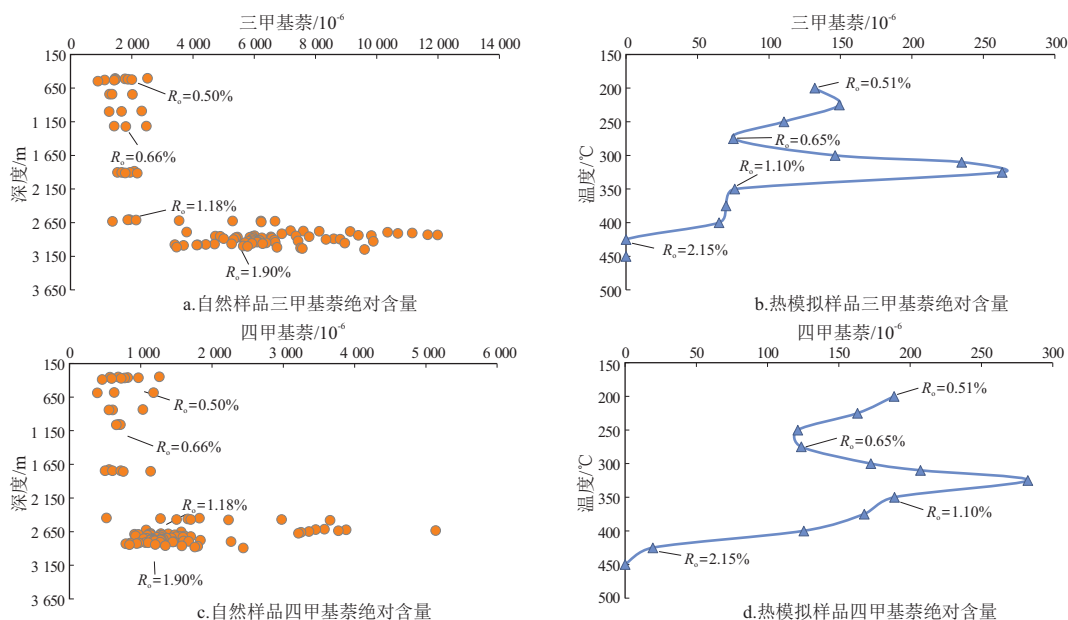


图5 西加拿大盆地自然演化与热模拟页岩样品中萘系列化合物绝对含量变化

Fig.5 Variations in absolute content of naphthalene series in naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin

