

原油多环芳烃单体碳同位素组成在热演化过程中的变化规律

费才胜, 王铁冠*, 宋到福*, 陈践发, 李媛, 陆振港, 邵大正

中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

* 通讯作者, E-mail: wwttgg03@aliyun.com(王铁冠), songdaofu2008@163.com(宋到福)

2025-06-06收稿, 2025-11-11修回, 2025-11-24接受, 2026-01-16网络版发表

国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目(U19B6003)资助

摘要 芳烃单体碳同位素分析技术是突破超深层油气源对比技术瓶颈的潜在关键手段, 但目前尚缺乏关于热演化过程中芳烃单体碳同位素组成变化规律的系统性研究。本研究以塔里木盆地典型海相原油为对象, 通过封闭体系黄金管无水热模拟实验, 系统揭示了原油中多环芳烃组分及其单体碳同位素组成在热演化过程中的变化规律。实验表明, 原油中常见的萘、菲、蒽及二苯并噻吩系列化合物的丰度及相对组成在热演化过程均发生显著变化。根据单体碳同位素在热演化过程中的变化规律, 可以将芳烃化合物划分为两类: 一类为萘、菲、蒽、二苯并噻吩等母体化合物及部分烷基二苯并噻吩化合物, 其单体碳同位素值或组成在热演化过程中基本不变; 另一类为其他烷基取代芳烃化合物, 其碳同位素值在低温阶段基本不变, 但随温度的进一步升高, 去甲基化作用会导致其碳同位素值逐渐变大。鉴于不同芳烃化合物前体或来源的差异, 以及部分芳烃单体碳同位素组成不受热蚀变化作用影响的特性, 芳烃单体碳同位素分析技术有望成为超深层油-源判识的关键手段, 对超深层油气成藏研究具有重要科学价值。

关键词 超深层油气, 黄金管热模拟, 芳烃化合物, 单体碳同位素, 热演化规律

1 引言

近十年来, 中国在超深层油气勘探取得连续重大突破, 在塔里木、四川、准噶尔等盆地埋深超过6000米的地层中陆续获得一系列重大发现, 充分展现了我国超深层巨大的油气资源潜力(马永生等, 2022)。统计数据显示, 仅埋深超过8000米的油气地质资源总量便高达176亿吨, 占全国油气剩余资源总量的33%(何登发等, 2023)。其中, 塔里木盆地是我国陆上油气“增储上产”潜力最大的盆地之一, 埋深超过6000米的石油和天然气资源分别占该盆地油气总资源量的83.2%和63.9%, 深层-超深层油气资源量约占全国的一半(赵文智等, 2023)。目前该盆地勘探开发已全面进入超深层阶段, 并建成我国规模最大的超深层油气生产基地。鉴于当前超深层整体探明程度仍然较低, 未来勘探前景广阔, 超深层已成为我国油

气增储上产的关键战略方向(贾承造, 2023)。

由于埋深大、温压条件高且地质时代古老, 超深层原油普遍具有较高的热演化程度, 多以轻质油和凝析油为主, 对应的烃源岩也多处于高成熟至过成熟阶段。较高的热演化程度导致超深层轻质油或凝析油及其源岩中, 常用于油源判识的生物标志物含量显著降低甚至完全消失(梁狄刚和陈建平, 2005; 崔景伟等, 2013)。此外, 在长期深埋过程中, 超深层油气及其源岩经历的复杂次生变化, 如热裂解及TSR作用等, 会导致常规生物标志物油源对比指标失效(Huang等, 2016; 李峰等, 2021)。因而, 超深层油源对比及判识成为石油地质学领域极具挑战性的科学难题, 严重制约了对超深层油气成藏机理与分布规律的系统认识。

芳烃类化合物作为原油和烃源岩可溶有机质的重要组成部分, 凭借其优异的热稳定性广泛分布于各类地质样品

中文引用格式: 费才胜, 王铁冠, 宋到福, 陈践发, 李媛, 陆振港, 邵大正. 2026. 原油多环芳烃单体碳同位素组成在热演化过程中的变化规律. 中国科学: 地球科学, 56(2): 667–679, doi: [10.1360/SSTe-2025-0166](https://doi.org/10.1360/SSTe-2025-0166)

英文引用格式: Fei C, Wang T, Song D, Chen J, Li Y, Lu Z, Shao D. 2026. The variation of polycyclic aromatic hydrocarbon compound-specific carbon isotopic composition in crude oil during thermal evolution. Science China Earth Sciences, 69(2): 647–659, <https://doi.org/10.1007/s11430-025-1775-1>

中,包括超深层原油、高-过成熟烃源岩及焦沥青等。传统上,芳烃化合物组成已被成功应用于母源输入示踪、沉积环境判别、热演化程度评价等研究(Radke等, 1982a; Hughes等, 1995; Sivan等, 2008)。然而,随着成熟度升高,芳烃化合物在热演化过程中会发生显著的脱烷基作用(如甲基芳烃的去甲基化反应),该效应在高温高压条件下尤为显著,导致芳烃分子组成会发生显著改变,从而严重制约了传统芳烃参数在超深层油气研究中的应用(Huang等, 2015)。为了克服这一局限并更深入挖掘芳烃所蕴含的信息,学者们开始关注芳烃单体化合物碳同位素组成的研究。已有研究表明,芳烃单体碳同位素组成主要受有机质类型和沉积环境控制。Radke等(1998)对煤和海相页岩中烷基菲的分子稳定碳同位素组成进行了研究,结果证实菲和甲基菲的稳定碳同位素组成主要受有机质类型控制,而不是成熟度。熊永强等(2004)进一步研究表明,来源于煤系地层的烷基萘、烷基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对于海相来源的明显富集 ^{13}C 。Maslen等(2011)通过比较不同地质年代的原油中这些芳烃化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发现,较年轻的原油(如白垩纪和侏罗纪)通常比古老的原油(如古生代的泥盆纪和奥陶纪)具有更大的碳同位素值,且特定的芳烃单体(如1,6-DMN、1,2,5-TMN、1-MP和9-MP)碳同位素组成差异则与沉积环境有关。张敏等(2013)对来自塔里木盆地海相、吐哈盆地沼泽相及湖相和柴达木盆地湖相烃源岩样品芳烃单体烃碳同位素组成特征分析发现,不同沉积环境的烃源岩芳烃馏分单体烃碳同位素组成呈现出 $\delta^{13}\text{C}$ 湖相 $>\delta^{13}\text{C}$ 沼泽相 $>\delta^{13}\text{C}$ 海相的规律。张敏等(2014)对塔里木油田不同地区的上奥陶统烃源岩和寒武系-下奥陶统烃源岩抽提物芳烃单体碳同位素组成分析发现,芳烃单体烃碳同位素组成除受热演化程度影响外,还受有机质来源、沉积环境和成烃过程的影响。Le Métayer等(2014)对主要来自澳大利亚西北大陆架不同年代、岩相类型和热成熟度的原油中芳烃单体碳同位素组成进行了研究,发现了1,6-DMN和1,2,5-TMN异构体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异显著,反映了陆源与海源有机质的混合。由于有机质类型和沉积环境控制了芳烃单体碳同位素组成,因此不同烃源岩层及其来源原油的芳烃单体碳同位素必然存在一定差异,这使得芳烃单体碳同位素也可以有效应用于母源输入示踪、沉积环境判别及油源判别等研究中。

值得注意的是,最新研究发现,脱烷基作用对芳烃单体化合物的碳同位素组成影响有限,特别是对母核芳烃的碳同位素组成基本不产生影响(Chen等, 2016)。这一特性使得芳烃单体碳同位素分析技术有望成为突破超深层油气源对比技术瓶颈的关键手段。然而,目前尚缺

乏关于热演化过程中芳烃单体碳同位素组成变化规律的系统研究,严重制约了该技术在超深层油气来源研究中的应用。本研究以塔里木盆地典型海相原油为对象,通过封闭体系黄金管无水热模拟实验,结合芳烃单体碳同位素分析技术,系统揭示了原油中多环芳烃组分及其单体碳同位素在热演化过程中的变化规律和意义,为芳烃单体碳同位素技术在超深层油源对比中的应用提供理论基础。

2 样品与实验条件

2.1 样品

原油样品采自塔里木盆地麦盖提斜坡玉北1井,该井原油热演化程度较低,属于低凝、含硫、高蜡的中质油。玉北1井原油密度为 $0.92\text{--}0.93\text{ g cm}^{-3}$,运动黏度为 $106.23\text{--}202.61\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$,含硫量 $0.57\%\text{--}0.74\%$,含蜡量 $5.01\%\text{--}20.00\%$ 。利用Radke和Welte(1983)建立的MPI-1与镜质体反射率($R_c=0.6\text{MPI-1}+0.4$)换算公式,计算出玉北1井的等效镜质体反射率(R_c)为 0.78% 左右。

2.2 黄金管无水热解模拟实验

实验过程中,将 $50\text{--}100\text{ mg}$ 原油样品放入一端已封闭的金管(长度 60 mm ,内径 5.5 mm)内,然后将装好样品的金管固定在冷水槽中,在氩气保护条件下,用电弧焊焊封金管,并确保金管无泄漏。

实验采用程序升温进行模拟,设置7个加热温度梯度($300\text{、}325\text{、}350\text{、}375\text{、}400\text{、}425$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$),每个温度条件下放置4根金管。升温速率设定为 $20\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$,反应釜温度首先在 2 h 内加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,然后继续升温至目标温度,并在 50 MPa 静水压力条件下恒温 72 h 。热解反应完成后,待反应釜自然冷却至室温,将所有金管再次称重,以确保未发生泄漏。随后在常压条件下开启金管,并用二氯甲烷超声提取热解产物三次,以获取液相组分(Behar等, 2008; Chen等, 2016)。为便于不同热解阶段的对比分析,本研究采用Sweeney和Burnham(1990)提出的模型方法,将各热解温度转换为相应的等效成熟度指标Easy% R_o ,所对应的Easy% R_o 范围为 $0.71\%\text{--}2.66\%$ 。