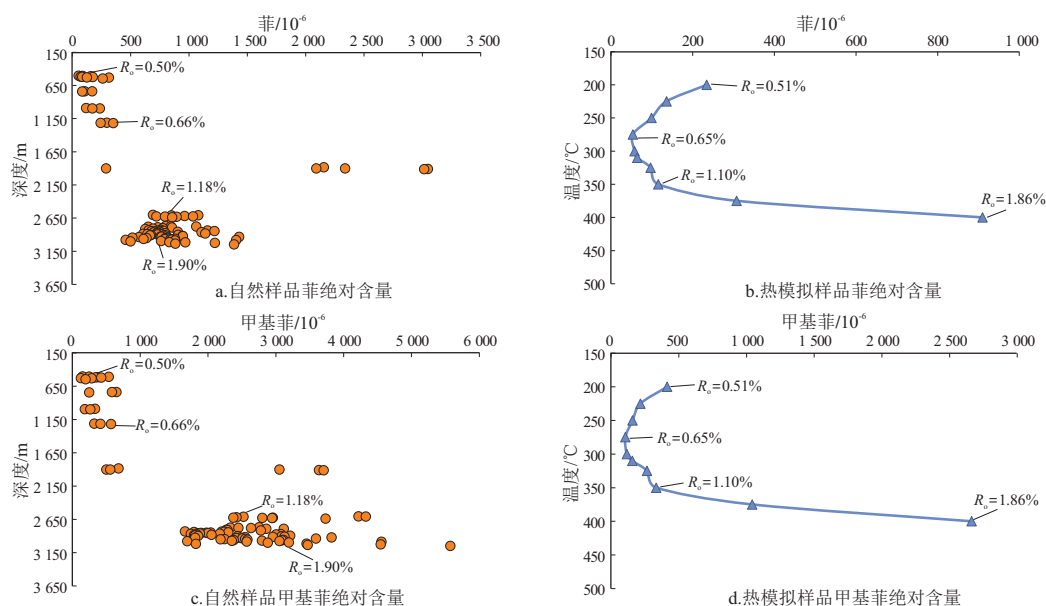


图 6 西加拿大盆地自然演化与热模拟页岩样品菲系列化合物绝对含量变化
Fig.6 Variations in absolute content of phenanthrene series in naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin

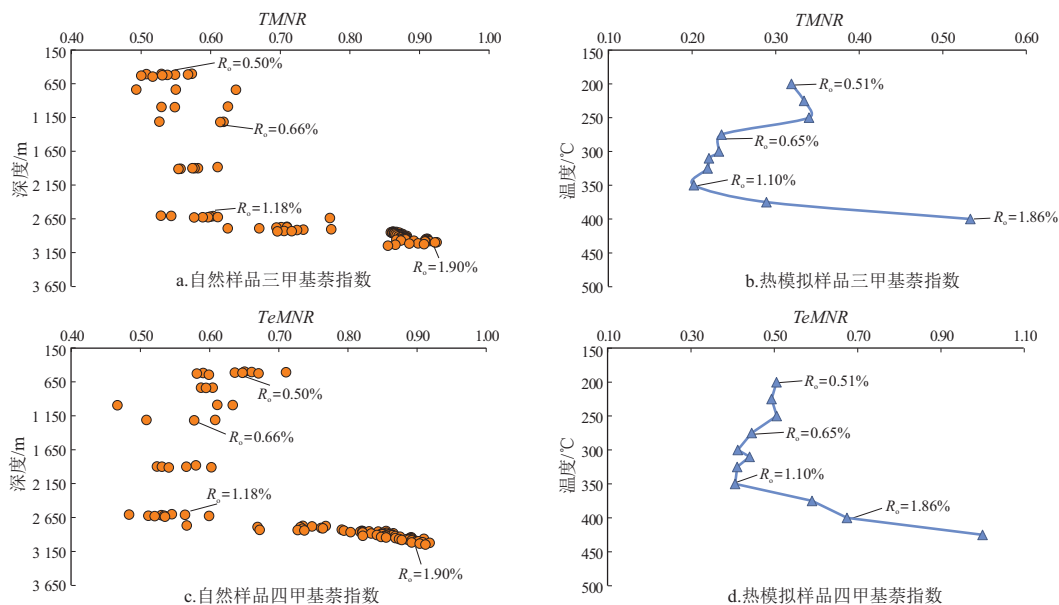


图 7 西加拿大盆地自然演化与热模拟页岩样品甲基萘系列参数变化
Fig.7 Variations of methyl naphthalene series parameters in naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin

度、四甲基萘浓度、 $TMNR$ 和 $TeMNR$ 均较为离散，造成了与热模拟系列页岩的参数差异（图 5 和图 7）。这可能是自然演化样品的实际地质条件比较复杂，烷基萘化合物不仅受到地层深度的影响，还与地层中矿物组成的催化、烃源岩的排烃及运移产生一定程度的运移分异效应（地质色层效应）、多期排出烃混合等因素有关^[29-31]。

4.2.2 甲基菲指数特征

菲系列化合物是芳烃中的重要组成部分，它们的分布主要与热演化程度有关^[32]。随着热演化程

度的加深，在甲基重排的作用下，较高稳定性的 9-MP 和 1-MP 会减少，而低稳定性的 3-MP 和 2-MP 增加，且不受沉积相变的影响，因此甲基菲参数可用来指示成熟度^[33-37]。