2.3 原油族组分分离和芳烃单体分离实验

称取 $30\text{--}50\text{ mg}$ 原油样品,加入 30 mL 石油醚($30\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$)充分溶解,静置 12 h 以使沥青质沉淀。随后,将沥青质沉淀后的可溶有机组分转移至填充硅胶与氧化铝(质量比为 $2:1$)的层析柱中,依次使用石油醚、二氯甲烷/石油醚(体积比 $2:1$)和二氯甲烷/甲醇(体积比 $1:1$)进行

洗脱，分别获得饱和烃、芳烃和非烃馏分(图1A)。

为确保芳烃量满足后续分析要求，对原油样品重复上述族组分分离步骤，以富集芳烃馏分。为进一步分离芳烃馏分中的不同环数的芳烃化合物，首先从富集的芳烃馏分中称取10 mg，加入适量石油醚溶解，待体积浓缩至约2 mL后，转移至填充硅胶与氧化铝(质量比为3:2)的层析柱中，进行精细分离。洗脱步骤如下：首先使用17 mL石油醚/二氯甲烷(体积比15:1)洗脱，获得单环及双环芳烃组分；随后使用23 mL石油醚/二氯甲烷(体积比4:1)洗脱三环芳烃；最后用20 mL石油醚/二氯甲烷(体积比1:2)洗脱四环及四环以上芳烃组分(图1B)。

2.4 气相色谱-质谱(GC-MS)

分析仪器为美国Agilent 6890GC，色谱柱为HP-5MS (60 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样量：1 μL；色谱仪进样口温度为300 °C。色谱升温程序为：初温为80 °C，恒温1 min，以3 °C min⁻¹升至310 °C，恒温20 min，载气为氦气；质谱为四极杆质量选择检测器，离子源为EI源，离子源温度为230 °C，电子输出能量为70 eV，四极杆温度为150 °C。化合物的鉴定依据质谱、相对保留时间及文献资料(Emsbo-Mattingly和Litman, 2016)的对比完成。

在芳烃样品分析前，加入0.4 μg全氘代二苯并噻吩作为内标物，利用Data Analysis工作站对色质数据进行峰面积积分，峰面积用于计算浓度，在定量计算时，未考虑样品中各化合物之间的响应系数差异。使用以下公式计算浓度： $C_A/C_I=S_A/S_I$ 和 $C_I=m_1/m_0$ ，其中， C_A 代表原油中芳烃化合物的浓度(μg mg⁻¹)； C_I 代表内标化合物的浓度(μg mg⁻¹)； S_A 是原油中芳烃化合物的峰面积； S_I 是内标化合物的峰面积； m_1 和 m_0 则分别代表内标化合物的质量和原油的质量。

2.5 气相色谱-氧化系统-稳定同位素质谱(GC-GC5-IRMS)

分析仪器为英国Elementar UK Limited GC-GC5-Precision型气相色谱-氧化系统-稳定同位素质谱仪，色谱柱为AB-PONA(50 m×0.2 mm×0.5 μm)。进样量：4 μL；色谱升温程序为：初温为100 °C，恒温1 min，以5 °C min⁻¹升至300 °C，并恒温20 min，载气为氦气；GC5氧化系统条件：氧化反应管温度为850 °C。同位素质谱分析条件：离子源为EI源；电离能为70 eV。双环芳烃组分碳同位素测试时升温程序：初温为100 °C，恒温1 min，以15 °C min⁻¹升至180 °C，然后以1.5 °C min⁻¹升至270 °C，再以15 °C min⁻¹升至310 °C，并恒温15 min。三环芳烃组分碳同位素测试时升温程序：初温为100 °C，恒温

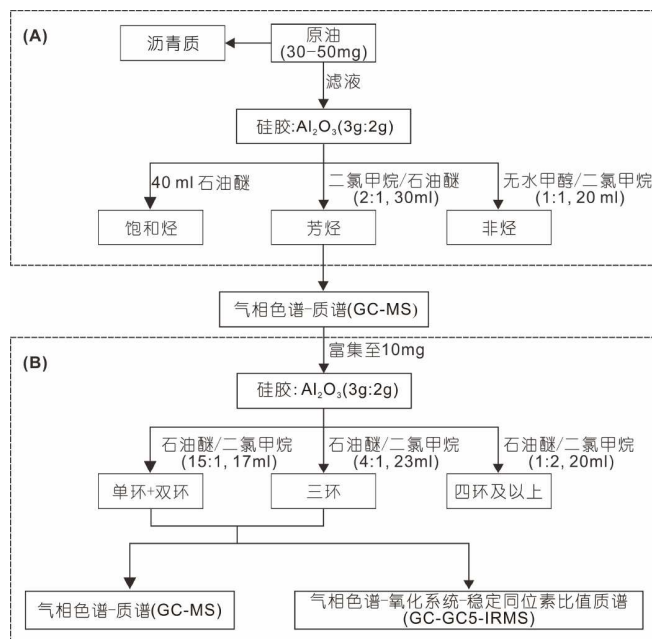


图1 原油族组分分离及芳烃亚馏分单体分离实验流程图。(A) 原油族组分分离；(B) 芳烃亚馏分单体分离

1 min，以15 °C min⁻¹升至200 °C，然后以2 °C min⁻¹升至290 °C，再以10 °C min⁻¹升至310 °C，并恒温20 min。碳同位素测定采用V-PDB标准校准。每个样品进行不少于3次平行测试，确保单体化合物的碳同位素测定结果的差值小于0.6‰，并以3次测定结果的平均值作为该样品的最终结果。对多环芳烃的定性，是以GC-MS峰型、相对保留时间和出峰相对顺序对比得到。

3 玉北1井原油原始芳烃组成特征

玉北1井原油未加热的原始芳烃组成分布特征如图2所示，其主要芳烃组分包括萘、菲、联苯、苈、二苯并噻吩、二苯并呋喃以及蒽系列化合物，占芳烃总量的95%以上。其中，菲系列化合物的相对含量最高，占芳烃总量的35.63%；其次为萘系列化合物，达31.05%；苈、二苯并噻吩和二苯并呋喃系列化合物的相对含量分别为5.52%、18.58%和2.70%；联苯系列占芳烃总量的2.20%，而蒽系列占芳烃总量的1.59%。其他多环芳烃，如荧蒽、芘、花、苯并苈、苯并蒽、苯并荧蒽和苯并芘系列的相对含量均小于1%。此外，根据内标法计算的玉北1井原油中萘、菲、苈、二苯并噻吩和二苯并呋喃系列化合物的绝对浓度分别为1.15、1.32、0.20、0.69和0.10 μg mg⁻¹(图3)。在苈、二苯并噻吩和二苯并呋喃系列化合物中，二苯并噻吩系列的含量最高，其次为苈系列化合物，二苯并呋喃系列的含量最低，呈现出明显的海相原油特征(Pu等, 1990)。

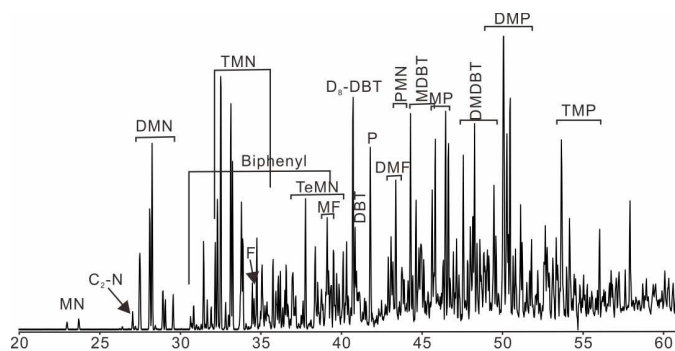


图2 玉北1井原油芳烃总离子流图。MN: 甲基萘; C₂-N: C₂-烷萘; DMN: 二甲基萘; TMN: 三甲基萘; TeMN: 四甲基萘; PMN: 五甲基萘; P: 菲; MP: 甲基菲; DMP: 二甲基菲; TMP: 三甲基菲; F: 苈; MF: 甲基苈; DMF: 二甲基苈; DBT: 二苯并噻吩; MDBT: 甲基二苯并噻吩; DMBT: 二甲基二苯并噻吩

4 热模拟过程中芳烃组成变化规律

不同温度阶段液态热模拟产物实际上代表了不同热演化阶段的原油, 因此下述文中提及的液态模拟产物中芳烃组成的变化, 其实是反映了原油在热演化过程中芳烃含量及相对组成的变化规律。

4.1 芳烃含量变化

在热模拟过程中, 液态模拟产物中萘及烷基萘系列化合物含量变化趋势基本一致, 均呈现出随温度升高先上升后下降的特点(图4)。具体而言, 当温度低于350 °C (Easy% R_o =1.08%)时, 模拟产物中萘系列化合物含量较低, 且随温度变化不大。这与原油中沥青质含量较少或沥青质中吸附萘系列化合物含量较低有关, 因为在300–350 °C范围内, 芳烃主要来源于沥青质吸附芳烃的释放(Wu等, 2020)。当温度达到350 °C (Easy%