自然演化样品中 4 种甲基菲 (MP) 异构体相对含量随着深度呈现规律性变化 (图 8a)。在埋深超过 2 600 m 之后，3-MP 和 2-MP 的相对含量明显增加，而 9-MP 和 1-MP 相对含量则明显减小，这与前人关于异构体稳定性的研究成果相符^[33-34]。热模拟样品中甲基菲异构体相对含量变化比较大

表 2 西加拿大盆地热模拟样品萘、菲参数

Table 2 Parameters of methylphenanthrene in thermally simulated samples from Western Canada Basin

温度/℃	R_o /%	TMNR	TeMNR	(9+1)-/ (3+2)-MP	2,3-/ 1,9-DMP	(2,3+1,9)-/ (1,8+1,2)-DMP	MPI_1	MPI_2
200	0.51	0.32	0.51	1.97	0.52	1.21	0.41	0.43
225	0.54	0.33	0.49	1.58	0.59	1.19	0.49	0.52
250	0.59	0.34	0.51	1.64	0.84	1.06	0.47	0.51
275	0.65	0.24	0.45	1.59	1.04	0.79	0.56	0.63
300	0.76	0.23	0.41	1.38	1.03	0.66	0.67	0.79
310	0.81	0.22	0.44	1.33	1.47	0.64	0.71	0.89
325	0.93	0.22	0.41	1.18	1.51	0.75	0.82	1.04
350	1.10	0.20	0.41	1.02	1.77	0.95	0.92	1.16
375	1.49	0.29	0.59	0.72	2.60	0.98	1.24	1.53
400	1.86	0.53	0.67	0.53	5.42	1.15	1.45	1.72
425	2.15	-	1.00	0.22	17.57	3.09	1.78	2.12
450	2.28	-	-	0.11	13.02	2.93	0.96	1.12

注: $TMNR = (1,3,7-)/(1,3,7-+1,2,5-)$ TMN; $TeMNR = 1,3,6,7-TeMN/[1,3,6,7+(1,2,5,6+1,2,3,5)-TeMN]$; $MPI_1 = 1.5 \times (2-MP+3-MP)/(P+1-MP+9-MP)$; $MPI_2 = 3 \times (2-MP)/(P+1-MP+9-MP)$ 。