R_o =1.08%)之后, 萘系列化合物含量随温度升高快速增加。这个阶段液态产物中萘系列化合物的快速增加应主要有两个原因: 一是当模拟温度超过350 °C (Easy% R_o =1.08%)时, 原油中部分烃类化合物开始裂解生气, 且气体产率随温度升高而逐渐增加, 导致液态模拟产物中饱和烃等组分的含量降低, 从而造成稳定的芳烃化合物含量相对升高; 二是温度的升高会促进芳烃类化合物的生成, 包括沥青质裂解(Geng和Liao, 2002)和饱和烃芳构化(Püttmann和Villar, 1987; Strachan等, 1988; Ellis等, 1996; van Aarssen等, 1999)等。值得注意的是, 在350–425 °C (Easy% R_o =1.08%–2.18%)范围内, 甲基萘和二甲基萘的含量升高最快, 其次为三甲基萘和萘, 这表明沥青质裂解及饱和烃芳构化过程以生成甲基萘和二甲基萘为主。

当模拟温度超过400 °C (Easy% R_o =1.75%)时, 液态模拟产物中多甲基萘(四甲基萘和三甲基萘)化合物的含量开始降低; 当温度超过425 °C (Easy% R_o =2.18%)时, 萘、甲基萘和二甲基萘的含量也开始降低。当温度达到一定程度后, 萘系列化合物不仅会不断生成, 也会开始发生裂解(包括去甲基化)和稠化等作用。当萘系列化合物生成速率小于裂解和稠化速率后, 萘系列化合物的绝对浓度开始下降。对比可知, 不同取代基数的烷基萘化合物绝对浓度开始下降的温度明显不同, 取代基较少的烷基萘需要较高的裂解温度, 而取代基较多的烷基萘在相对较低的温度下裂解。这应该主要与温度升高过程中烷基萘化合物的去甲基化有关, 研究表明烷基化程度较低的化合物在去甲基化过程中需要更高的反应能, 而烷基化程度较高的化合物则更容易发生去甲基化作用(Zheng等, 2023)。

液态热模拟产物中菲、苈和二苯并噻吩的含量变化

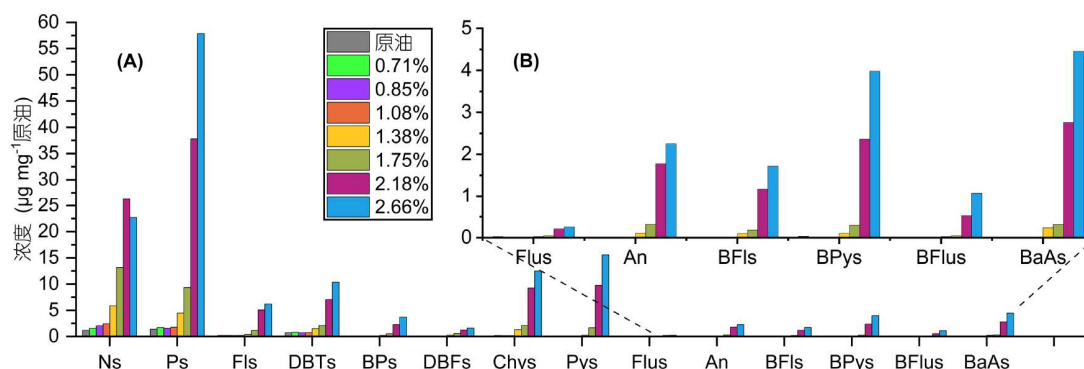


图3 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中芳烃组分的绝对浓度。Ns: 萘系列; Ps: 菲系列; Fls: 苈系列; DBTs: 二苯并噻吩系列; BPs: 联苯系列; DBFs: 二苯并呋喃系列; Chys: 蒽系列; Pys: 苈系列; Flus: 荧蒽系列; An: 蒽; BFIs: 苯并苈系列; BPys: 苯并苈系列; BFlus: 苯并荧蒽系列; BaAs: 苯并[a]苈

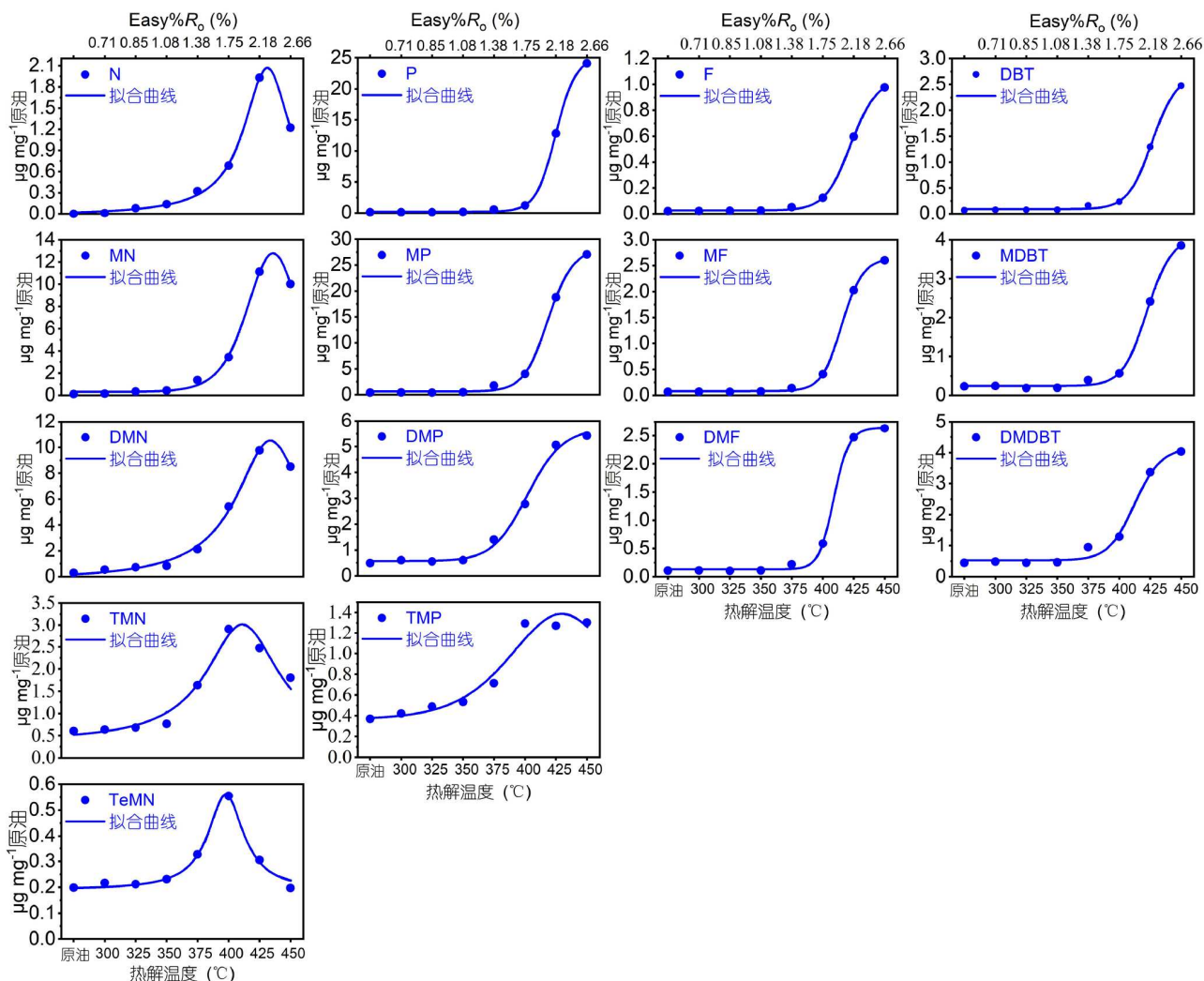


图4 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中萘、菲、芴和二苯并噻吩系列的绝对浓度。N：萘；MN：甲基萘；DMN：二甲基萘；TMN：三甲基萘；TeMN：四甲基萘；P：菲；MP：甲基菲；DMP：二甲基菲；TMP：三甲基菲；F：芴；MF：甲基芴；DMF：二甲基芴；DBT：二苯并噻吩；MDBT：甲基二苯并噻吩；DMBT：二甲基二苯并噻吩

趋势基本一致，当温度超过375 °C ($\text{Easy}\%R_o=1.38\%$)时，它们的含量随温度升高迅速增加，这也与模拟产物其他组分热解生气及新的芳烃化合物生成有关。但值得注意的是，菲、芴和二苯并噻吩系列化合物含量增加的温度要高于萘系列化合物。另外，当温度超过425 °C ($\text{Easy}\%R_o=2.18\%$)时，它们的含量也并没有明显降低，这表明三环的菲、芴和二苯并噻吩系列化合物的热稳定性要比二环的萘系列化合物更高，无论是其开始生成的温度还是稠化或热裂解的温度都更高。与萘系列化合物升温过程中主要生成甲基萘和二甲基萘化合物不同，菲系列化合物的生成则以菲和甲基菲为主。

在玉北1井原油及液态热模拟产物中，二苯并噻吩系列化合物的含量及生成量显著高于芴系列化合物，这主要原因在于该原油为海相成因且硫含量较高。已有研究

表明，海相原油中二苯并噻吩系列化合物的丰度普遍高于芴系列(Pu等, 1990; 罗斌杰和李新宇, 1993)。沥青质中可能含有噻吩和苯并噻吩化合物，这些组分通过热解释放形成二苯并噻吩类化合物(Sinninghe Damsté等, 1989)。此外，部分二苯并噻吩类化合物还可能由芴转化而来，后者可由联苯系列化合物经环化反应生成，或通过硫作用于链状烃类形成(Alexander等, 1988; 夏燕青等, 1999; Asif等, 2010)，随后通过硫对芴分子中碳原子的进一步取代形成二苯并噻吩。

4.2 芳烃相对组成变化

在热模拟过程中，芳烃化合物的相对组成显著变化。从芳烃总体组成来看，在较低温度条件下，液态热模拟产物中萘系列化合物的相对含量随温度升高逐渐增加，

而其他芳烃化合物的相对含量相应减少(图5),这主要与萘系列化合物的生成温度较低有关。当温度超过400℃(Easy% R_o =1.75%)时,随着菲、芴和二苯并噻吩系列化合物的生成以及萘系列化合物的热裂解和稠化作用,二环芳烃的相对含量开始显著下降。

具体来看,在较低温度条件下萘系列化合物主要以二甲基萘和三甲基萘为主,其他化合物的相对丰度均较低(图6)。随温度升高,萘与二甲基萘的相对丰度基本不变,但三甲基萘及多甲基萘的相对丰度逐渐降低,甲基萘的相对丰度明显升高(图6)。这一现象与Chen等(2016)在封闭体系热模拟实验中的观察结果相似。此外,Wang等(2022)在对柴达木盆地石炭系克鲁克组样品(R_o =0.9%–1.88%)烃源岩的研究中也发现,甲基萘的相对含量随成熟度增加而升高。这与温度升高的过程中,多取代基烷基萘通过去甲基化反应生成低取代基烷基萘化合物有关(Chen等,2016;Li等,2019;Wang等,2022;Song等,2025)。当温度达到425℃(Easy% R_o =2.18%)后,产物主要以甲基萘和二甲基萘为主,萘的相对丰度变化不大,但多烷基萘的相对丰度已降得非常低。这表明甲基萘与二甲基萘在实验中具有相对高的热稳定性,多烷基萘以裂解生成甲基萘与二甲基萘为主。当温度低于350℃(Easy% R_o =1.08%)时,菲系列化合物

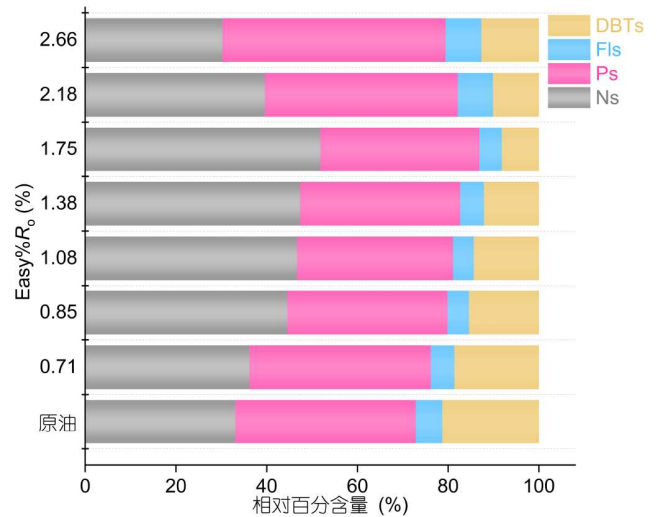


图5 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中萘、菲、芴和二苯并噻吩系列的相对丰度。Ns: 萘系列化合物; Ps: 菲系列化合物; Fls: 芴系列化合物; DBTs: 二苯并噻吩系列化合物

以烷基菲为主,且各化合物的相对丰度基本保持不变。当温度达到375℃(Easy% R_o =1.38%)后,菲和甲基菲的相对丰度随着温度的升高而增加,而二甲基菲和三甲基菲的相对丰度则开始下降,这可能与高温条件下多取代基菲的去甲基化作用有关。Radke等(1982b)的研究也

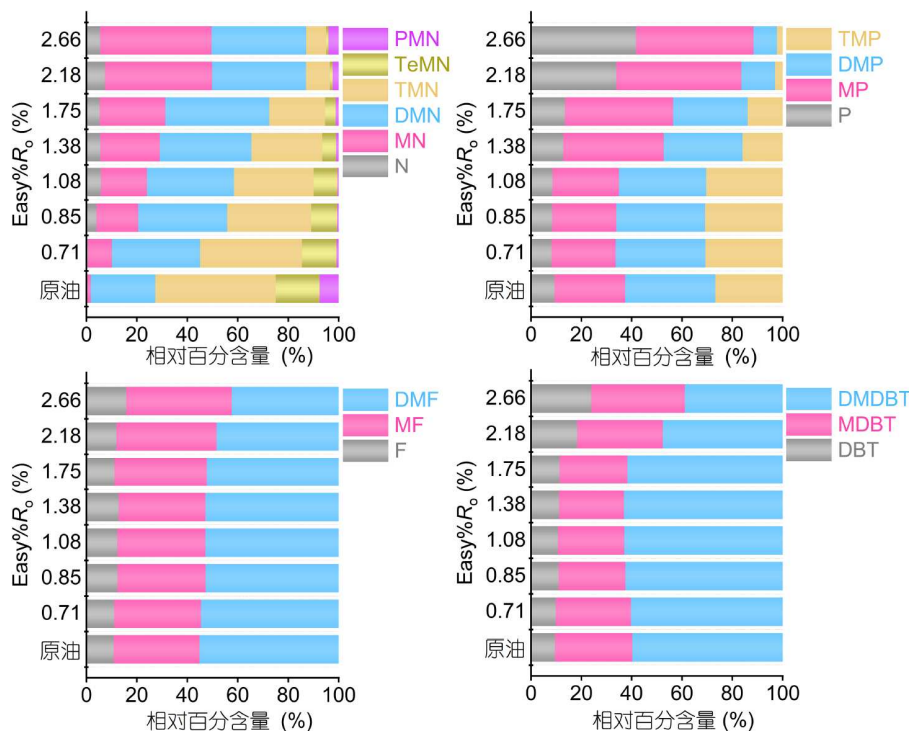


图6 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中萘、菲、芴及二苯并噻吩系列的相对丰度。N: 萘; MN: 甲基萘; DMN: 二甲基萘; TMN: 三甲基萘; TeMN: 四甲基萘; PMN: 五甲基萘; P: 菲; MP: 甲基菲; DMP: 二甲基菲; TMP: 三甲基菲; F: 芴; MF: 甲基芴; DMF: 二甲基芴; DBT: 二苯并噻吩; MDBT: 甲基二苯并噻吩; DMDBT: 二甲基二苯并噻吩

表明, DMP异构体的去甲基化反应通常发生在350 °C之后。

在热模拟过程中, 芴系列以烷基芴为主, 且各化合物相对丰度变化不大, 只有当温度超过400 °C (Easy% R_o =1.75%)时, 芴和甲基芴的相对丰度有所升高, 而二甲基芴的相对丰度则相对下降。芴系列化合物相对丰度变化趋势与其含量变化特征一致, 这与其较高的热稳定性有关, 只有温度很高时, 多甲基的化合物才开始发生去甲基化作用。二苯并噻吩系列化合物以烷基二苯并噻吩化合物为主, 且其相对丰度变化特征与芴系列化合物完全一致。

5 原油芳烃单体碳同位素热演化特征

玉北1井原油中的萘系列化合物的原始 $\delta^{13}C$ 值分布范围为-35.4‰—-30.6‰, 菲系列化合物的 $\delta^{13}C$ 值分布范围为-36.8‰—-32.0‰, 芴系列化合物的 $\delta^{13}C$ 值分布范围为-39.4‰—-30.0‰, 二苯并噻吩系列化合物的 $\delta^{13}C$ 值分布范围为-34.5‰—-30.1‰。整体来看, 萘系列化合物的 $\delta^{13}C$ 值比菲系列稍微偏大, 与前人研究结果一致(Maslen等, 2011)。

5.1 萘系列化合物单体碳同位素

在整个热模拟过程中, 无论是萘的含量还是其相对丰度均会发生明显变化, 但萘的 $\delta^{13}C$ 值却呈现出随着温

度升高基本不变的特点(图7A), 始终介于-34.3‰—-33.6‰之间(表1)。这与前人初步认识基本一致, 刘文汇等(1995)对不同成熟度有机质中芳核碳同位素组成研究发现, 其碳同位素组成变化较小。

甲基萘和二甲基萘化合物的原始碳同位素组成存在显著差异, 其中2-MN、1-MN、2,6-+2,7-DMN的原始 $\delta^{13}C$ 值较小, 介于-35.4‰—-34.7‰之间, 而1,3-+1,7-DMN及1,2-DMN的原始 $\delta^{13}C$ 值明显偏大, 介于-31.9‰—-30.6‰之间(图7A, 7B)。对于 $\delta^{13}C$ 值相近的芳烃单体而言, 它们可能具有相似的来源, 但也可能表明这些异构体没有特定的前体, 而是由于干酪根在温度、压力作用下非均一性裂解产生的烷烃经芳构化缩合形成的(蒋爱珠等, 2013)。而对于芳烃不同异构体之间的 $\delta^{13}C$ 值差异较大的现象, 很可能是由于它们来源于具有不同碳同位素组成的前体(Freeman等, 1994; Maslen等, 2011; 蒋爱珠等, 2013)。虽然甲基萘与二甲基萘化合物的碳同位素组成存在差异, 但它们的热演化规律基本一致。具体表现为: 在300–375 °C (Easy% R_o =0.71%–1.38%)范围内, 甲基萘和二甲基萘的碳同位素值不发生明显变化; 在400–425 °C (Easy% R_o =1.75%–2.18%)范围内, 它们的 $\delta^{13}C$ 值均开始明显变大; 当温度超过425 °C (Easy% R_o =2.18%)后, 二者的碳同位素值迅速变大。热模拟实验结果表明, 当模拟温度在400–425 °C (Easy% R_o =1.75%–2.18%)范围内, 三甲基萘和四甲基萘等多甲