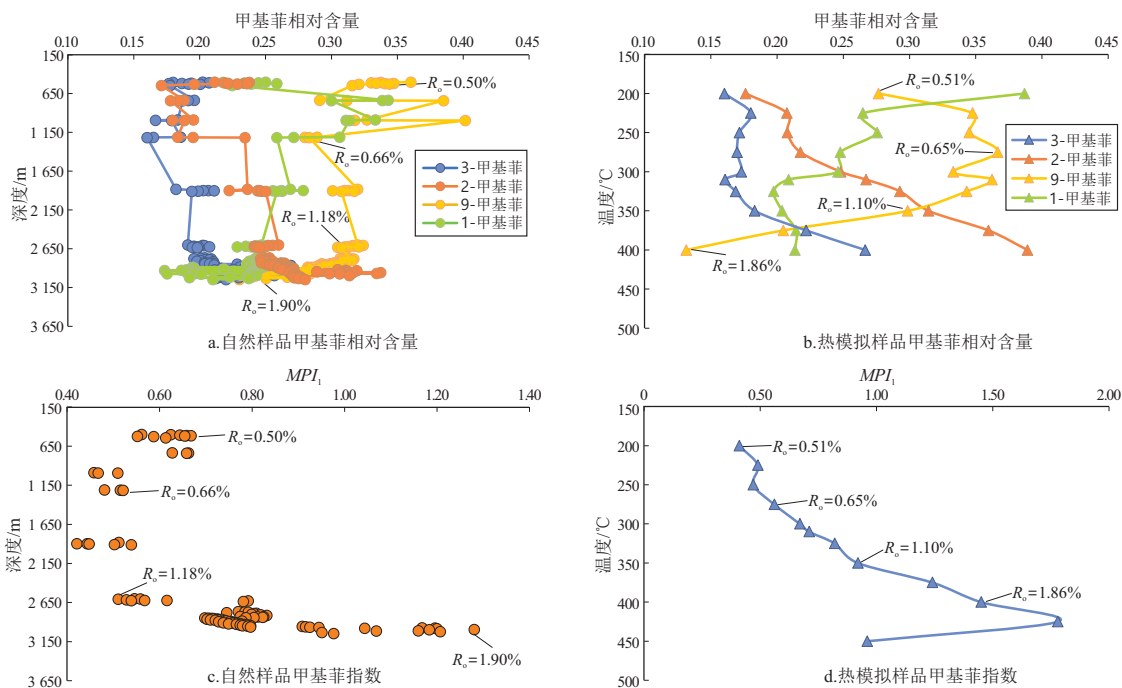


图 8 西加拿大盆地自然演化与热模拟页岩样品甲基菲相对含量和 MPI_1 指数变化

Fig.8 Variations of relative abundance and MPI_1 of various isomers of methylphenanthrene with depth/temperature in naturally evolved and thermally simulated shale samples from Western Canada Basin

(图 8b),随着模拟温度的升高,3-MP 和 2-MP 的相对含量会持续增加,9-MP 和 1-MP 含量则快速下降,特别是 9-MP。甲基菲指数 (MPI_1) 与甲基萘类似,对成熟度也有很好的指示作用。

自然演化样品的 MPI_1 显示出良好的规律性,即随埋深的增加而逐渐升高(图 8c),且在埋深达到 2 500 m 之后快速升高。从图 8d 可以看出,热模拟样品 MPI_1 指数也呈现规律性变化,在低熟—成熟阶段变化不大,在高成熟阶段,表现出先增大后减小的趋势。这是由于热力的作用,3-甲基菲

和 2-甲基菲在甲基重排的作用下含量升高,参数中有甲基菲和菲的共同参与,表明受到了甲基重排和脱甲基化的双重作用,脱甲基化占据主导作用时, MPI_1 指数就会下降。 MPI_2 指数与 MPI_1 指数具有相同的变化趋势,表明直至 425 °C 仍未发生演化机理的转变(表 2)。

4.3 芳烃演化机理探讨

4.3.1 芳烃差异演化机理

热模拟实验能够比较好地反映有机质的热演化历程,但有些结果仍与自然演化不同,这主要受

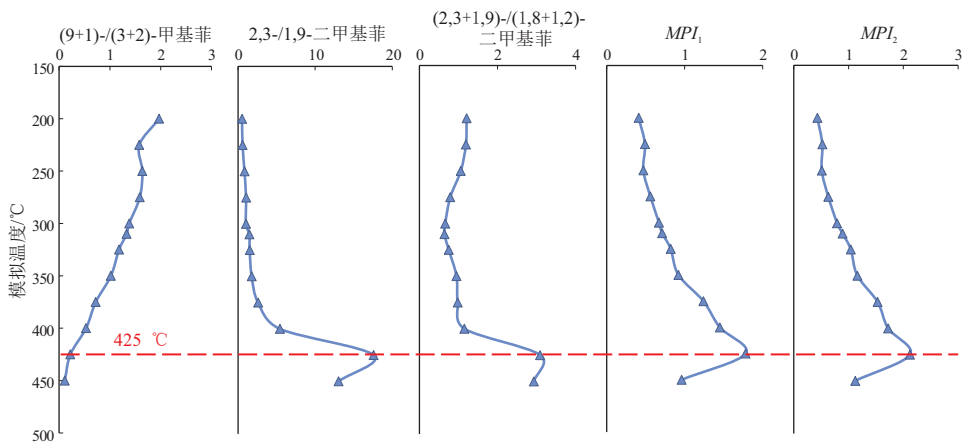


图 9 西加拿大盆地热模拟系列样品菲系列化合物参数变化趋势

Fig.9 Trend of variations in parameters of phenanthrene series compounds in thermally simulated series samples from Western Canada Basin

升温速率的影响,即温度和时间的叠加作用。热模拟实验是在人为的干预下使烃源岩快速成熟和生排烃,其温度高于同等埋深下的正常地层温度,这种独特的热演化使烃源岩生成的油或抽提物中的可溶有机质与自然热演化过程中形成的油具有不同的分子地球化学特征。这种短时间高温会导致有机质热解产生分子量较小的自由基碎片,当温度下降时,这些自由基会通过热合成再次结合形成多环芳烃^[38]。

其次这种差异与有机质在源岩中的赋存状态也可能有关。由于无机矿物中强极性离子的电子诱导效应或电子迁移,处于物理和化学吸附态存在的可溶有机质改变了C-C、C-H和C-O等键的电子云,使这些化学键的键能降低,活化能相对变小,易于断裂并生成小分子化合物^[39];而人工压制的岩心柱子与自然烃源岩样品相比,缺少在地层下经历长时间的压实作用、胶结作用和重结晶等成岩作用,导致物理、化学吸附态存在的可溶有机质含量较少。

因此,实验样品内三甲基萘和四甲基萘的浓度远低于自然样品,且随着温度的升高表现为先降低后升高又降低,而热稳定性较差的1,2,5-三甲基萘和1,2,5,6-四甲基萘在成熟—高熟阶段依然存在。

4.3.2 萘菲参数适用性范围

萘在350℃出现拐点,即温度低于350℃时,热模拟样品三甲基萘指数与自然系列样品趋势相反;350℃之后指标参数趋势一致(图5)。菲指标参数在425℃出现拐点,即在温度低于425℃时,热模拟与自然系列样品趋势一致;而温度高于425℃时,与自然系列样品趋势相反(图9)。出现这种现

象的原因可能是萘、菲系列化合物在演化过程中受到升温速率和赋存状态等影响,萘、菲系列化合物相态分别在350℃和425℃达到临界条件,产生不一样的演化机理。

5 结论

(1)西加拿大盆地自然系列页岩三甲基萘和四甲基萘、菲和甲基菲绝对含量相对较高,且随着演化程度的增加而增加;热模拟系列页岩的菲和甲基菲绝对含量和变化趋势在较高的热演化程度下依然保持与自然系列相同,而三甲基萘和四甲基萘绝对含量相对较低,且变化趋势不同,随成熟度的增加先增加后减少。

(2)自然系列页岩 $TMNR$ 值随埋深逐渐增大,而热模拟系列页岩 $TMNR$ 值先减小后增大。自然系列和热模拟系列页岩 $TeMNR$ 值、 MPI 值变化具有协同性,分别为随成熟度增加先减小后增大和随成熟度的增加而增加。表明菲系列化合物可有效指示热模拟条件和自然演化条件下的页岩成熟度。

(3)热模拟实验在一定温度范围内能够比较好地反演芳烃的热演化历程,即 $TMNR$ 值在350℃之前,热模拟页岩与自然演化页岩的规律不同,350℃之后,二者规律相同;烷基菲相关参数在425℃之前,热模拟页岩与自然演化页岩的规律相同,当超过425℃时,二者趋势相反,这主要受温度达到临界值而导致芳烃演化机理改变以及升温速率和有机质赋存状态等因素的影响。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

郑伦举、黄海平参与实验设计;葛祝时、左兆喜完成实验操作;葛祝时、肖七林、左兆喜参与论文写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The study was designed by ZHENG Lunju and HUANG Haiping. The experimental operation was completed by GE Zhushi and ZUO Zhaoxi. The manuscript was drafted and revised by GE Zhushi, Xiao Qilin and ZUO Zhaoxi. All authors have read the last version of the paper and consented to its submission.