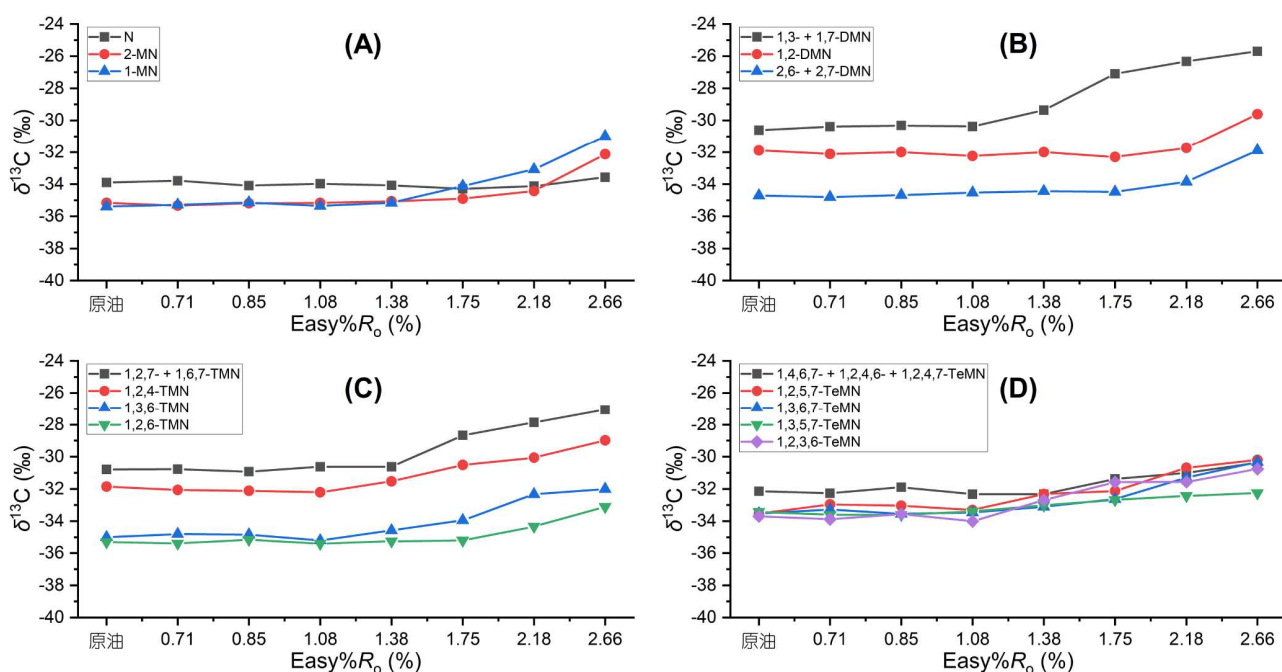


图7 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中萘系列单体碳同位素值。(A) 萘和甲基萘; (B) 二甲基萘; (C) 三甲基萘; (D) 四甲基萘。N: 萘; MN: 甲基萘; DMN: 二甲基萘; TMN: 三甲基萘; TeMN: 四甲基萘

表1 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中未取代芳烃单体碳同位素值^{a)}

化合物名称	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$							
	原始原油	Easy% R_o (%)						
		0.71	0.85	1.08	1.38	1.75	2.18	2.66
N	-33.9	-33.8	-34.1	-34	-34.1	-34.3	-34.1	-33.6
P	-34.5	-34.3	-34.7	-34.5	-34.9	-34.4	-34.5	-34.4
F	-32.4	-32.5	-32.4	-32.5	-32.3	-32.5	-32.2	-32.7
DBT	-34.1	-34.2	-34.2	-34.3	-34.3	-34.4	-34.2	-35.5

a) N: 萘; P: 菲; F: 苜; DBT: 二苯并噻吩

基萘开始发生去甲基化作用, 转化生成甲基萘和二甲基萘。由于多取代基萘的碳同位素组成相对较重, 其去甲基化所生成的甲基萘和二甲基萘也相应继承了较重的碳同位素特征, 因此, 该转化过程很可能是导致该温度阶段甲基萘和二甲基萘的碳同位素组成开始明显变重的主要原因。当温度超过425 °C (Easy% R_o =2.18%)时, 甲基萘和二甲基萘也开始发生去甲基化反应。由于碳同位素组成较轻的¹²C甲基部分C-C键的活化能较低, 同位素组成较轻的甲基基团会更容易发生断键作用, 导致残留的甲基萘和二甲基萘中相对富集¹³C, 使其碳同位素组成迅速变重。Chen等(2016)也指出取代芳烃去甲基化过程可能是导致烷基芳烃化合物发生碳同位素分馏的主要原因。

尽管甲基萘与二甲基萘化合物的碳同位素组成随温度变化的整体趋势基本一致, 但在热模拟过程中不同化合物碳同位素的分馏速率存在差异。在甲基萘化合物中, 1-MN的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变大的速率明显快于2-MN, 前者从-35.1‰变大为-31.0‰, 后者的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从-35.2‰变大为-32.1‰。二甲基萘化合物中, 1,3-+1,7-DMN的碳同位素分馏更明显, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值由-29.4‰变至-25.7‰, 分馏幅度达3.7‰, 而2,6-+2,7-DMN分馏值仅为2.8‰。在整个热模拟过程中, 甲基萘与二甲基萘的碳同位素分馏程度的差异, 主要与其热稳定性有关。碳同位素分馏明显的化合物均为热稳定性相对较差的 α 或 $\alpha\beta$ 构型, 而分馏较小的则为热稳定性更高的 β 或 $\beta\beta$ 构型。

三甲基萘化合物中, 1,2,6-和1,3,6-TMN的原始碳同位素组成相近, 介于-35.3‰—-35.0‰之间(图7C)。前人通过加热实验验证了1,2,5-TMN通过甲基迁移异构化反应(即1,2-甲基转移)生成1,2,6-TMN, 并进一步异构化为更稳定的1,3,6-TMN(Strachan等, 1988)。尽管1,2,5-TMN的来源存在争议(Püttmann和Villar, 1987; Murray等, 1998; Armstroff等, 2006), 但1,2,6-TMN和1,3,6-TMN均由1,2,5-TMN通过甲基迁移异构化反应形成, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值一致表明甲基迁移异构化(即1,2-甲基转移)过程不

发生明显的碳同位素分馏。相对而言, 1,2,7-+1,6,7-TMN和1,2,4-TMN的原始碳同位素组成明显偏重, $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-31.9‰—-30.8‰之间, 它们与1,2,6-和1,3,6-TMN的来源可能存在明显不同。四甲基萘的原始碳同位素组成基本一致, 介于-34.2‰—-32.1‰之间(图7D), 对应于三甲基萘的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围内, 可能表明其形成过程中存在多种有机质来源的混合。从整体上来看, 热模拟过程中三甲基萘与四甲基萘的碳同位素组成变化特征一致。当温度低于350 °C (Easy% R_o =1.08%)时, 三甲基萘与四甲基萘的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均无明显变化; 当温度超过375 °C (Easy% R_o =1.38%)时, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始持续变大。其碳同位素的分馏机理应与甲基萘和二甲基萘相似, 主要受到多取代芳烃去甲基化生成较重的三甲基萘和四甲基萘化合物(375—400 °C, Easy% R_o =1.38%—1.75%), 以及三甲基萘和四甲基萘本身进一步去甲基化过程的影响(>400 °C, Easy% R_o >1.75%)。

5.2 菲系列化合物单体碳同位素

在热模拟过程中 (Easy% R_o =0.71%—2.66%), 菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本不发生变化(表1), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-34.9‰—-34.3‰之间(图8A)。Radke等(1998)通过对不同有机质来源样品的菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究发现, 在平均镜质组反射率(R_r)0.5%—0.9%条件下, 菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不受成熟度变化的影响, 而主要受有机质类型的控制。此外, Chen等(2016)少量的数据也初步表明热成熟度对未取代芳烃的碳同位素组成影响不大。

玉北1井原油中甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围较宽, 其中9-MP的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大, 为-32.3‰; 2-MP的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值最小, 为-36.8‰; 1-MP与P的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近, 为-34.9‰(图8A)。前人研究发现, 1-MP和9-MP化合物在沉积有机质中的组成主要受来源的影响(Isaksen, 1991; Heppenheimer等, 1992; Budzinski等, 1995)。相比之下, 2-MP和3-MP异构体在高成熟度原油中含量较高(Radke等, 1986)。此外, Simoneit等(1986)指出, 具有

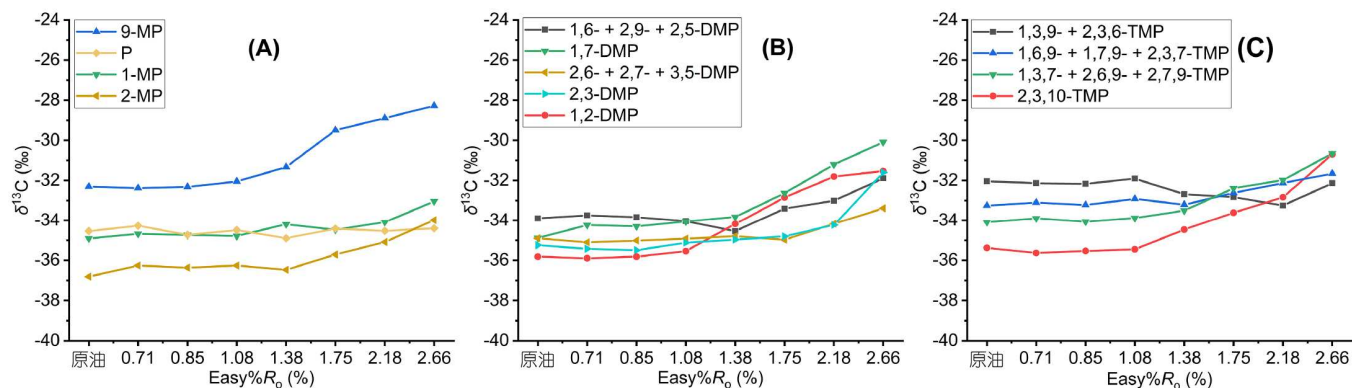


图8 玉北1井原油及不同热演化程度热解产物中菲系列单体碳同位素值。(A) 菲和甲基菲；(B) 二甲基菲；(C) 三甲基菲。P：菲；MP：甲基菲；DMP：二甲基菲；TMP：三甲基菲