参考文献:

- [1] HUGHES W B, HOLBA A G, DZOU L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3581–3598.
- [2] 曹新星,李艳,王丽,等.松辽盆地上白垩统嫩江组三四段沉积有机质及多环芳烃化合物组成分布与古气候意义[J].地球化学,2015,44(6):536–545.
CAO Xinxing, LI Yan, WANG Li, et al. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Upper Cretaceous Nenjiang Formation of Songliao Basin and its paleoclimate significance [J]. *Geochimica*, 2015, 44(6): 536–545.
- [3] 陈治军,张亚雄,王永昌,等.多芳烃参数定量评价烃源岩成熟度的方法:以银额盆地中生界烃源岩为例[J].石油实验地质,2022,44(1):139–149.
CHEN Zhijun, ZHANG Yaxiong, WANG Yongchang, et al. Quantitative assessment of source rock maturity with multiple aromatic parameters: a case study of Mesozoic source rocks in Yingen–Ejinaqi Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(1): 139–149.
- [4] REQUEJO A G, SASSEN R, MCDONALD T, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10/11): 1017–1033.
- [5] ASAHINA K, SUZUKI N. Methylated naphthalenes as indicators for evaluating the source and source rock lithology of degraded oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 124: 46–62.
- [6] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide volume 2: biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [7] 郝海燕,赵静,刘海生,等.海洋沉积物中芳香烃预测中国南海潮汕坳陷油气圈闭方法[J].石油学报,2018,39(5):528–540.
HAO Haiyan, ZHAO Jing, LIU Haisheng, et al. Prediction of oil and gas reservoir traps by aromatic hydrocarbons from seabed sediments in Chaoshan Depression, South China Sea [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 39(5): 528–540.
- [8] 陈建平,孙永革,钟宁宁,等.地质条件下湖相烃源岩生排烃效率与模式[J].地质学报,2014,88(11):2005–2032.
CHEN Jianping, SUN Yongge, ZHONG Ningning, et al. The efficiency and model of petroleum expulsion from the lacustrine source rocks within geological frame [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(11): 2005–2032.
- [9] 黄凌松,董若婧,刘羽汐,等.萘菲系列化合物成熟度参数适用性探讨:基于热压生排烃模拟实验[J].矿物岩石地球化学通报,2023,42(1):122–134.
HUANG Lingsong, DONG Ruojing, LIU Yuxi, et al. Discussion on the applicability of maturity parameters of naphthalene and phenanthrene series compounds: insights from the thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2023, 42(1): 122–134.
- [10] 林玉祥,郝石生.模拟实验中芳烃气相色谱参数的热演化特征[J].地球化学,1995,24(S1):16–23.
LIN Yuxiang, HAO Shisheng. Thermal evolution characteristics of phenanthrene and alkyl-phenanthrene in thermal simulation experiment [J]. *Geochimica*, 1995, 24(S1): 16–23.
- [11] 杨娟,王作栋,薄海波,等.下马岭组油页岩热模拟实验提取物中三芴系列化合物演化特征[J].天然气地球科学,2019,30(7):1063–1071.
YANG Juan, WANG Zuodong, BO Haibo, et al. Evolution characteristics of trifuorene compounds in the extracts of oil shale of Xiaomaling Formation by thermal simulation test [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2019, 30(7): 1063–1071.
- [12] 郭瑞超,隋风贵,曾治平,等.芳烃参数重建原油成熟度及其在哈山地区的应用[J].石油实验地质,2016,38(5):679–684.
GUO Ruichao, SUI Fenggui, ZENG Zhiping, et al. Aromatic parameter reconstruction of crude oil maturity and its application in Hala' alate area [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(5): 679–684.
- [13] 何大祥,唐友军,郑彬,等.生排烃热模拟中页岩生物标志化合物的变化及其地质意义[J].断块油气田,2020,27(6):689–694.
HE Daxiang, TANG Youjun, ZHENG Bin, et al. Changes of shale biomarkers in thermal simulation of hydrocarbon generation and expulsion and its geological significance [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2020, 27(6): 689–694.
- [14] LECKIE D A, BHATTACHARYA J P, BLOCH J D, et al. Cretaceous Colorado/Alberta Group of the Western Canada Sedimentary Basin [M] // MOSSOP G D, SHETSEN I. Geological atlas of the Western Canada Sedimentary Basin. Calgary: Canadian Society of Petroleum Geologists and Alberta Research Council, 1994: 335–352.
- [15] CREANEY S, ALLAN J. Hydrocarbon generation and migration in the Western Canada Sedimentary Basin [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1990, 50(1): 189–202.
- [16] 林候飞,黄海平,蒋文龙,等.西加拿大盆地二白斑组地球化学特征与页岩油有利勘探区筛选[J].新疆石油地质,2017,38(1):119–126.
LIN Houfei, HUANG Haiping, JIANG Wenlong, et al. Geochemical characteristics and favorable areas for shale prospecting in Second White Specks Formation, Western Canada Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2017, 38(1): 119–126.
- [17] SYNNOTT D P, DEWING K, SANEI H, et al. Influence of refractory organic matter on source rock hydrocarbon potential: a case study from the Second White Specks and Belle Fourche formations, Alberta, Canada [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 85: 220–232.
- [18] 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.
- [19] 赵哈, 马中良, 郑伦举, 等. 有限空间温压共控热模拟油气产物地球化学特征 [J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(1): 73-83.
- ZHAO Han, MA Zhongliang, ZHENG Lunju, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbon products under thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(1): 73-83.
- [20] 赵红静, 张敏, 王志勇. 煤系烃源岩中正构烷烃、芳烃绝对含量及倾油倾气性判识 [J]. *中国科学 (D 辑: 地球科学)*, 2008, 38(S2): 47-54.
- ZHAO Hongjing, ZHANG Min, WANG Zhiyong. Oil and gas potential assessment for coal measure source rocks on absolute concentration of *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2009, 52(1): 51-58.
- [21] 魏彩云, 张斌, 胡国艺, 等. 烃源岩热模拟分子标志物演化特征及分子解析 [J]. *地球化学*, 2021, 50(6): 602-611.
- WEI Caiyun, ZHANG Bin, HU Guoyi, et al. Evolution characteristics and molecular analysis of molecular markers in pyrolysis from source rocks [J]. *Geochimica*, 2021, 50(6): 602-611.
- [22] FORSTER P G, ALEXANDER R, KAGI R I. Identification and analysis of tetramethylnaphthalenes in petroleum [J]. *Journal of Chromatography A*, 1989, 483: 384-389.
- [23] STRACHAN M G, ALEXANDER R, KAGI R I. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments; effects of source and maturity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1255-1264.
- [24] KILLOPS S D. Novel aromatic hydrocarbons of probable bacterial origin in a Jurassic lacustrine sequence [J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(1): 25-36.
- [25] RADKE M, WELTE D H, WILLSCH H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin; relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(1): 1-10.
- [26] ALEXANDER R, KAGI R I, ROWLAND S J, et al. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(2): 385-395.
- [27] VAN AARSSSEN B G K, HESSELS J K C, ABBINK O A, et al. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(3): 1231-1246.
- [28] 周佩瑜. 石油烃中烷基萘的形成机理及其地球化学意义 [J]. *地质科技情报*, 2008, 27(5): 92-96.