松香烷和海松烷骨架的二萜也可能是某些烷基菲的前体。因此，来源不同可能是造成甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在显著差异的主要原因。

当温度低于 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{Easy}\%R_0=1.08\%$)时，甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较小，未发生显著的碳同位素分馏，这与Radke等(1998)研究的温度范围及温度对芳烃同位素组成无显著影响结果一致。当温度超过 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{Easy}\%R_0=1.38\%$)时，甲基菲化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始变大，此时对应的阶段刚好为多甲基菲开始去甲基化的阶段，因而多甲基菲去甲基化生成甲基菲的过程以及此后甲基菲去甲基化可能是导致甲基菲碳同位素组成变重的主要原因。多甲基菲在裂解过程中优先释放富含 ^{12}C 的基团，而甲基菲自身进一步裂解则导致 ^{13}C 的相对富集，二者共同作用促使甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变大。Szczerba和Rospondek(2010)通过量子化学计算和分子模拟的方法研究了烷基菲的反应机理，认为在地质条件下，烷基菲不同异构体的形成和转化通过甲基迁移作用(异构化)、去甲基化作用及甲基化作用三种方式完成，其中以前二者作用为主。而甲基迁移作用并不会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生变化，因而导致烷基菲发生显著碳同位素分馏的只能是去甲基化作用。对比而言，热模拟过程中不同构型的甲基菲化合物的碳同位素分馏效应存在一定差异，其中9-MP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著变大，分馏值为 3.8‰ ；2-MP分馏值仅为 2.3‰ 。这可能归因于甲基菲异构体热力学稳定性不同。2-MP相对9-MP热稳定性更高，因而9-MP可能更容易发生去甲基化作用，从而导致其热演化过程中碳同位素分馏明显(Radke等, 1982b; Garrigues等, 1990)。

玉北1井原油中二甲菲原始碳同位素组成相近， $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -35.8‰ — -33.9‰ 之间(图8B)；三甲基菲原始的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围较宽，介于 -35.4‰ — -32.0‰ 之间(图

8C)。在热模拟过程中，二甲基菲和三甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势基本一致(除了1,3,9-+2,3,6-TMP外)。具体而言，当温度低于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{Easy}\%R_0=1.08\%$)时，模拟产物中二甲基菲和三甲基菲系列化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较小。当温度超过 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{Easy}\%R_0=1.38\%$)后，二甲基菲和三甲基菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐变大，这主要与它们的去甲基化作用有关。在热模拟过程中，1,2-DMP和1,7-DMP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化最为显著，这可能表明与其他烷基菲相比，1,2-DMP和1,7-DMP的热力学稳定性较差，因而在热模拟过程中去甲基化作用最为明显。

5.3 芴系列化合物单体碳同位素

玉北1井原油中的芴系列化合物的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围较广，介于 -39.4‰ — -30.0‰ (图9A)。具体而言，1-MF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大(-30.0‰)，1,3-DMF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最小(-39.4‰)；芴、3-+2-MF、4-MF和1,7-DMF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近，介于 -34.1‰ — -32.4‰ (图9A)。这种碳同位素的分布特征可能表明，芴系列化合物来源于不同的前体物质。前人通过模拟实验研究发现，联苯系列化合物可以通过环化反应转化为芴及其烷基化衍生物(Alexander等, 1988; Asif等, 2010)。然而，在热模拟过程中，联苯系列化合物的浓度相对芴系列较低，且随着热成熟度的增加，联苯系列化合物浓度的变化与芴系列化合物浓度的变化之间并未表现出明显的相关性。此外，1,3-DMF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比芴和菲系列化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小，表明联苯、芴和菲系列化合物并非大量生成烷基芴的主要前体物质。芴系列化合物的形成并不依赖于具有相同碳骨架的生物前身物质。在硫的作用下，普通链状化合物能够大量转化为芴系列化合物，萘烯类化合物也可通过热解过程转化成芴系列(夏燕青等, 1999)，并且饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小

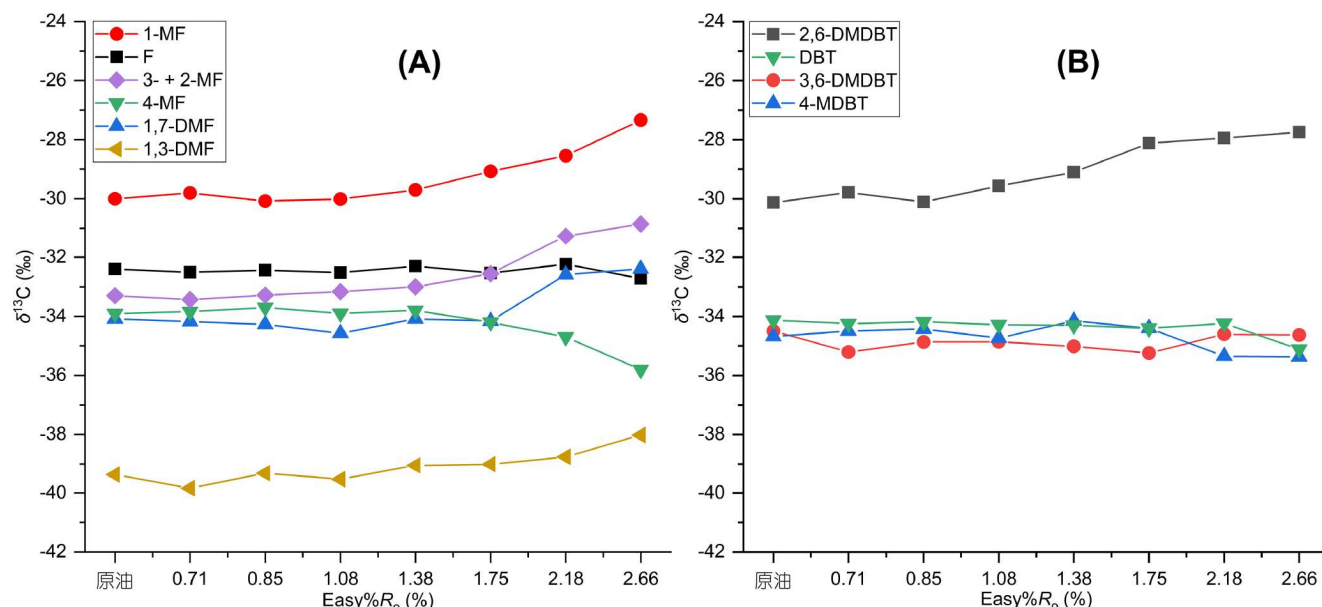


图9 玉北1井原油及不同温度热解产物中芴和二苯并噻吩系列单体碳同位素值。(A) 芴和烷基芴；(B) 二苯并噻吩和烷基二苯并噻吩。F：芴；MF：甲基芴；DMF：二甲基芴；DBT：二苯并噻吩；MDBT：甲基二苯并噻吩；DMDBT：二甲基二苯并噻吩

于芳烃化合物，这表明芴系列中 $\delta^{13}\text{C}$ 值较小的1,3-DMF的前体物质可能主要来源于烷烃类化合物。

1-MF、3-+2-MF和二甲基芴的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势基本一致，均表现出随温度升高 $\delta^{13}\text{C}$ 值变大(图9A)。这一现象可能反映了烷基芴的热稳定性差，受热成熟度的影响明显。随着热成熟度的升高，烷基芴经历去甲基化反应，导致其 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐变大。然而，在一些温度范围内也观察到4-MF的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变小的现象，这可能与多取代基烷基芴(如1,3-DMF)在去甲基化过程中生成4-MF有关，进而导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值变小。

5.4 二苯并噻吩系列化合物单体碳同位素

二苯并噻吩系列化合物中，2,6-DMDBT的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大，为-30.1‰，而DBT、4-MDBT和3,6-DMDBT的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较为接近，介于-34.7‰—-34.1‰(图9B)。总体来看，二苯并噻吩系列化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与芴系列的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布相近，表明二苯并噻吩系列化合物的来源可能与芴系列化合物一致，或者二苯并噻吩系列化合物有可能来源于芴系列化合物。夏燕青等(1999)提出，在高硫环境下，硫原子能够与芴系列化合物的碳骨架结合，形成含硫的芳香族化合物。同时，李素梅等(2001)则认为，原油和烃源岩中吡咯类、二苯并噻吩和二苯并呋喃系列及芴系列的丰度之间存在较好的线性或多项式关系，这可能表明它们的成因机制存在相似性。

在热模拟过程中，DBT、4-MDBT及3,6-DMDBT的

$\delta^{13}\text{C}$ 值基本不发生变化(图9B)。这可能与含硫芳烃类化合物在热解过程结构较为稳定、不易发生裂解反应有关。Dartiguelongue等(2006)在对封闭体系中DBT热解行为的研究中也发现，DBT表现出较高的热稳定性。且已有研究表明，4-MDBT是甲基二苯并噻吩异构体中热力学最稳定的异构体(Richard, 2001; Yang等, 2019)。在整个热解过程中，2,6-DMDBT的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在温度超过350℃($\text{Easy}\%R_0=1.08$)后显著变大，这主要与其发生去甲基化反应有关。

6 玉北1井芳烃单体碳同位素组成的差异性

总体上来看，玉北1井原油中萘、菲、芴及二苯并噻吩系列化合物单体碳同位素分馏明显，各系列化合物的碳同位素组成均可分为重、中、轻三组(表2)。萘系列化合物中1,3-+1,7-DMN、1,2-DMN、1,2,4-TMN、1,2,7-+1,6,7-TMN和1,4,6,7-+1,2,4,6-+1,2,4,7-TeMN的碳同位素组成最重， $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-32.5‰—-30.6‰之间(表2)；2-MN、1-MN、2,6-+2,7-DMN、1,2,6-TMN和1,3,6-TMN的碳同位素组成最轻， $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-35.4‰—-34.7‰之间(表2)；其他多取代基萘系列化合物同位素组成介于上述化合物之间，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-34.5‰—-32.5‰之间(表2)。菲系列化合物中9-MP和1,3,9-+2,3,6-TMP碳同位素组成最重， $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-32.5‰—-32‰之间(表2)；2-MP、1-MP、2,6-+2,7-+3,5-DMP、1,7-DMP、2,3-DMP、1,2-DMP和2,3,10-TMP的碳同位素组成最轻， $\delta^{13}\text{C}$ 值介于

表2 玉北1井原油中芳烃单体化合物碳同位素组成分类^{a)}

碳同位素组成分类	$\delta^{13}\text{C}$ 范围(‰)	芳烃单体化合物
轻	$<-34.5\text{‰}$	2-MN; 1-MN; 2,6-+2,7-DMN; 1,3,6-TMN; 1,2,6-TMN; 2-MP; 1-MP; 2,6-+2,7-+3,5-DMP; 1,7-DMP; 2,3-DMP; 1,2-DMP; 2,3,10-TMP; 1,3-DMF; 4-MDBT
中	$-34.5\text{‰}-32.5\text{‰}$	N; 1,3,5,7-TeMN; 1,3,6,7-TeMN; 1,2,5,7-TeMN; 1,2,3,6-TeMN; P; 1,6-+2,9-+2,5-DMP; 1,3,7-+2,6,9-+2,7,9-TMP; 1,6,9-+1,7,9-+2,3,7-TMP; 3-+2-MF; 4-MF; 1,7-DMF; DBT; 3,6-DMDBT
重	$>-32.5\text{‰}$	1,3-+1,7-DMN; 1,2-DMN; 1,2,7-+1,6,7-TMN; 1,2,4-TMN; 1,4,6,7-+1,2,4,6-+1,2,4,7-TeMN; 9-MP; 1,3,9-+2,3,6-TMP; F1; 1-MF; 2,6-DMDBT

a) N: 萘; MN: 甲基萘; DMN: 二甲基萘; TMN: 三甲基萘; TeMN: 四甲基萘; P: 菲; MP: 甲基菲; DMP: 二甲基菲; TMP: 三甲基菲; F: 苈; MF: 甲基苈; DMF: 二甲基苈; DBT: 二苯并噻吩; MDBT: 甲基二苯并噻吩; DMDBT: 二甲基二苯并噻吩

-36.8‰—34.5‰之间；其他菲系列化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-34.5‰—32.5‰之间(表2)。虽然苈和二苯并噻吩系列化合物的碳同位素组成与萘、菲系列存在差异，但同样可依据其碳同位素组成将这些化合物划分为轻、中、重三组。

对于 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近的芳烃单体而言，它们可能具有相似的来源，但也可能表明这些异构体没有特定的前体，而是由于干酪根在温度、压力作用下非均一性裂解产生的烷烃经芳构化缩合形成的(蒋爱珠等, 2013)。而对于芳烃不同异构体之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围较大，这可能是由于它们来源于具有不同碳同位素组成的前体(Freeman等, 1994; Maslen等, 2011; 蒋爱珠等, 2013)。如Konan等(2022, 2023)的研究结果表明，烷基萘和烷基菲的稳定碳同位素组成主要与有机质的来源有关，而Le Métayer等(2014)研究发现西澳大利亚盆地原油中1,6-DMN和1,2,5-TMN异构体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在显著差异，并认为陆源与海源有机质的混合是造成这种差异的主要因素。玉北1井原油各系列芳烃化合物中轻、重单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差值>2.5‰以上，很可能表示它们来源于不同的前体或生源。

玉北1井位于塔里木盆地麦盖提斜坡上，其原油常规分子地球化学组成特征与塔河及塔北原油高度一致，指示其烃源为下寒武统玉尔吐斯组黑色页岩(孙永革等, 2021)。显然，玉北1井原油芳烃化合物单体碳同位素组成的差异性，并不能简单归因于海相、陆相生源的不同。研究表明，塔里木盆地寒武系玉尔吐斯组烃源岩碳同位素组成呈现两个显著特征：首先是存在明显的同位素倒转现象(杨福林等, 2016; 朱心健等, 2017; 杨海军等, 2020)，即干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值普遍较其抽提物小约2‰—4‰($\delta^{13}\text{C}$ 干酪根主要为-31.5‰—-31.0‰， $\delta^{13}\text{C}$ 抽提物主要为-30.3‰—-28.9‰; 杨海军等, 2020); 其次，干酪根的碳同位素组成呈现显著的区域分异，表现为“西轻东重”的分布格局：西部柯坪地区干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最小(-35.0‰—-34.0‰; 马安来等, 2020)，塔北隆起居中

(-31.5‰—-31.0‰; 杨海军等, 2020)，而东部塔东地区最大(-29.5‰—-25.2‰; 张水昌等, 2004)。近年来，众多学者围绕塔里木盆地玉尔吐斯组烃源岩碳同位素组成所呈现的上述两大科学问题，开展了大量深入且细致的研究工作。刘文汇等(2017)、王清华等(2024)通过有机地球化学分析，提出玉尔吐斯组存在碳同位素组成差异显著的两类母质来源，这极有可能是导致玉尔吐斯组烃源岩碳同位素倒转和区域分异的关键因素。刘文汇等(2017)认为玉尔吐斯组烃源岩的母质主要由碳同位素组成较轻的底栖藻和碳同位素组成较重的浮游藻组成，其中生烃母质主要为碳同位素较重的浮游藻，因而造成了玉尔吐斯组碳同位素的倒转现象。此外，塔里木盆地不同地区沉积相带存在差异，导致不同地区玉尔吐斯组烃源岩中两类藻类的贡献比例不同，因而玉尔吐斯组烃源岩干酪根碳同位素组成存在显著的地区差异。

综合现有成果，玉北1井原油中不同芳烃化合物单体碳同位素组成具有明显的差异性，这种差异性可能与它们来源有关，但具体原因仍有待深入研究，尤其是其与烃源中两类不同碳同位素组成藻类来源之间的相关性，值得进一步探讨。

7 结论

本研究选取塔里木盆地典型海相原油为研究对象，通过封闭体系黄金管无水热模拟实验，结合芳烃单体碳同位素分析技术，系统揭示了原油中多环芳烃组分及其单体碳同位素在热演化过程中的变化规律和意义，主要获得以下4点结论：

(1) 热模拟结果显示，在低温阶段(<350 ℃，Easy% R_o <1.08%)，芳烃的丰度和相对组成基本不变；随着温度升高，由于饱和烃的芳构化及沥青质的裂解作用，导致原油中芳烃化合物的丰度开始增加。当温度超过400 ℃(Easy% R_o =1.75%)时，多烷基取代芳烃因热稳定性较低而丰度优先下降，而低取代烷基芳烃的丰度则在

较高温度下才开始降低。芳烃相对组成的变化规律主要与芳烃化合物的热稳定性相关。

(2) 萘、菲、芴、二苯并噻吩等母体化合物及部分烷基二苯并噻吩化合物的单体碳同位素值或组成在热演化过程基本不变,这可能与其在热解过程结构较为稳定、不易发生裂解反应有关。其他烷基类芳烃化合物的碳同位素值在低温阶段基本不变,但随温度的进一步升高,去甲基化作用会导致其碳同位素值逐渐变大。

(3) 玉北1井原油中萘、菲、芴及二苯并噻吩系列化合物单体碳同位素组成均可分为重、中、轻三组。不同芳烃化合物的碳同位素组成的差异显著可能与其来源有关,但具体原因仍有待深入研究,尤其是其与烃源中两类不同碳同位素组成藻类来源之间的相关性,值得进一步探讨。

(4) 不同前体或生源的芳烃化合物单体碳同位素组成存在明显差异,特别是部分芳烃单体碳同位素组成在热演化过程中保持稳定,不受热蚀变作用影响,这些特性使其有望成为超深层油-源判识的关键指标,为揭示高-过成熟油气藏的母质来源和成藏过程提供了新的研究手段。此外,不同芳烃异构体碳同位素组成差异可有效区分母质类型。基于此,可通过构建相关的参数,定量评价原油中不同生源的相对贡献,为复杂油气系统的油源对比和成藏史研究提供科学依据。

参考文献

崔景伟,王铁冠,胡健,等. 2013. 塔里木盆地和田河气田轻质油成熟度判定及其油源意义. *石油与天然气地质*, 34: 27-36

何登发,贾承造,赵文智,等. 2023. 中国超深层油气勘探领域研究进展与关键问题. *石油勘探与开发*, 50: 1162-1172

贾承造. 2023. 含油气盆地深层——超深层油气勘探开发的科学技术问题. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 47: 1-12