- ZHOU Peiyu. Formation mechanism of alkylated naphthalene in petroleum hydrocarbon and its geochemistry significance [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2008, 27(5): 92-96.
- [29] 俞頔, 崔志松, 沈冰芳, 等. 生物降解作用对烷基萘异构体分布的影响及其控制因素 [J]. *地球化学*, 2014, 43(2): 149-156.
- YU Di, CUI Zhisong, SHEN Bingfang, et al. The effect of biodegradation on distribution of alkyl naphthalene isomers and controlling factors [J]. *Geochimica*, 2014, 43(2): 149-156.
- [30] 卢双舫, 张敏. 油气地球化学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
- LU Shuangfang, ZHANG Min. *Oil and gas geochemistry* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.
- [31] 陈治军, 张佳琪, 牛凌燕, 等. 芳烃参数在湖相烃源岩成熟度评价中的适用性: 以银根—额济纳旗盆地中生界烃源岩为例 [J]. *石油学报*, 2020, 41(8): 928-939.
- CHEN Zhijun, ZHANG Jiaqi, NIU Lingyan, et al. Applicability of aromatic parameters in maturity evaluation of lacustrine source rocks; a case study of Mesozoic source rocks in Yingen-Ejinaqi Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(8): 928-939.
- [32] BUDZINSKI H, GARRIGUES P, CONNAN J, et al. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(10): 2043-2056.
- [33] 包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等. 甲基菲比值与有机质热演化的关系 [J]. *江汉石油学院学报*, 1992, 14(4): 8-13.
- BAO Jianping, WANG Tieguan, ZHOU Yuqi, et al. The relationship between methyl phenanthrene ratios and the evolution of organic matter [J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 1992, 14(4): 8-13.
- [34] 肖贤明, 傅家谟, 刘德汉, 等. 沥青质反射率在油气评价中的应用初探 [J]. *自然科学进展*, 1992(2): 142-148.
- XIAO Xianming, FU Jiamo, LIU Dehan, et al. Application of asphaltene reflectance in oil and gas evaluation [J]. *Progress in Natural Science*, 1992(2): 142-148.
- [35] 阙永泉, 郑伦举, 秦建中, 等. 镜质体反射率热演化规律研究 [J]. *地质科学*, 2014, 49(3): 842-849.
- QUE Yongquan, ZHENG Lunju, QIN Jianzhong, et al. Study on thermal evolution rule of vitrinite reflectance [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2014, 49(3): 842-849.
- [36] 王兆明, 罗晓容, 陈瑞银, 等. 有机质热演化过程中地层压力的作用与影响 [J]. *地球科学进展*, 2006, 21(1): 39-46.
- WANG Zhaoming, LUO Xiaorong, CHEN Ruiyin, et al. Effects and influences of pore pressures on organic matter's maturation [J]. *Advances in Earth Science*, 2006, 21(1): 39-46.
- [37] 邱楠生, 汪为孝, 谢明举. 沉积盆地中镜质组反射率异常的物理化学环境探讨 [J]. *地质学报*, 2006, 80(11): 1760-1769.
- QIU Nansheng, WANG Weixiao, XIE Mingju. Study on the physical and chemical environments of abnormal vitrinite reflectance evolution in the sedimentary basins [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(11): 1760-1769.
- [38] 朱东亚, 金之钧, 胡文瑄, 等. 异常热作用对油藏原油的影响: 以塔里木盆地塔中 18 井为例 [J]. *中国科学 (D 辑: 地球科学)*, 2008, 38(3): 294-306.
- ZHU Dongya, JIN Zhijun, HU Wenxuan, et al. The impact of abnormal thermal action on crude oil in the reservoir: taking well Tazhong 18 in the Tarim Basin as an example [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2008(3): 294-306.
- [39] 郑伦举, 秦建中, 张渠, 等. 中国海相不同类型原油与沥青生气潜力研究 [J]. *地质学报*, 2008, 82(3): 360-365.
- ZHENG Lunju, QIN Jianzhong, ZHANG Qu, et al. Gas-generation potentiality of various marine crude oil and bitumen in China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3): 360-365.