蒋爱珠,谢柳娟,张永东,等. 2013. 烷基萘分子稳定碳同位素组成演变的热模拟实验及其意义. *地球化学*, 42: 509-522

李峰,朱光有,吕修祥,等. 2021. 塔里木盆地古生界海相油气来源争议与寒武系主力烃源岩的确定. *石油学报*, 42: 1417-1436

李素梅,庞雄奇,金之钧,等. 2001. 沉积物中NSO杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义. *地球化学*, 30: 347-352

梁狄刚,陈建平. 2005. 中国南方高、过成熟区海相油源对比问题. *石油勘探与开发*, 32: 8-14

刘文汇,于心科,张柏生. 1995. 沉积有机质芳核与侧链碳同位素组成分布特征. *科学通报*, 40: 145-147

刘文汇,腾格尔,王晓锋,等. 2017. 中国海相碳酸盐岩层系有机质生烃理论新解. *石油勘探与开发*, 44: 155-164

罗斌杰,李新宇. 1993. 原油中芳烃化合物特征. *地球化学*, 22: 127-135

马安来,李慧莉,李杰豪,等. 2020. 塔里木盆地柯坪露头剖面上奥陶统烃源岩地球化学特征与海相油源对比. *天然气地球科学*, 31: 47-60

马永生,蔡勋育,云露,等. 2022. 塔里木盆地顺北超深层碳酸盐岩油气田勘探开发实践与理论技术进展. *石油勘探与开发*, 49: 1-17

孙永革,路清华,何毓新,等. 2021. 塔里木盆地玉北1井原油成因再认识及其意义. *石油实验地质*, 43: 810-817

王清华,杨海军,蔡振忠,等. 2024. 塔里木盆地麦盖提斜坡罗探1井奥陶系断控岩溶新类型油气藏勘探突破及意义. *中国石油勘探*, 29: 1-15

夏燕青,孟仟祥,王红勇,等. 1999. 芴系列化合物的成因. *沉积学报*, 17: 158-161

熊永强,耿安松,廖玉宏,等. 2004. 原油中烷基萘和烷基菲的碳同位素组成研究. *新疆石油地质*, 25: 355-357

杨福林,王铁冠,李美俊. 2016. 塔里木盆地寒武系烃源岩地球化学特征. *天然气地球科学*, 27: 861-872

杨海军,于双,张海祖,等. 2020. 塔里木盆地轮探1井下寒武统烃源岩地球化学特征及深层油气勘探意义. *地球化学*, 49: 666-682

张敏,陈祖林,程熊,等. 2013. 不同沉积环境烃源岩芳烃馏分单体碳同位素分布特征及其意义. *石油天然气学报*, 35: 13-17

张敏,赵红静,洪艳春,等. 2014. 塔里木盆地海相烃源岩与原油芳烃单体碳同位素分布特征及其意义. *中国科学: 地球科学*, 44: 1723-1730

张水昌,王招明,王飞宇,等. 2004. 塔里木盆地塔东2油藏形成历史——原油稳定性与裂解作用实例研究. *石油勘探与开发*, 31: 25-31

赵文智,汪泽成,黄福喜,等. 2023. 中国陆上叠合盆地超深层油气成藏条件与勘探地位. *石油学报*, 44: 2020-2032

朱心健,陈践发,伍建军,等. 2017. 塔里木盆地台盆区古生界原油碳同位素组成及油源探讨. *石油勘探与开发*, 44: 997-1004

Alexander R, Fisher S J, Kagi R I. 1988. 2,3-Dimethylbiphenyl: Kinetics of its cyclisation reaction and effects of maturation upon its relative concentration in sediments. *Org Geochem*, 13: 833-837

Armstrong A, Wilkes H, Schwarzbauer J, et al. 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 240: 253-274

Asif M, Alexander R, Fazeelat T, et al. 2010. Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reactions. *Org Geochem*, 41: 522-530

Behar F, Lorant F, Mazeas L. 2008. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking. *Org Geochem*, 39: 764-782

Budzinski H, Garrigues P, Connan J, et al. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 2043-2056

Chen Y X, Tian C T, Li K N, et al. 2016. Influence of thermal maturity on carbon isotopic composition of individual aromatic hydrocarbons during anhydrous closed-system pyrolysis. *Fuel*, 186: 466-475

Dartiguelongue C, Behar F, Budzinski H, et al. 2006. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Org Geochem*, 37: 98-116

Ellis L, Singh R K, Alexander R, et al. 1996. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: A new class of biomarker. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4747-4763

Emsbo-Mattingly S D, Litman E. 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon homolog and isomer fingerprinting. In: Stout S A, Wang Z D, eds. *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. 255-312

Pu F, Philip R P, Zhenxi L, et al. 1990. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. *Org Geochem*, 16: 427-435

Freeman K H, Boreham C J, Summons R E, et al. 1994. The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. *Org Geochem*, 21: 1037-1049

Garrigues P, Oudin J L, Parlanti E, et al. 1990. Alkylated phenanthrene distribution in artificially matured kerogens from Kimmeridge clay and the Brent Formation (North Sea). *Org Geochem*, 16: 167-173

Geng A S, Liao Z W. 2002. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. *Appl Geochem*, 17: 1529-1541

Heppenheimer H, Steffens K, Püttman W, et al. 1992. Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany. *Org Geochem*, 18: 273-287

- Huang H P, Zhang S C, Su J. 2015. Pyrolytically derived polycyclic aromatic hydrocarbons in marine oils from the Tarim Basin, NW China. *Energy Fuels*, 29: 5578–5586
- Huang H, Zhang S, Su J. 2016. Palaeozoic oil-source correlation in the Tarim Basin, NW China: A review. *Org Geochem*, 94: 32–46
- Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 3581–3598
- Isaksen G H. 1991. Molecular indicators of lacustrine freshwater depositional environments. In: Manning D, ed. *Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. Manchester: Manchester University Press. 361–364
- Konan N G F D S, Li M, Shi S, et al. 2022. Stable carbon isotopic composition of selected alkylnaphthalenes and alkylphenanthrenes from the Tarim oilfields, NW China. *Energies*, 15: 7145
- Konan N G F D S, Li M, Shi S, et al. 2023. Distribution and isotopic compositions of phenanthrene and methylphenanthrenes in crude oils: Implications for source input delineation and grouping oil families. *Appl Geochem*, 158: 105795
- Le Métayer P, Grice K, Chow C N, et al. 2014. The effect of origin and genetic processes of low molecular weight aromatic hydrocarbons in petroleum on their stable carbon isotopic compositions. *Org Geochem*, 72: 23–33
- Li Z X, Huang H P, He C, et al. 2019. Maturation impact on polyaromatic hydrocarbons and organosulfur compounds in the Carboniferous Keluke Formation from Qaidam Basin, NW China. *Energy Fuels*, 33: 4115–4129
- Maslen E, Grice K, Métayer P L, et al. 2011. Stable carbon isotopic compositions of individual aromatic hydrocarbons as source and age indicators in oils from western Australian basins. *Org Geochem*, 42: 387–398
- Murray A P, Edwards D, Hope J M, et al. 1998. Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Org Geochem*, 29: 1199–1214
- Püttmann W, Villar H. 1987. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 3023–3029
- Radke M, Welte D H. 1983. The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjoroy M, ed. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Hoboken: John Wiley and Sons Limited. 504–512
- Radke M, Welte D H, Willsch H. 1982a. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 46: 1–10
- Radke M, Willsch H, Leythaeuser D, et al. 1982b. Aromatic components of coal: Relation of distribution pattern to rank. *Geochim Cosmochim Acta*, 46: 1831–1848
- Radke M, Welte D H, Willsch H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Org Geochem*, 10: 51–63
- Radke M, Hilkert A, Rullkötter J. 1998. Molecular stable carbon isotope compositions of alkylphenanthrenes in coals and marine shales related to source and maturity. *Org Geochem*, 28: 785–795
- Richard L. 2001. Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 3827–3877
- Simoneit B R T, Grimalt J O, Wang T G, et al. 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Org Geochem*, 10: 877–889
- Sinninghe Damsté J S, Eglinton T I, De Leeuw J W, et al. 1989. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltene and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 873–889
- Sivan P, Datta G C, Singh R R. 2008. Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India. *Org Geochem*, 39: 1620–1630
- Song D J, Hong Y F, Zhang J Y, et al. 2025. Effects of differential hydrocarbon expulsion on the characteristics of saturated and aromatic compounds during hydrous pyrolysis of organic-rich shale. *J Anal Appl Pyrolysis*, 190: 107138
- Strachan M G, Alexander R, Kagi R I. 1988. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. *Geochim Cosmochim Acta*, 52: 1255–1264
- Sweeney J J, Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bull*, 74: 1559–1570
- Szczerba M, Rospondek M J. 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Org Geochem*, 41: 1297–1311
- van Aarssen B G K, Bastow T P, Alexander R, et al. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: Indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Org Geochem*, 30: 1213–1227
- Wang Q R, Huang H P, He C, et al. 2022. Methylation and demethylation of naphthalene homologs in highly thermal mature sediments. *Org Geochem*, 163: 104343
- Wu J, Fang P, Wang X C, et al. 2020. The potential occurrence modes of hydrocarbons in asphaltene matrix and its geochemical implications. *Fuel*, 278: 118233
- Yang S B, Li M J, Liu X Q, et al. 2019. Thermodynamic stability of methyl dibenzothiophenes in sedimentary rock extracts: Based on molecular simulation and geochemical data. *Org Geochem*, 129: 24–41
- Zheng X W, Schwark L, Stockhausen M, et al. 2023. Effects of synthetic maturation on phenanthrenes and dibenzothiophenes over a maturity range of 0.6 to 4.7% EASY% R_o . *Mar Pet Geol*, 153: 106285

(责任编辑: 刘全有)